



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE.

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *ÉNERGIES RENOUVELABLES*

Par :

Mr BELAOUI Meymoun

Sur le thème

Étude des Propriétés Optiques et Electriques de couches d'Oxydes Conducteurs Transparents (TCO) en vue d'Applications Spécifiques dans les Domaines Énergétique, Stockage, Biomédical et Environnemental.

Soutenue publiquement le 9 mars 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme Nassera GHELLAI	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mr Nasr-eddine CHABANE SARI	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr Noureddine GABOUZE	Directeur de Recherche	CRTSE Alger	Co-Directeur de thèse
Mr Tewfik BAGHDADLI	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr Nassim BABA AHMED	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr Mohammed Réda RAMDANI	Maître de Recherche A	CRAPC Tipaza	Examineur

*Unité de Recherche Matériau et Énergies Renouvelables (URMR)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

*A mes très chers Parents.
À tous ceux que j'aime et apprécie ...
À tous ceux qui comptent vraiment pour moi ...*

Remerciements

Je voudrais tout d'abord exprimer mes sincères remerciements à la personne qui a cru en mes capacités en me faisant l'honneur d'être mon directeur de thèse, **monsieur Nasr-Eddine CHABANE SARI**, professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Toute ma gratitude a lui pour sa confiance, ses conseils ainsi que sa patience qui ont constitué une véritable source de motivation et ont grandement contribué au bon déroulement de mes travaux de recherche.

Mes sincères remerciement vont aussi à **monsieur Noureddine GABOUZE**, directeur de recherche au sein du CRTSE – Alger, pour m'avoir permis de travailler dans un domaine de recherche aussi bien passionnant qu'enrichissant. En acceptant d'être mon co-directeur de thèse et en me transmettant ses précieuses connaissances scientifiques, monsieur GABOUZE par sa rigueur scientifique, sa méthodologie d'enseignement, sa clairvoyance et son professionnalisme a joué un rôle déterminant dans mon développement au sein de l'univers de la recherche scientifique. Sa présence directrice malgré ses nombreuses autres responsabilités et son soutien indéfectible m'ont permis d'achever ma thèse dans les meilleures conditions qui puissent être.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres du jury : **madame Nassera GHELLAI**, professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour son aide précieuse et sans réserve à mon égard, et qui me fait l'honneur d'accepter de présider le jury. **monsieur Tewfik BAGHDADLI**, Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen, m'a fait l'honneur d'accepter aimablement d'examiner cette thèse, **monsieur Nassim BABA AHMED**, Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen,

avec qui j'ai régulièrement eu l'occasion d'échanger concernant mon avancement côté thèse, et **monsieur Réda RAMEDANI**, maître de recherche A au sein du CRAPC – Tipaza, pour avoir tous deux répondu favorablement en acceptant d'examiner mon travail.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du CRTSE qui m'ont mis dans les meilleures conditions tout au long de la durée du stage effectué chez eux, notamment **mesdames Malika BEROUAKEN et Chafia YADDADEN**, deux compétences de la recherche scientifique qui m'ont accompagné durant mes manipulations au sein du laboratoire afin de me montrer le bon chemin à emprunter. Leurs conseils et leur persévérance m'ont aidé à atteindre mon objectif final.

J'adresse un merci tout particulier à tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien cette recherche de près ou de loin, et notamment, **monsieur Sofiane Amara** professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, **monsieur Sid Ahmed REBIAHI** professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, **monsieur Zakaria Bouzid** Maître de conférences A à Université benyoucef benkhedda d'Alger - 1, et tous mes amis qui m'ont apporté leur soutien au-delà de cette thèse.

Un remerciement aux enseignants, docteurs et professeurs qui ont marqué notre parcours, pour nous avoir transmis leur savoir, leur passion et leur expérience et qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et nous ont fait évoluer tout au long de ces années d'études.

Je conclurai en remerciant **Mes chers Parents** et chaque membre de **ma famille** ainsi que mon très cher ami **monsieur Lyess Khedim** qui ont été présents à mes côtés lors de ce travail de recherche pour la confiance, les encouragements et le soutien inconditionnel que j'ai reçu de leur part.

Tlemcen, le 9 mars 2024.

Table des matières

Table des matières	iv
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	x
Notations	xi
Préface	1
1 OXYDES CONDUCTEURS TRANSPARENTS GÉNÉRALITES ET ÉTAT DE L'ART	8
Introduction	10
1.1 Historique	11
1.2 Propriétés des TCO	12
1.2.1 Propriétés Électriques	13
1.2.2 Propriétés optiques	19
1.3 Applications des TCO	21
1.3.1 Capteurs	21
1.3.2 Transistor à couche mince transparente	22
1.3.3 Les Biocapteurs	22
1.3.4 Blindage électromagnétique	23
1.3.5 Revêtements – couches protectrices ou intelligentes .	23
1.3.6 Systèmes optoélectroniques	24
1.3.7 Cellules solaires	24
1.3.8 Stockages d'Énergie	25
1.3.9 Autres applications	26
1.4 L'oxyde de Zinc le TCO étudié	26

1.4.1	Tendances dans la recherche et le développement des TCO	26
1.4.2	Oxyde de zinc	27
1.4.3	Propriétés cristallographiques du ZnO	28
1.4.4	Défauts structuraux du ZnO	30
1.4.5	Propriétés électriques du ZnO	30
1.4.6	Propriétés optiques du ZnO	32
1.4.7	Le dépôt de l'oxyde de zinc par voie électrochimique	33
1.4.8	Domaine d'utilisation du ZnO	34
1.5	Silicium Poreux comme substrat	35
1.5.1	Le silicium	35
1.5.2	Le silicium poreux	36
1.5.3	Propriétés du silicium poreux	36
1.5.4	Fabrication de silicium poreux	37
1.5.5	Règles d'obtention du silicium poreux	38
1.5.6	Les paramètres influençant les pores	39
1.5.7	Les types de Si poreux	40

Table des figures

Liste des tableaux

Notations et Abréviations

A	Ampère
ADL	Atomic layer deposition
Å	Angstrom
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
°C	Unité degrés Celsius
C	Concentration
cm	centimètre
cp	coup par seconde
d	distance
D	Taille des cristallites
deg	degrés (°)
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
E _f	Énergie de Fermi
E _g	Énergie de gap
FWHM	(Full Width at Half Maximum) Largeur à mi-hauteur
g	gramme
I	Intensité de courant
IR	Infrarouge
ITO	(Indium Tin Oxide) Oxyde d'indium-étain
KeV	Kiloélectronvolt
λ	Longueur d'onde
m	masse
M	Masse molaire
m [*]	masse effective des électrons

MEB	Microscopie électronique à balayage
min	minute
ml	millilitre
μm	micromètre
nm	nanomètre
n	Concentration des électrons libres
N	Densité électronique
n_i	Concentration intrinsèque
NIR	Proche infrarouge
p	Concentration des trous
Rc	Résistance carrée
sec	seconde
σ	Résistivité électrique
T	Température
TCO	(Transparent Conductive Oxide) Oxyde conducteur transparent
θ	Angle de diffraction de Bragg
UV	Ultra-violet
V	Tension électrique (Volt)
VIS	Visible

Introduction Générale

... Dans cette thèse de doctorat, nous essayons de découvrir et étudier les matériaux étonnants et fascinants que sont les oxydes conducteurs transparents (TCO) ...

Depuis la découverte de ces matériaux au début du 20^{ème} siècle, parallèlement au développement rapide des nanotechnologies et à la miniaturisation des composants électroniques à base d'oxydes conducteurs transparents (TCO), la communauté scientifique et les chercheurs ont manifesté un grand intérêt pour les avancées observées dans la conception de nombreuses applications électriques et électroniques, rendant possible le développement et la fabrication de nombreux dispositifs et systèmes qui étaient initialement impossibles à concevoir dans le domaine de l'électronique moderne [Stadler, 2012].

Les applications de ces matériaux sont très diverses et couvrent un large éventail de domaine, notamment les capteurs, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les écrans tactiles, les fenêtres intelligentes et stockages d'énergies, etc. [Habib et al., 2022] [Khan, 2020].

En raison de ses propriétés physiques, les TCO constituent une classe spéciale de matériaux, puisqu'ils sont à la fois conducteurs électriques et hautement transparents dans le domaine visible [Khan, 2020].

L'attrait des TCO augmente, en grande partie en raison des nombreuses formes sous lesquelles ils peuvent être utilisés (telles que les couches minces et les films inorganiques) et de leur combinaison unique de propriétés. L'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3) et l'oxyde d'étain (SnO_2) règnent en maître dans le monde des TCO, l'oxyde de gallium (Ga_2O_3) et l'oxyde de cadmium (CdO) passent au second plan [Wu et al., 2022] [Hosono et Ueda, 2017] [Pasquarelli et al., 2011] [Minami, 2000]. Ces composés possèdent des points de fusion élevés, mais se caractérisent également par leur faible dureté, leur indice de réfraction élevé et leur densité relativement élevée.

Les TCO, en plus qu'ils peuvent transmettre dans la lumière visible, ont un potentiel de luminescence, un comportement piézo-électrique et une mobilité électronique élevée. En fait, [Marculescu et al., 2003] mettent en évidence leurs capacités à la fois en tant que semi-conducteurs et matériaux piézoélectriques.

Dans le domaine énergétique, plus précisément dans l'application photovoltaïque à base de petites cellules recouvertes de couches de TCO, ces dernières sont capables de générer de l'énergie électrique et de la conserver à l'aide de microcondensateurs et de supercondensateurs fondés sur des matériaux TCO [Pomerantseva et al., 2019] [Liu et al., 2017].

Essentiellement, l'intégration de ces matériaux importants peut entraîner une excellente efficacité et des performances supérieures sans entraîner de coûts de conception supplémentaires élevés pour les appareils modernes.

Le choix du substrat étant crucial, depuis son apparition, la technologie microélectronique avancée, notamment les microcondensateurs, a choisi le silicium comme meilleur matériau pour fabriquer des éléments électroniques et semi-conducteurs [Thissandier et al.,

2012] [Clemens, 1997]. Ces chercheurs ont publié plusieurs études concernant les microcondensateurs basés sur le silicium comme substrat associé à différents matériaux (carbone, semi-conducteur, polymère, carbure de silicium et oxydes) [Cohn et al., 2015] [Aradilla et al., 2014][Freyman et Chung, 2008].

Le silicium présente un atout important dans la conception des microcondensateurs en raison de ses propriétés capacitives en tant que semi-conducteur et de sa cyclabilité exceptionnelle [Berton et al., 2014] [Thissandier et al., 2014].

L'ajout de matériaux diélectriques tels que l'alumine, avec une faible conductivité électrique et une permittivité relativement élevée, peut ouvrir de nouvelles perspectives pour le développement de couches diélectriques de microcondensateurs basés sur des matériaux semi-conducteurs ou/et TCO [Gaboriau et al., 2017].

De nombreux matériaux diélectriques associés au TCO ont été testés et approuvés, tels que Al_2O_3 , HfO_2 et YTiO_x , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , et Zr_2O_3 [Yao et al., 2014], y compris divers empilements diélectriques hybrides pour fabriquer des condensateurs (MIM, MOS, etc.) avec une densité de capacité élevée [Arden, 2002].

Dans l'esprit de notre recherche, [Kemell et al., 2007] ont réalisé des réseaux de condensateurs plats en substrat de silicium, en alumine et en oxyde de zinc dopé à l'aluminium, avec une capacité effective de 2,0 à 2,5 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Le contrôle de l'épaisseur à l'échelle atomique par ALD (atomic layer deposition) était avantageux pour produire des couches diélectriques minces de quelques nanomètres. Cependant, il a été rapporté que la diminution de l'épaisseur diélectrique n'est pas favorable aux condensateurs utilisés dans les applications de puissance, car elle peut induire un courant de fuite élevé et une tension de claquage faible [Hourdakakis et Nassiopoulou, 2012].

L'objectif de cette thèse a été d'étudier les Oxydes Conducteurs Transparents (TCO) qui constituent un centre d'intérêt important pour de nombreuses équipes scientifiques évoluant dans les domaines de la photovoltaïque, de l'optoélectronique, des capteurs, du stockage d'énergie, du biomédical ou encore dans le domaine environnemental. Ces matériaux, utilisés comme substrats ou en couches minces, présentent de bonnes propriétés physiques, notamment, électriques et optiques.

Les travaux de recherche proposés consistent à développer des oxydes transparents et conducteurs (oxyde de zinc ou autres) en couches minces, par différentes techniques de dépôt telles que physique (PVD) ou chimique (CVD) (ou autres) sur différents substrats (silicium, verre, semi-conducteurs et polymères ...) en modifiant les conditions expérimentales et déterminer la morphologie de la structure obtenue, puis de caractériser les propriétés optiques et électriques afin d'optimiser les paramètres de réalisation en fonction de l'application retenue.

A cet effet, un dispositif de microcondensateur a été développé à l'aide d'une nouvelle méthode. Le système contient deux électrodes, du silicium mésoporeux à cristallin de type p (mPSi) et de l'oxyde de zinc (le TCO), séparé par une fine couche isolante de céramique d'alumine qui offre une perméabilité relativement élevée et garantit des performances stables du système. Le dispositif comprend une première électrode basée sur un type p (mPSi) préparé par anodisation électrochimique d'un substrat de Si. La deuxième électrode est une couche d'oxyde de zinc (ZnO), qui présente des caractéristiques intéressantes en raison de ses excellentes propriétés électriques et optiques.

Il a été rapporté que le dépôt de ZnO sur les matériaux diminue la densité de pièges à l'interface et améliore la qualité diélectrique [Zno et al., 2013]. La fine couche d'alumine a été déposée sur le mPSi par la technique de dépôt physique sous vide (PVD) et oxy-

dée par un traitement thermique rapide à 600 °C. Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour étudier la morphologie de la surface des pores (distribution, diamètre et profondeur des pores) avant et après le dépôt Al_2O_3 et de ZnO .

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a permis de détecter les éléments chimiques dans les dépôts. Une étude optique par spectroscopie UV et visible a été réalisée sur l'appareil afin de déterminer sa transparence, son absorbance et son énergie de gap E_g .

Des caractérisations électriques en courant continu et alternatif de la structure $\text{mPSi}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ont été réalisées. Le comportement de la capacité a été étudié par la méthode de voltampérométrie cyclique (CV), $C(f)$, la spectroscopie d'impédance (IS), ainsi que par l'analyse de la décharge/charge d'un petit courant constant.

Le manuscrit est structuré de la manière suivant :

- Le premier chapitre expose les oxydes conducteurs transparents à travers quelques généralités et états de l'art.

Parsemant diverses techniques, des plus simples aux plus complexes, tout au long de ce premier chapitre, notre thèse commencera par fournir une étude qui résume l'état de l'Art et les caractéristiques fondamentales des oxydes conducteurs transparents ainsi que leur rôle critique dans la technologie moderne et les différentes applications.

Nous décrirons ensuite le concept de couches minces, en expliquant les recherches associées et les technologies utilisées dans leur dépôt. Même si nous explorerons une gamme de techniques, notre objectif principal sera de mettre l'accent sur celles accessibles et rentables qui produisent des couches de haute qualité présentées par des recherches antérieures, tout en fournissant de la clarté sur leurs paramètres opérationnels.

- Le deuxième chapitre présente les méthodes d'élaboration des TCO et les techniques de caractérisation.

Dans ce chapitre, l'accent a été mis sur le protocole expérimental et les techniques de dépôt qui seront adoptées pour développer les différentes couches minces du dispositif à réaliser.

Il a été prévu de rappeler quelques notions sur les techniques de caractérisation, qu'elles soient morphologiques, structurales, électriques ou optiques.

- le troisième chapitre présente les résultats et l'ensemble des commentaires et discussions y afférentes.

Enfin, les détails de chaque couche mince ou dépôt seront exposés et tous les résultats de caractérisation liés au dispositif seront présentés.

Cette étude permettra également de compiler des paramètres optimaux pour un système aux propriétés idéales et concrètes.

- Une conclusion générale clôturera cette thèse donnant les perspectives et l'avenir de nos recherches.

Chapitre 1

OXYDES CONDUCTEURS TRANSPARENTS GÉNÉRALITES ET ÉTAT DE L'ART

" What makes science, abstract knowledge, so valuable is that it is communicable ."

Arthur Schopenhauer

(February 22, 1788 – September 21, 1860)

*A German philosopher had an important influence on many writers, philosophers or artists of the 19th and 20th centuries, notably through his main work published for the first time in 1819, *The World as Will and as Representation*.*

Introduction

Les développements impressionnants dans le monde progressif de l'électronique et de l'énergétique ont donné de l'importance aux nombreux nouveaux matériaux notamment les oxydes conducteurs transparents (TCO). Ces matériaux sont actuellement un des composants de base de l'industrie optoélectronique et font l'objet, depuis longtemps, d'intensifs efforts qui visent à améliorer leurs performances et à les rendre économiquement plus attractifs. Les TCO possèdent une combinaison vraiment unique qui regroupe de la transparence et la conductivité électronique. Ces matériaux prodiges sont utilisés dans divers domaines dans monde de l'électronique moderne (capteurs, écrans tactiles, cellules solaires photovoltaïques, ... etc).

Cet intérêt grandissant au TCO est principalement dû à l'association de multiples propriétés qu'ils sont réservés aux nombreuses formes qui ce peut être sintérisé (couche mince, les films inorganiques, etc.) [Stadler, 2012] Le monde des TCO est essentiellement dominé par d'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3), et l'oxyde d'étain (SnO_2), et dans une moindre mesure l'oxyde de gallium (Ga_2O_3) et d'oxyde de cadmium (CdO), [Pasquarelli et al., 2011] Les TCO ont généralement des points de fusion relativement élevés, mais aussi une densité élevée, une faible dureté et un indice de réfraction élevé.

Cependant, les TCO transmettent dans la lumière visible et peuvent présenter une luminescence, une mobilité électronique élevée et un comportement semi-conducteur et piézoélectrique [Marculescu et al., 2003].

Le TCO est produit sous forme polycristalline ou amorphe, souvent dopé (Cl, F, Sb, Ti, Mo) [Pasquarelli et al., 2011]. Récemment, les oxydes pérovskites sont apparus comme de nouveaux TCO dotés d'une stabilité structurelle et chimique, d'une concentration et

d'une mobilité élevées des porteurs. Ces matériaux ont des structures électroniques complexes qui leur permettent de former des chemins de conduction pour les électrons et les trous [He et al., 2020].

Ce premier chapitre résume l'état de l'Art des TCO et présente l'étudier de leurs caractéristiques fondamentales respectives. Après avoir décrit en détail les caractéristiques exceptionnelles des oxydes conducteurs transparents et leur rôle crucial dans la technologie moderne et ses applications, nous avons jugé approprié d'introduire le concept de couches minces ainsi que les recherches et technologies associées impliquées dans leur dépôt.

Cela inclut une gamme de techniques, des plus simples aux plus complexes, et donne l'occasion d'élucider les différentes méthodes employées dans notre thèse et leurs paramètres opérationnels. Cependant, nous nous sommes concentrés sur ces dernières en raison de leur accessibilité, fiabilité, rentabilité, facilité de dépôt et de la haute qualité des couches résultantes, comme en témoignent diverses techniques de caractérisation utilisées dans des recherches antérieures.

1.1 Historique

L'oxyde conducteur transparent (TCO) est un terme spécifique pour définir toute sorte de matériau qui regroupe une dualité inhabituelle rassemblant des performances électriques et des caractéristiques optiques appréciables [Habis et al., 2022].

(1907) est l'année charnière qui témoigne de l'apparition des premiers vestiges des TCO lorsque le physicien allemand, Karl Baderker, a réussi à avoir une couche mince de cadmium métallique oxydé thermiquement dans une chambre de décharge lumineuse. L'oxyde de CdO obtenu avait une transparence appréciable de couleur jaunâtre, accouplée à une bonne conductivité de $1,2 \times 10^{-3} \Omega$

cm^{-1} [Ramarajan et al., 2023] [Grundmann, 2015].

Après ça, il a fallu attendre les années (1940) pour connaître une autre tentative de dépôt, cette fois par pyrolyse, de dioxyde d'étain SnO_2 à partir d'une émulsion de chlorure d'étain SnCl_4 . Par ailleurs, les films TCO ont commencé à connaître une évolution fulgurante à partir de (1957) et sont actuellement discernés dans la plupart des opérations que nous exerçons quotidiennement, allant de simple appareil numérique comme les montres à des dispositifs plus complexes comme les écrans plats [Ottosson et Rosengren, 2015].

Dans la littérature, bien que la jeune apparition des TCO a commencé dès les années (1970), l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain ont réservés des places de prestiges et sont devenus les matériaux les plus exploités par les chercheurs au cours de la dernière décennie [Stadler, 2012]. Dans les années (1980), [Chopra et al., 1983] ont publié un article sur le TCO à base de ZnO (pur et dopé). Ils ont également utilisé le recuit dans des environnements sous vide et sous oxygène pour ajuster les propriétés des couches minces de TCO.

Une étude détaillée et une analyse comparative des propriétés optiques, structurelles et électriques des TCOs affectées par les techniques d'élaboration et de fabrication, les paramètres de processus, la composition du matériau cible et la maniabilité dans différents spectres optiques sont nécessaires.[Gordon, 1996] a résumé les exigences de base du TCO pour les applications pratiques, telles que les méthodes de synthèse, l'environnement gazeux, la température de recuit et d'autres facteurs, qui affectent les performances du TCO dans le dispositif . [Ellmer, 2012] ont étudié différents types et dimensions de TCO ainsi que la portée des nouveaux matériaux pour leur application, tels que les films minces métalliques, les matériaux à base de carbone, etc.

1.2 Propriétés des TCO

Pour l'ensemble des nombreux TCO couramment utilisés dans l'industrie et que l'on rencontre régulièrement, on s'aperçoit rapidement qu'être à la fois transparent et électriquement conducteur est une combinaison de propriétés plutôt inhabituelle. La majorité des matériaux transparents ont une mauvaise conductivité électrique et la plupart des conducteurs ne transmettent pas la lumière [Kasap et al., 2017] [Rozati et Ziabari, 2022].

En effet, selon la théorie des bandes d'énergie qui stipule que les conducteurs privilégient la conductivité électrique et négligent la transparence en adoptant une profonde couleur foncée. Par contre, les isolants regroupent des matériaux transparents tels que les verres SiO_2 même à température ambiante [Shockley, 1950].

Par ailleurs, pour pallier à cette singularité de la transparence et la conductivité électrique, les TCO optent par nécessité la conversion d'un isolant transparent, en un semi-conducteur dont la conductivité électrique est optimisée [Kasap et al., 2017]. Cette opération est faite par la combinaison d'une partie non métallique, constituée d'oxygène O, avec une autre partie métallique M afin de conduire à un semi-conducteur composé, M_yO_z . Les caractéristiques optoélectroniques de cet oxyde métallique peuvent être modifiées par dopage $\text{M}_y\text{O}_z : \text{D}$ (D étant l'élément dopant qui peut être un métal, un métalloïde ou bien un non-métal) [Kasap et al., 2017] [Stadler, 2012].

1.2.1 Propriétés Électriques

Structure de la bande électronique des TCO

En général, la structure électronique d'un solide peut être décrite en termes de bandes d'énergie, ou gammes d'énergies que les électrons de ce solide peuvent posséder. Ces bandes résultent du mélange d'orbitales atomiques individuelles, dont l'énergie et l'oc-

cupation sont bien sûr déterminées par les atomes ou les ions qui interagissent [Medvedeva et Freeman, 2005],[Klein, 2013].

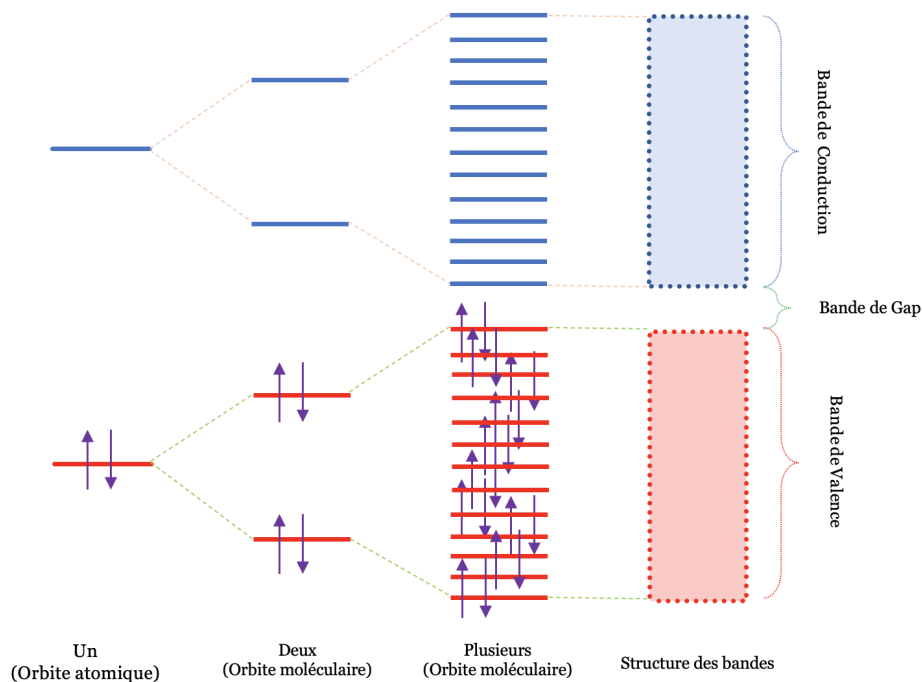


FIGURE 1.1 – Structures de bandes paraboliques des TCO

Figure. 1.1 Schéma illustrant la formation de bandes électroniques par l'interaction d'orbitales atomiques dans un système unidimensionnel. Cet exemple montre la formation de la bande de valence et de la bande de conduction à partir des orbitales occupées les plus élevées et des orbitales inoccupées les plus basses de l'unité atomique, respectivement.

Dans ce cas, la largeur finie des bandes conduit à la formation d'une bande de conduction et d'une bande interdite ne contenant aucun état électronique [Hosono et Ueda, 2017].

La conduction électrique ne peut se produire que dans une bande partiellement remplie. Pour cette raison, la partie de la structure de la bande qui détermine les propriétés électriques d'un matériau est la région proche de l'endroit où les états les plus remplis ren-

contrent les états non remplis les plus bas. Le degré de remplissage de ces structures de bandes est conventionnellement décrit à l'aide de l'énergie de Fermi (EF), qui se situe à mi-chemin entre l'état le plus élevé et l'état le plus bas de la structure de bande dans son état fondamental [Klein, 2013].

C'est également l'équivalent du potentiel chimique des électrons dans le système. Intuitivement, l'énergie de Fermi peut être considérée comme une mesure de la richesse en électrons d'un matériau. Les processus et les défauts qui donnent des électrons au système augmentent l'énergie de Fermi, tandis que ceux qui entraînent une perte nette d'électrons diminuent l'énergie de Fermi [Kawazoe et Ueda, 1999].

Ce concept peut être généralisé aux cas où le matériau est excité, par exemple, par des températures ou une tension appliquée. Dans ces cas, il est courant de se référer à un niveau de Fermi, défini comme l'énergie qui aurait une demi-probabilité d'occupation à l'équilibre thermique [Hosono et Ueda, 2017]. Dans le cas des TCO, la région critique de la structure électronique proche de l'énergie de Fermi se compose de deux bandes, la bande de valence à faible énergie et la bande de conduction à énergie plus élevée, séparées par une plage d'énergie appelée bande interdite [Hosono et Ueda, 2017].

Lorsqu'un TCO est pur, stœchiométrique et dans son état fondamental, la bande de valence est complètement remplie, la bande de conduction est complètement vide et il n'y a pas d'états dans la bande interdite. La conductivité électrique ne peut donc apparaître que lorsque cette configuration est modifiée par la présence de défauts et/ou lorsqu'une énergie suffisante est fournie pour exciter le système [Hosono et Ueda, 2017],[Klein, 2013].

La conductivité électrique.

Les caractéristiques électriques des oxydes conducteurs transparents (TCO) sont expliquées par la physique des semi-conducteurs à large gap.

La figure 1.2 rassemble et class certains matériaux et TCO selon la conductivité électrique [Hosono et Ueda, 2017].

La conductivité (σ), qui se mesure en $S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ est déterminée par la combinaison de :

la densité de porteurs de charges (n_V) en cm^{-3}

de la mobilité (μ) de ces charges en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$

et la charge élémentaire de l'électron (q).

Comme indiqué dans la formule 1.1.

$$\sigma = q.n_V.\mu = \frac{1}{\rho} \quad (1.1)$$

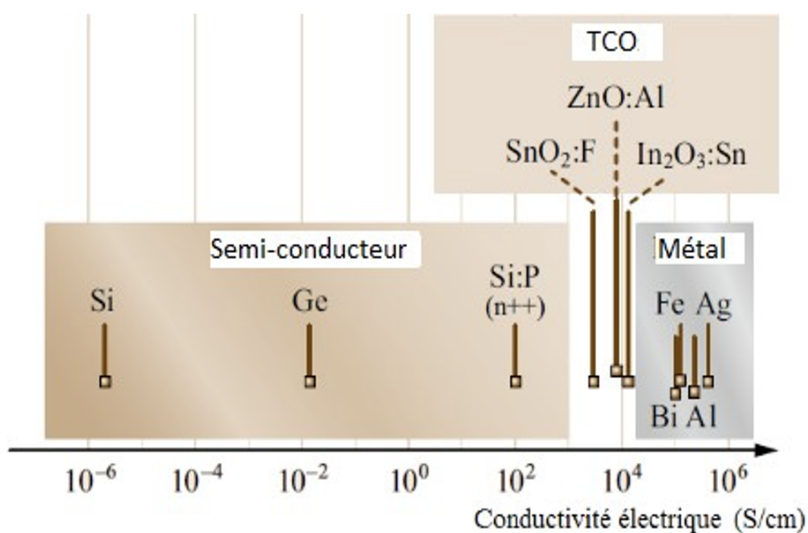


FIGURE 1.2 – Conductivité électrique pour certains matériaux conducteurs [Hosono et Ueda, 2017]

Par contre, la résistivité (ρ), qui est l'inverse de la conductivité,

s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

Dans le domaine des oxydes conducteurs transparents (TCO), une caractéristique électrique cruciale à considérer est la résistance de surface, notée R_s . Cette propriété est déterminée par le rapport de la résistivité à l'épaisseur de la couche TCO, comme exprimé dans l'équation 1.2 suivante :

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (1.2)$$

Les oxydes d'indium et d'étain deviennent des conducteurs de type n en raison de leur structure sous-stoechiométrique lorsqu'ils sont déposés en couche mince. Au fur et à mesure que la couche se développe, des lacunes d'oxygène appelées V_O apparaissent. Ces lacunes donnent des niveaux qui se situent juste en dessous de la bande de conduction. Lorsque ces niveaux deviennent ionisés, ils libèrent des électrons dans la bande de conduction, améliorant ainsi la conduction électrique [Fonstad et Rediker, 2003], [Samson et Fonstad, 2003].

De manière surprenante, ce phénomène peut se produire à température ambiante, résultant en des couches non dopées avec des résistivités d'environ $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [Raviendra et Sharma, 1985] et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [Raviendra et Sharma, 1985]. Par ailleurs, l'équipe dirigée par A. Zunger a mené des études révélant le rôle des atomes interstitiels d'étain, appelés Sn_i , dans la conduction de SnO_2 [Kılıç et Zunger, 2002]. Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_o [Janotti et Van de Walle, 2007].

En ajoutant des dopants, le nombre de porteurs de charge dans les matériaux peut être augmenté, améliorant ainsi la conductivité [Klaus Ellmer, 2000]. Le dopage peut prendre différentes formes telles que la substitution, la vacance ou l'implantation interstitielle, selon le matériau ou le type de dopant utilisé. Le type de conducti-

tivité induite, qu'elle soit de type n ou de type p, dépend de facteurs comme la valence des dopants ou les sites d'implantation [Klaus Ellmer, 2000].

Comme tous les semi-conducteurs, le dopage renforce la conductivité des TCO. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage [Erwin et al., 2005].

La mobilité électrique

Lorsque l'on considère les caractéristiques électriques, une approche alternative pour améliorer la conductivité consiste à augmenter la mobilité. Cependant, il convient de noter que la mobilité est intrinsèquement liée aux mécanismes de diffusion et ne peut pas être directement manipulée [Calnan et Tiwari, 2010]. Dans la plupart des cas, ces mécanismes entravent la mobilité à mesure que la concentration de porteurs augmente. En conséquence, la mobilité est un facteur important qui influence la conductivité en tant que paramètre.

Pour qu'une substance présente une conductivité, elle doit posséder une quantité spécifique de porteurs connue sous le nom de concentration critique, représentée par n_c . Si la concentration est inférieure à n_c , le matériau est classé comme isolant, alors que si elle dépasse n_c , il est classé comme conducteur. Cette concentration critique est déterminée par un critère appelé critère de Mott [Mott, 1956], qui est défini par l'équation 1.3 suivante :

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (1.3)$$

où : a_0^* : rayon de Bohr effectif du matériau.

Ce rayon s'exprime selon la relation 1.4 suivante :

$$a_0^* = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\epsilon \pi \cdot q^2 \cdot m^*} \quad (1.4)$$

où :

h : la constante de Planck

ϵ_0 : la permittivité du vide

q : la charge électrique élémentaire de l'électron

m^* : la charge effective de l'électron dans le matériau

Les TCO qui ont été dopés ont généralement une concentration de porteurs allant de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} . Lorsque le critère de Mott atteint sa valeur critique, les électrons peuvent être classés comme électrons libres. À ce stade, les états donneurs de dopants deviennent indiscernables de la bande de conduction, ce qui donne un semi-conducteur dégénéré. Dans de tels cas, l'énergie de Fermi, qui détermine l'état occupé le plus élevé, peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m^*} \quad (1.5)$$

\hbar : la constante réduite de Planck

k : le vecteur d'onde de l'électron

La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = q \cdot l \cdot v_F \cdot m^* \quad (1.6)$$

Où :

τ : le temps de relaxation entre deux collisions

l : le libre parcours moyen

v_F : la vitesse de l'électron.

La figure 1.3 montre la densité et mobilité des porteurs pour certains métaux, semi-conducteurs et TCO.

Pour les métaux, la plupart des comportements électriques dépendent de la seule conductivité. Par conséquent, la mobilité est relativement peu importante.

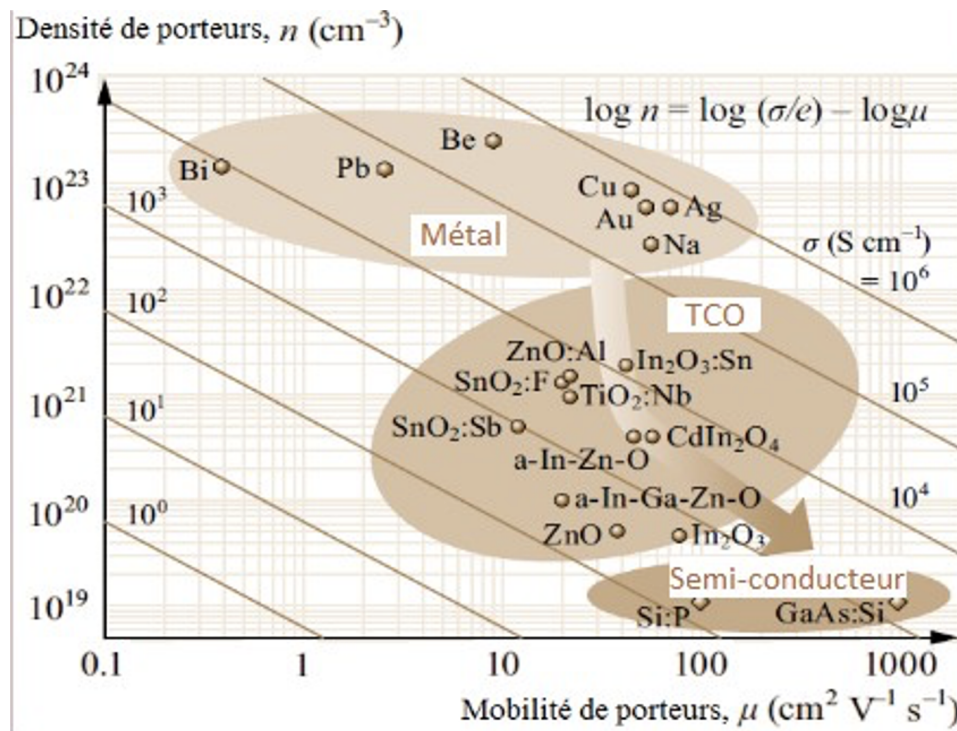


FIGURE 1.3 – Densité et mobilité des porteurs pour certains métaux, semi-conducteurs et TCO

[Hosono et Ueda, 2017]

Cependant, dans les semi-conducteurs, la densité et la mobilité des porteurs sont des notions importantes. La mobilité des porteurs dépend du dopage. La mobilité, en général, diminue avec la température en raison de la diffusion des porteurs de charges dues aux impuretés ionisées, alors que la concentration de charges augmente avec la température, [Erwin et al., 2005].

Dans le silicium (Si), la mobilité des électrons est de l'ordre de 1000, dans le germanium d'environ 4000 et dans l'arséniure de gallium jusqu'à 9000 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

La densité de porteurs libres est un paramètre important pour la conductivité de l'oxyde conducteur transparent (TCO). D'une manière générale, plus la densité de porteurs libres est élevée, plus la

conductivité du matériau est importante, par conséquent, la concentration maximale de porteurs des TCO doit être inférieure à 10^{21} cm^{-3} , car les porteurs réduisent la fenêtre optique des oxydes dans la région infrarouge [Hosono et Ueda, 2017],[Erwin et al., 2005].

1.2.2 Propriétés optiques

Une des caractéristiques des TCO est la présence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine visible [Garnier, 2009a]. Cela les place entre les semi-conducteurs traditionnels, dont les fenêtres ne couvrent que la région infrarouge (IR), et les fluorures, qui ont des fenêtres plus larges pour atteindre le point de la région de l'ultraviolet profond (UV), comme le montre la figure 1.4 [Hosono et Ueda, 2017].

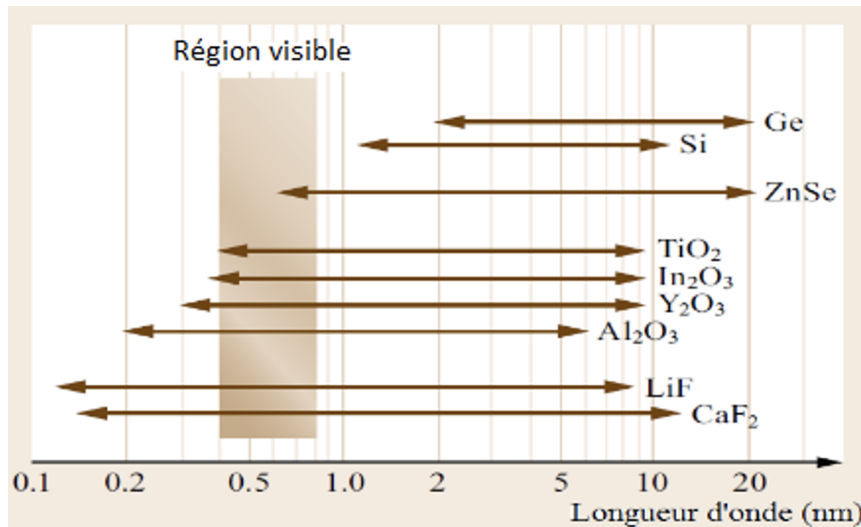


FIGURE 1.4 – Régions optiquement transparentes dans certains matériaux. [Hosono et Ueda, 2017]

La transmission T (exprimée en %), donnée par la relation 1.7, est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise et celle incidente sur le matériau considéré :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.7)$$

Selon la théorie classique des électrons libres de DRUDE, le mouvement collectif des porteurs de charge se comporte comme une sorte de plasma dans un conducteur. Lorsqu'une lumière, c'est-à-dire une onde électromagnétique, frappe celle-ci, les porteurs oscillent à la fréquence de cette lumière, phénomène appelé « oscillation du plasmon » dont la fréquence seuil maximale ω_p , est désignée comme la fréquence du plasma, et se calcule ainsi :

$$\omega_p = \frac{n \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m} \quad (1.8)$$

avec

m :masse au repos des électrons.

ϵ_0 :permittivité vide.

la longueur d'onde λ_p est obtenue par l'association de la vitesse de la lumière c à cette fréquence présentée dans la relation suivante 1.9 :

$$\lambda_p = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\omega_p} \quad (1.9)$$

La figure 1.5 montre le spectre de transmission d'un oxyde typique. En l'analysant et en utilisant la définition du paramètre ω_p , nous remarquons différents phénomènes [[Hosono et Ueda, 2017](#)] :

- À la fréquence ω_p , le matériau absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption est contrôlé par la vibration du réseau dans la région IR ;
- Au-dessous de la valeur critique ($\omega < \omega_p$ ou $\lambda > \lambda_p$), il en résulte une réflexion de la lumière par le matériau ;
- Avec une fréquence plus élevée ($\omega > \omega_p$ ou $\lambda < \lambda_p$), les porteurs ne peuvent plus rattraper l'oscillation rapide du champ électromagnétique de la lumière. Ainsi, cette dernière est transmise à travers les conducteurs sans provoquer d'oscillation ou de réflexion à la surface ;

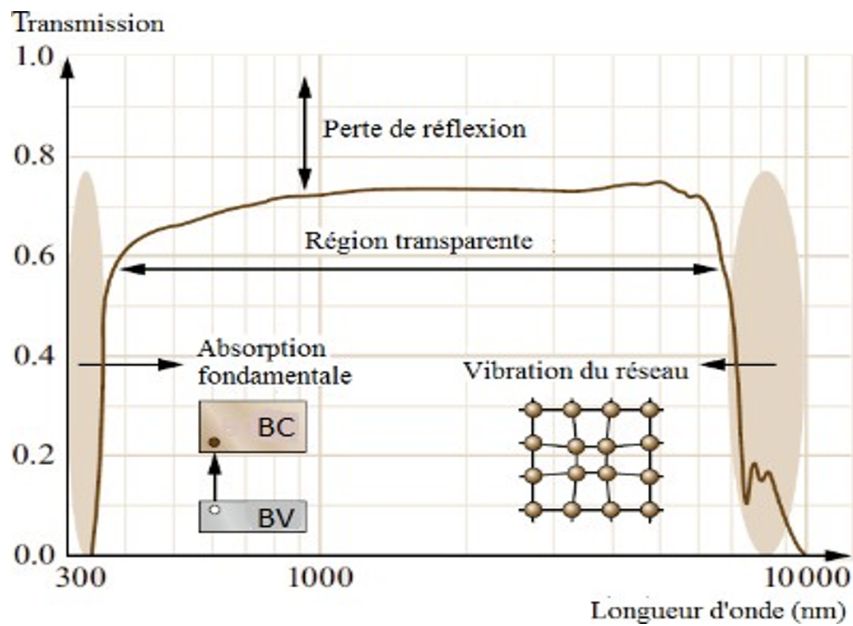


FIGURE 1.5 – Spectre de transmission d'un oxyde typique [Hosono et Ueda, 2017]

- À faible longueur d'onde dans le domaine UV proche, l'absorption dite « fondamentale » est provoquée par les transitions électroniques de type bande à bande.

1.3 Applications des TCO

Les appareils électroniques d'aujourd'hui exigent des oxydes hautement conducteurs fabriqués à partir d'une gamme de matériaux. Ces oxydes ont joué un rôle essentiel dans la propulsion de nombreux domaines et offrent des propriétés optoélectroniques démontrées. Cependant, nous visons également à préciser certaines de leurs utilisations clés [Ginley et Perkins, 2011].

1.3.1 Capteurs

Les oxydes métalliques deviennent de plus en plus cruciaux dans diverses applications de capteurs [Kiriakidis et al., 2007] [Hijazi,

2010], compte tenu de leurs propriétés et de leurs capacités de détection.

Produire des capteurs de gaz rentables, qui peuvent fonctionner de manière fiable malgré les basses températures, est de la plus haute importance car le besoin de détecter des gaz particuliers tels que O_3 , CO_x et NO_x continue de croître. Pour cela, les oxydes transparents conducteurs (TCO) en couches minces sont majoritairement utilisés car leurs propriétés électriques évoluent en présence de gaz spécifiques [Zhang et al., 2019], [Lin et al., 2010].

La sensibilité du capteur peut être mesurée par le rapport des résistivités avant et après exposition aux gaz. Par exemple, des couches minces d'oxyde d'indium In_2O_3 et d'oxyde de zinc ZnO ont été utilisées pour la détection d' O_3 et présentent des altérations de résistivité d'environ 5 à 8 ordres de grandeur à température ambiante. Ce changement est apparu après exposition à la lumière UV et traitement ultérieur avec O_3 [Zhang et al., 2019].

1.3.2 Transistor à couche mince transparente

Les matériaux dans le domaine de l'électronique deviennent de plus en plus importants. Le transistor à couches minces transparentes (TTFT) en est un exemple récent. Ce nouveau type de transistor est fabriqué à partir de matériaux à base de TCO et a suscité l'intérêt des chercheurs. Il s'agit d'un domaine de recherche émergent axé sur les oxydes prometteurs en électronique [Fortunato et al., 2005] [R E Presley et al., 2004] [Hoffman et al., 2003].

1.3.3 Les Biocapteurs

Les biocapteurs TCO sont des dispositifs qui utilisent les TCO comme électrodes ou transducteurs pour détecter des molécules biologiques telles que les protéines, l'ADN ou les bactéries [Garcia-Maceira et al., 2021] [Huang et al., 2018] [Panky et al., 2013] [Zhang

[et al., 2020](#)]. Les biocapteurs TCO peuvent utiliser différents principes de détection tels que des méthodes optiques, électriques ou électrochimiques [[Zhang et al., 2020](#)].

Quelques exemples de biocapteurs TCO :

Une technique ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) qui utilise des anticorps immobilisés de manière covalente sur des surfaces de TCO par une réaction tétrazine-TCO pour améliorer la sensibilité de la détection de l'antigène carcinoembryonnaire (CEA), un biomarqueur du cancer colorectal [[Butler, 2000](#)].

Un biocapteur sans enzyme qui utilise la curcumine comme signal rapporteur et la chimie click Tz-TCO pour l'amplification du signal afin de détecter *Salmonella typhimurium*, un pathogène d'origine alimentaire [[Huang et al., 2018](#)].

Un biocapteur de lipase qui utilise un film mince d'oxyde de cérium nanostructuré recouvert d'une électrode TCO d'oxyde de cadmium dopé au fluor (CdO :F) pour détecter la tributyrine, un substrat de l'activité de la lipase [[Panky et al., 2013](#)]. Un bioconjugué anticorps-nanoparticules d'or qui utilise des électrodes TCO pour la détection optique de divers antigènes tels que l'immunoglobuline G (IgG) humaine, l'antigène prostatique spécifique (PSA) et l'antigène de surface de l'hépatite B (HBsAg) [[Zhang et al., 2020](#)].

1.3.4 Blindage électromagnétique

Aujourd'hui, notre environnement est inondé d'appareils à radiofréquence (RF), y compris les téléphones portables, les appareils Wi-Fi et les tours radio qui émettent des interférences électromagnétiques (EMI). Ces interférences peuvent entraver les performances des appareils électroniques, y compris les caméras optiques et infrarouges. Pour résoudre ce problème, ces caméras sont souvent équipées d'un blindage EMI qui permet la transmission de la lumière

visible et infrarouge, tout en bloquant efficacement les signaux RF [Sechrist et al., 2018].

Un tel blindage est essentiel pour assurer le bon fonctionnement de ces appareils électroniques. Il existe deux options pour le blindage électromagnétique : des grilles métalliques ou des oxydes conducteurs transparents. Malgré leur bonne transparence, les films minces TCO présentent une absorption élevée dans le spectre infrarouge à ondes moyennes en raison de l'absorption moléculaire de la composante de champ électromagnétique de la lumière transmise [Sechrist et al., 2018]. De nombreuses recherches ont été consacrées à l'exploration des propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces de ZnO dopé à l'aluminium, de ZnO non dopé et de ZnO dopé au fluor (ZnO :Al, ZnO et ZnO :F). L'efficacité du blindage EMI a également été évaluée par YONG-JUNE CHOI et al [Sechrist et al., 2018] [Choi et al., 2015].

1.3.5 Revêtements – couches protectrices ou intelligentes

Dans diverses applications de haute technologie, le TCO à couche mince est utilisé comme revêtement, avec une utilisation croissante d'oxyde de zinc et d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) [Preeti et Kumar, 2023]. L'existence de charges libres dans ces oxydes leur permet de réfléchir à la fois le rayonnement infrarouge proche et lointain, qui peut être utilisé pour créer des couches qui transmettent à la fois la lumière visible et réfléchissent le rayonnement thermique [Garnier, 2009b].

Cela fait des TCO un candidat idéal pour les revêtements thermorégulateurs transparents économes en énergie, y compris les miroirs transparents réfléchissant la chaleur (THM), les miroirs thermochromiques (TC), les fenêtres éco-énergétiques et même les cellules solaires transparentes (TSC) [Dalapati et al., 2018].

Les couches "passives" utilisées dans diverses applications reposent uniquement sur les qualités innées du TCO. Néanmoins, les couches "actives" dépendent fortement des courants électriques pour fonctionner correctement. Un exemple est l'ITO, qui sert d'agent chauffant ou de dégivrage (connu sous le nom d'effet JOULE) pour les rétroviseurs extérieurs et les pare-brise dans les industries aérospatiale et automobile [Garnier, 2009b] [Preeti et Kumar, 2023].

1.3.6 Systèmes optoélectroniques

Ces dernières années, une nouvelle génération de dispositifs optoélectroniques a émergé, et avec elle, la demande de dispositifs intégrés hautement fonctionnels et performants. En conséquence, plusieurs types d'électrodes transparentes ont été développées [Morales-Masis et al., 2017]. Les films conducteurs transparents, de plus en plus utilisés en raison de leur flexibilité, ils sont devenus un composant crucial dans de nombreux appareils électroniques, en particulier les écrans tactiles intelligents [Ginley et Perkins, 2011]. Quelques exemples d'OCT utilisés dans ce domaine incluent ITO, ZnO :Al et SnO₂ :Sb pour les LCD (Liquid Crystal Displays) et les OLED (Organic Light-Emitting Diodes) [Ohta et Hosono, 2004].

1.3.7 Cellules solaires

Les électrodes transparentes situées sur la face avant des cellules solaires photovoltaïques doivent répondre à deux critères essentiels : une transmission optique élevée pour un transport efficace des photons vers la couche active, et une bonne conductivité électrique pour des pertes de transport minimales des charges photogénérées. Pour y parvenir, des oxydes conducteurs transparents en couche mince sont couramment utilisés, avec des propriétés variables qui rendent certains matériaux plus efficaces pour des types de cellules spécifiques. En outre, des combinaisons de couches peuvent être utilisées pour créer des films antireflets, qui augmentent le nombre

de photons qui atteignent la couche active[[Preeti et Kumar, 2023] [Garnier, 2009b]. La figure 1.6 présente les TCO les plus fréquemment utilisés dans l'industrie photovoltaïque [Park, 2021].

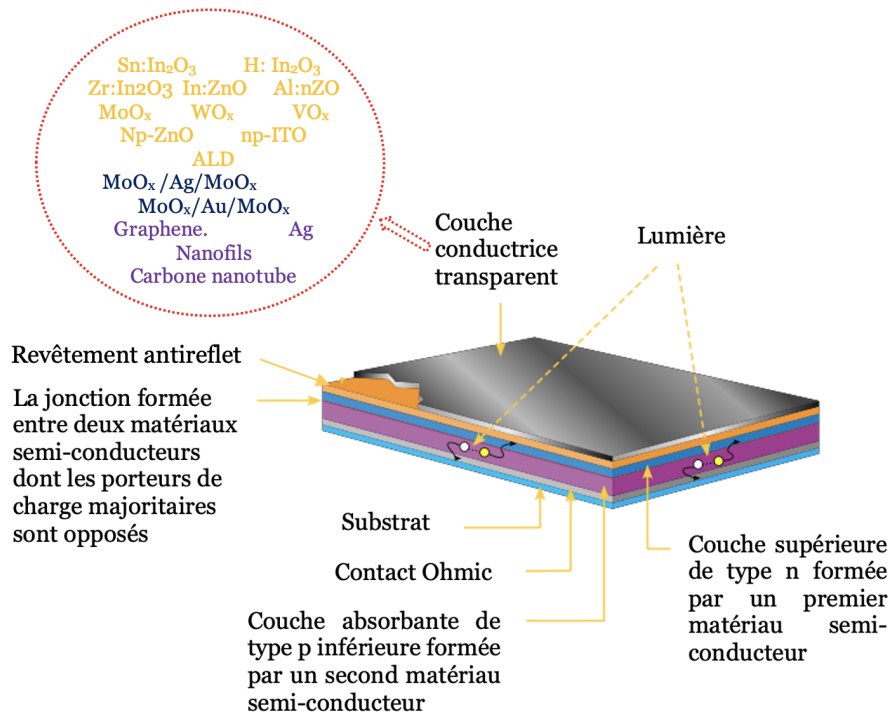


FIGURE 1.6 – Les électrodes transparentes les plus couramment utilisées dans les cellules solaires.

[Park, 2021]

1.3.8 Stockages d'Énergie

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont utilisés depuis des décennies dans les dispositifs de stockage d'énergie en raison de leurs propriétés uniques. Parmi les TCO, on peut citer par exemple l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), l'oxyde de zinc et l'oxyde de zinc aluminisé (AZO) qui ont été développés pour un stockage et une conversion efficaces de l'énergie [Dalapati et al., 2021].

Une application du TCO dans le domaine du stockage d'énergie est le développement d'un système de stockage d'énergie électrique hautement flexible, transparent et photo-rechargeable qui intègre une cellule solaire à colorant et un supercondensateur face à face sur les réseaux de nanotubes de TiO uniformément alignés sur deux côtés [Dalapati et al., 2021].

Un autre exemple qui peut être présenté est le ZnO qui est un semi-conducteur à oxyde métallique utilisé dans un certain nombre d'applications en raison de sa bande interdite attrayante qui peut être facilement ajustée par dopage avec des éléments étrangers ou par une conception nano-structurée telle que la formation de films minces, de nanofils ou de nanoparticules. etc. [Sidhu et Rastogi, 2014] [Patel et al., 2021].

Il présente une excellente stabilité thermique, mécanique et chimique. En particulier, son abondance sur Terre et sa non-toxicité le rendent très attractif pour une utilisation dans un certain nombre de technologies de développement durable, pour divers dispositifs optoélectroniques, puis dans les systèmes de récupération et de stockage d'énergie, où il est utilisé comme couche de transfert d'électrons (ETL) [Patel et al., 2021].

1.3.9 Autres applications

Il existe d'autres applications qui sont encore au stade de la recherche et développement comme les antennes solaires transparentes, les détecteurs UV , la photocatalyse, la spintronique et la plasmonique dans le domaine du proche infrarouge [Mohd Ali et al., 2017] [Amara, 2018] [Wang et al., 2019] [Kermiche, 2015].

1.4 L'oxyde de Zinc le TCO étudié

1.4.1 Tendances dans la recherche et le développement des TCO

La principale force motrice derrière le développement de nouveaux oxydes conducteurs transparents est la nécessité de répondre aux demandes d'applications spécifiques. Actuellement, il existe essentiellement deux approches pour atteindre cet objectif [BEDIA, 2015].

Il a été prouvé que le processus d'augmentation des TCO binaires avec des éléments supplémentaires, une technique connue sous le nom de dopage, améliore la concentration d'électrons conducteurs [Afre et al., 2018]. Cela a été démontré dans les recherches approfondies menées par le MINAMI [Minami, 2000], qui sont décrites dans le tableau 1.1.

TABLE 1.1 – Composés TCO et dopants d'après les travaux de MINAMI.

TCO	Dopant (symboles du tableau périodique)
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Mg, As, H
In ₂ O ₃	Sn, Mo, Ta, W, Zr, F, Ge, Nb, Hf, Mg
CdO	In, Sn
GaInO ₃	Sn, Ge
CdSb ₂ O ₃	Y

Dans une perspective globale, il devient évident que trois substances particulières ont attiré une attention considérable et servent de composants fondamentaux dans diverses technologies contemporaines. Ces matériaux comprennent l'étain dopé à l'oxyde d'indium In₂O₃ : Sn, communément appelé ITO, ainsi que l'oxyde de zinc ZnO et le dioxyde d'étain SnO₂. Dans les sections suivantes, nous donnerons un aperçu de ZnO comme TCO choisi et intégré dans nos travaux de recherche.

1.4.2 Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire de type n avec une grande bande interdite, qui nécessite une énergie de gap de (3,37 eV) à température ambiante [Ozgur et al., 2005]. Il est relativement facile à déposer notamment sous forme de couches minces. C'est l'un des matériaux les plus intéressants pour le développement des diverses industries et des nouvelles applications, notamment dans la fabrication des capteurs de gaz, des applications en piézoélectricité. Grâce à ses propriétés, il est utilisé comme détecteur de pression, ou même dans des dispositifs électriques tels que les redresseurs.

Le ZnO se trouve naturellement sous forme de «zincite» ou peut également être synthétisé artificiellement de manière massive. Ses propriétés uniques ont attiré l'attention de la communauté scientifique à tel point qu'il est maintenant considéré comme le matériau le plus prometteur [BEDIA, 2015] [Perillat-Merceroz, 2011] [BEDIA, 2015].

Au cours des dernières années, l'oxyde de zinc a suscité un vif intérêt en raison de sa forme en couches minces et de ses nanostructures. Il est très utilisé dans de nombreuses applications telles que l'optoélectronique dans le domaine UV, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED), cela grâce à sa forte liaison excitonique (60 meV). Il présente plusieurs avantages, étant un oxyde, comme son absence de combustion et d'explosion en cas d'incendie, ainsi que sa non-toxicité, sa non-pollution, son faible coût et sa grande disponibilité sur Terre [BEDIA, 2015], [Ong et al., 2018]. C'est pourquoi il est devenu un sujet de recherche captivant.

1.4.3 Propriétés cristallographiques du ZnO

Selon les conditions d'élaboration et comme le montre la figure 1.7, le ZnO peut exister sous trois types de structures différentes [Perillat-Merceroz, 2011] :

- La structure hexagonale de type « Würtzite », stable dans les conditions normales
- La structure cubique de type zinc blende, est une structure cubique à face centrée. Cette structure est instable et apparaît sous des pressions élevées.
- La structure rock-salt, Cette structure apparaît aussi sous des pressions très élevées.

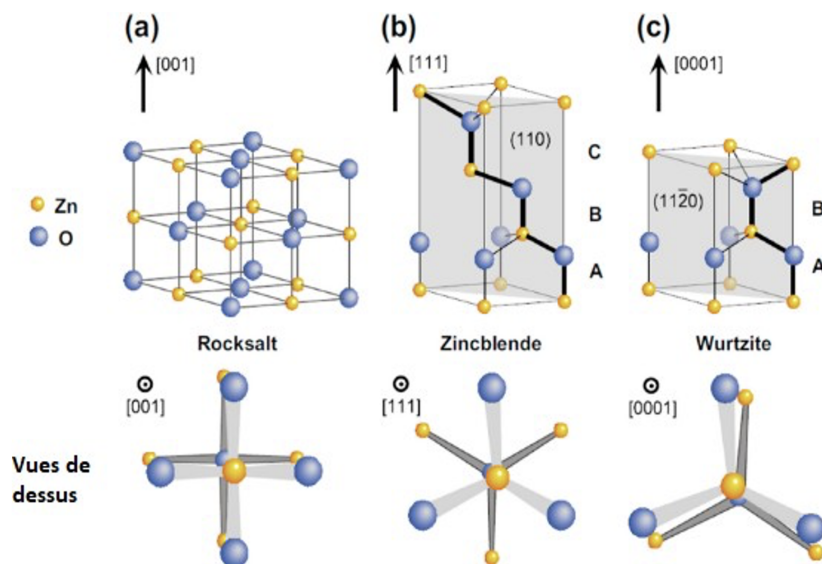


FIGURE 1.7 – Structures cristallines de ZnO : (a) rock-salt cubique ; (b) blende de zinc cubique et (c) wurtzite hexagonale. [Ong et al., 2018]

A température et pression ambiantes, le ZnO cristallise selon la structure la plus stable qui est Wurtzite avec une maille hexagonale caractérisée par les paramètres suivants :

$$a = b = 0.32497 \text{ nm}$$

$$c = 0.52042 \text{ nm}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ \text{ [Perillat-Merceroz, 2011] ;}$$

où

- a est le côté d'un losange constituant la base.
- c le côté parallèle à l'axe OZ.
- α , β ainsi que γ sont les angles entre vecteurs de maille.

Cette structure est décrite par deux réseaux de type hexagonal compact, l'un de Zn et l'autre de O, décalés d'un vecteur qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux selon la direction c . Ainsi, il en résulte un empilement de tétraèdres imbriqués les uns dans les autres [Perillat-Merceroz, 2011] tel qu'au sommet de chacun d'eux se situent quatre atomes d'oxygène entourant un atome de zinc. De plus, la structure Wurtzite est non centra-symétrique, c'est-à-dire que l'atome Zn n'est pas exactement au centre du tétraèdre, mais déplacé de 0.11 Å dans une direction parallèle à l'axe c .

Cette spécificité peut être expliquée par le caractère ionique de la liaison Zn et O dû à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène, ce qui permet en outre d'augmenter le gap par rapport à un matériau qui présente seulement des liaisons covalentes [Zehani, 2015].

D'après les valeurs des rayons ioniques, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant ainsi des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de Zn en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle, et c'est cette caractéristique qui permet d'expliquer certaines propriétés particulières du ZnO liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, sans oublier les propriétés catalytiques et chimiques du solide [Perillat-Merceroz, 2011].

1.4.4 Défauts structurels du ZnO

Durant la synthèse du ZnO, plusieurs paramètres rentrent en jeu et sont difficilement contrôlables. Ceci engendre l'apparition de certains défauts et impuretés dans le matériau. Ces défauts affectent ses propriétés et peuvent être classés en trois catégories :

- **Les lacunes**

C'est l'éjection de l'atome de son site cristallin créant ainsi une vacance. On peut citer des lacunes d'oxygène (V_o) et de zinc (V_{Zn}).

- **Les interstitiels**

Ces défauts sont définis par la présence d'un atome hors du réseau. On peut citer l'interstitiel d'oxygène (O_i) et de zinc (Zn_i).

- **Les anti-sites**

C'est l'occupation d'un atome d'oxygène à la place d'un atome de zinc (ou inversement).

Dans la structure hexagonale de type Wurtzite, il existe des défauts intrinsèques profonds et d'autres peu profonds. Pour ces derniers, certains sont proches de la bande de conduction alors que d'autres, sont proches de la bande de valence. Ces positionnements ont un effet sur les propriétés optoélectroniques du ZnO en induisant des niveaux d'énergie donneurs et accepteurs à l'intérieur de la bande interdite.

De manière générale, on peut dire que les défauts ayant l'énergie de formation la plus basse sous des conditions riches en zinc sont tous de type donneur : V_o , Zn_i et zinc en anti-site d'oxygène ZnO. À l'inverse, sous des conditions riches d'oxygène, les défauts

les plus favorables sont tous de type accepteur : V_{Zn} , O_i et oxygène en anti-site de zinc O_{Zn} [BEDIA, 2015].

1.4.5 Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n qui présente une bande interdite directe dont la largeur vaut environ 3.3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur peut varier, suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.2 eV et 3.39 eV [Perillat-Merceroz, 2011] [Garnier, 2009b].

Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence [Lupan et al., 2011]. Ces deux particules sont liées par l'interaction de COULOMB en formant une seule quasi-particule appelée « exciton » dont l'énergie de liaison est estimée à 60 meV. Cette valeur est bien supérieure à l'énergie thermique qui est d'environ 25 meV à 300 K [BEDIA, 2015].

Rappelons les configurations d'O et Zn

O : $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur de ZnO.

De manière générale, la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs de charge (électrons), précisément en raison des défauts dans la structure et/ou des dopants [Ynineb, 2010]. Le tableau 1.2 résume quelques propriétés électriques du ZnO. Notons aussi que la conductivité de type p a

TABLE 1.2 – Quelques propriétés électriques d'oxyde de zinc

Propriétés	Valeurs
Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$> 10^3$
Résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{-5} à 10^{-3}
Mobilité μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	10 à 10^2
Densité électronique N (cm^{-3})	10^8 à 10^{20}
Énergie E_g (eV)	3.2 à 3.39
Constante diélectrique ϵ	8.34

été obtenue pour la première fois par [Aoki et al., 2002], ce qui était impossible avant .

1.4.6 Propriétés optiques du ZnO

Pour les semi-conducteurs, deux contributions sont importantes lorsqu'on analyse leurs propriétés optiques :

- **Seuil d'absorption inter-bande**

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie qui y est associée est égale ou supérieure à E_g . Ceci sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible.

- **Réflectivité dans l'infrarouge**

Le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspond aux oscillations du plasma des électrons de conduction [Perillat-Merceroz, 2011]. L'oxyde de zinc a un seuil fondamental d'absorption qui se situe dans l'UV et laisse passer jusqu'à 80% de la lumière VIS et le proche IR [Marotel, 2011]. Les propriétés optoélectroniques sont fortement liées à l'indice de réfraction, paramètre qui permet de décrire le comportement de la lumière dans un matériau, et selon l'orientation du cristal on distingue deux types d'indices :

- **L'indice de réfraction ordinaire n_o**

Lorsque le rayon est propagé dans une direction ayant une polarisation parallèle à l'axe optique (axe c).

- **L'indice de réfraction extraordinaire n_e**

Défini par une polarisation perpendiculaire à l'axe c du cristal [Habba, 2017]. La structure Wurzite du ZnO, de par son asymétrie, implique une anisotropie de son indice de réfraction. Sous la forme massive, il est égal à 2, par contre, sous la forme de couche mince, cet indice ainsi que son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration et leurs valeurs sont, respectivement, de $1.90 \sim 2.20$ et 10^4 cm^{-1} [Marotel, 2011].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, le ZnO émet des photons : ce phénomène correspond à la luminescence. Dans les couches minces stœchiométriques, cette luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. [Fons et al., 2000] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau élaboré [Zehani, 2015].

1.4.7 Le dépôt de l'oxyde de zinc par voie électrochimique

Dans notre travail de recherche et pour l'élaboration des couche minces de ZnO, la voie électrochimique est sélectionné comme technique de dépôt. La synthèse électrochimique est l'une des méthodes les plus répandues dans l'électrodéposition des métaux. Elle se résume en la réduction des ions métalliques présents en solution, pour obtenir des dépôts.

Le principe de cette méthode nécessite :

— Un substrat conducteur ou semi-conducteur (Cuivre, Or, Co-

balt, Si,...) sur lequel va s'effectuer le dépôt. Ce substrat constitue la cathode qui est l'électrode de travail.

- Un Électrolyte : qui est une solution contenant des ions métalliques M^{n+} .
- Une Électrolyte de référence (anode) : qui est en Ag / AgCl.
- La contre-électrode : qui est en métal noble Platine ou en Or.

La polarisation des électrodes provoque une migration des ions métalliques vers la cathode (électrode de travail) ses derniers sont neutralisés par les électrons fournis par cette cathode selon la réaction suivante :



Mais le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale de formation de l'oxyde peut se résumer comme suit :



avec

P(M) : précurseur de métal.

P(O) : précurseur de l'oxygène.

Ces derniers doivent être dissous dans une solution. L'ensemble forme l'électrolyte [Nyffenegger et al., 1998].

1.4.8 Domaine d'utilisation du ZnO

Dans diverses industries, le ZnO sous forme de poudre est largement utilisé. Les caoutchoucs, par exemple, bénéficient de l'activation de la vulcanisation en incorporant des quantités variables de ZnO qui améliore la conductivité thermique et la résistance à

l'usure, réduisant ainsi le vieillissement du caoutchouc.

Dans les peintures, l'élément confère une meilleure rétention de la couleur et une protection contre les ultraviolets.

Pour les céramiques comme le verre et la porcelaine, le ZnO diminue le coefficient de dilatation [Kim et al., 2007].

L'oxyde de zinc occupe une place importante dans le domaine de l'électronique, en raison ses caractéristiques semi-conductrices, catalytiques et optiques lorsqu'il est en couche mince. Les propriétés piézoélectriques des films de ZnO les rendent idéales pour diverses applications, notamment les détecteurs mécaniques, les appareils électroniques tels que les filtres et les redresseurs, et les résonateurs pour les communications radio [Gorla et al., 1999]. Les détecteurs de gaz peuvent utiliser de fines couches d'oxyde de zinc comme capteurs chimiques très sensibles.

L'oxyde de zinc (ZnO) a trouvé des applications non seulement dans le domaine optoélectronique [Liu et al., 2009], [Suwanboon et al., 2013] mais aussi dans les bio-applications en raison de ses propriétés respectueuses de l'environnement [Joshi et al., 2012] [Singh et al., 2012] [Kaur et al., 2022], [Rajput et Kaur, 2013]. Les nanoparticules de ZnO ont été récemment étudiées et semblent avoir un effet antibactérien mais sans réaction avec les cellules humaines [Garshasbi et al., 2017]. Alors, comment les ZnO NPs détruisent les micro-organismes Liu et al [Liu et al., 2011] ont abordé un sujet très important concernant le mécanisme d'action de ZnO NPs contre les bactéries [Verma et al., 2020]. Ils ont prouvé que sous irradiation lumineuse, ZnO peut produire des paires électron-trou (e^- , h^+) avec des énergies très élevées [Verma et al., 2020].

A la surface des ZnO NPs, les paires (e^- , h^+) créées influencent la réaction d'oxydo-réduction qui génère des radicaux hydroxyles et perhydroxil (OH^- , HO_2^-) et des anions superoxydes (O_2^-). En

présence de ces radicaux, les cellules des micro-organismes vont être immédiatement détruites. Par ailleurs, un autre mécanisme a été proposé par [Sharma et al., 2010] [Rajput et Kaur, 2013] : l'effet bactéricide des ZnO NPs s'explique principalement par la rupture de la double couche lipidique de bactéries aboutissant à la fuite du contenu cytoplasmique.

1.5 Silicium Poreux comme substrat

La nature du substrat influence les propriétés structurales de la couche à déposer. La même molécule déposée sur deux substrats différents nous permet d'obtenir des couches minces qui peuvent avoir des propriétés physiques sensiblement différentes. Le substrat peut être isolant amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou il peut être conducteur comme ITO (Indium Thin Oxyde).

1.5.1 Le silicium

Le silicium ou Si est utilisé depuis très longtemps sous forme d'oxyde de silicium amorphe comme composant essentiel du verre, du ciment ou des céramiques. Le silicium pur est aujourd'hui utilisé pour ses propriétés semi-conductrices dans les circuits intégrés. Il existe deux types de silicium dans la nature, le silicium organique et le silicium minéral qui est le principal constituant de la couche terrestre après l'oxygène. On le trouve sous forme amorphe ou cristalline dans de nombreuses roches.

Dans sa forme la plus simple, il est composé d'un atome de silicium et de deux atomes d'oxygène SiO_2 [Chenoufi, 2005]. Le silicium est un élément électropositif, tétravalent, métalloïde de masse atomique 28 A.

A l'état naturel, on trouve toujours le silicium sous forme oxydée. Il a une forte affinité pour l'oxygène. La forme oxydée est une forme pauvre en énergie et peu réactive. La structure du silicium est la même que celle du diamant (cubique $Fd\bar{3}m$), a une bande interdite de $\Delta E=1.12\text{eV}$. Avec le dopage, on obtient deux type de silicium type n et type p. La conduction dite type n (négative) est assurée par des électrons, la conduction de type p (positive) est assurée par des trous [Lang et al., 1995].

1.5.2 Le silicium poreux

Le silicium poreux ou Sip, matériau poreux polyvalent, fait partie intégrante de nombreuses applications dans les domaines électrique et optoélectronique, les piles à combustible, les batteries, les diagnostics et l'administration de médicaments [Canham, 1996] [Gorla et al., 1999] [Jaouadi et al., 2012] [Anglin et al., 2008].

Les propriétés de Sip peuvent être ajustées dans un nombre important de domaines différents, notamment la structure, la mécanique, l'optique, l'électricité, la température, les émissions et la physico-chimie. Certaines propriétés, en particulier la biodégradabilité en médecine et la luminescence, résultent uniquement de la porosification à l'échelle nanométrique du Si [Karbassian, 2018].

1.5.3 Propriétés du silicium poreux

La morphologie est l'aspect le moins quantifiable de ce matériau en raison de l'extrême richesse des détails relatifs à la gamme de variations de la taille, de la forme, de l'orientation, de la ramification, de l'interconnexion et de la distribution des pores. La figure 1.8 illustre schématiquement les quatre aspects morphologiques différents du silicium poreux et leurs variations.

- **Orientation**

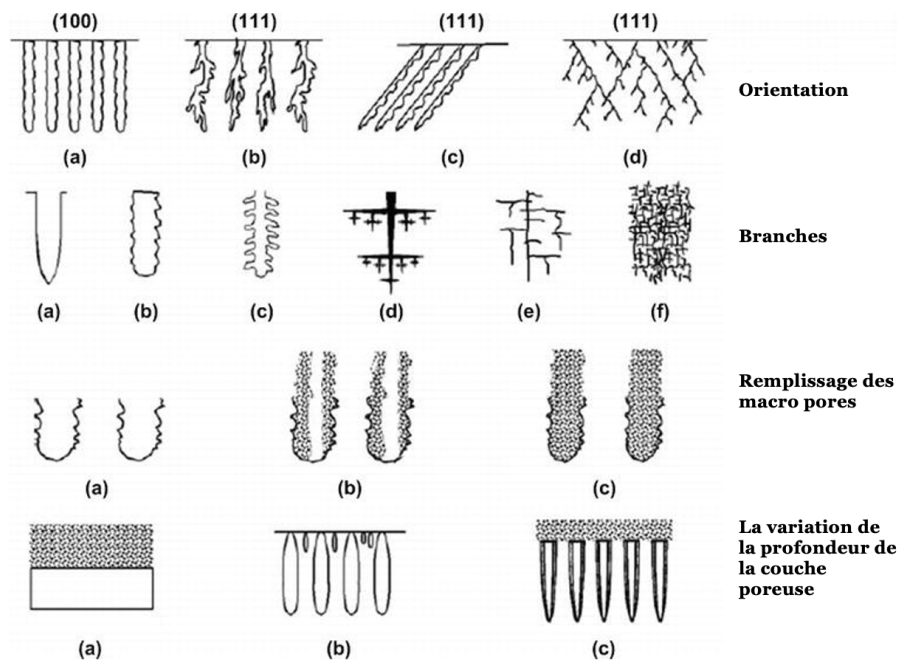


FIGURE 1.8 – Caractéristiques morphologiques du silicium poreux.
 [Karbassian, 2018]

- (a) aligné sur la direction $\langle 100 \rangle$ et la source des trous.
- (b) grossièrement aligné sur la source des trous.
- (c) partiellement aligné sur la direction $\langle 111 \rangle$ et la source des trous.
- (d) aligné uniquement sur la direction $\langle 111 \rangle$;
- **Branches**
- (a) parois de pore lisses.
- (b) branches plus courtes que le diamètre.
- (c) branche de deuxièmes niveaux uniquement.
- (d) branches dendritiques.
- (e) pores principaux avec branches de deuxième et troisième niveau.
- (f) branches denses, aléatoires et courtes.
- **Remplissage des macropores**
- (a) non remplis.
- (b) partiellement remplis de Si microporeux.
- (c) entièrement remplis de Si microporeux.

- **variation de la profondeur de la couche poreuse.**

- (a) une seule couche de Si microporeux.
- (b) une seule couche de Si macroporeux avec des pores plus petits près de la surface.
- (c) une couche de Si microporeux sur le Si macroporeux

1.5.4 Fabrication de silicium poreux

Depuis la découverte du silicium poreux en (1990) par le pionnier dans le domaine Leigh Canham, plus de 20 technologies ont été développées pour produire des structures de silicium poreux [Karbassian, 2018] [Deresmes et al., 1995].

Parmi ces méthodes, on s'intéresse à l'anodisation électrochimique, également appelée la gravure anodique, a été la méthode la plus courante pour la fabrication de silicium poreux au cours ces dernières années.

La plaquette de silicium sur le point d'être gravée sert d'anode, le platine ou tout autre matériau conducteur résistant à l'acide fluorhydrique (HF), comme le graphite, sert d'électrode de cathode, et le corps de la cellule est constitué de polymères résistants à l'acide, comme le PTFE. Lorsque la plaquette est imbibée d'HF, toute surface de silicium exposée à l'électrolyte est porosifiée tant que la densité de courant reste inférieure à la valeur critique ($J < J_{PSL}$) [Halimaoui, 1997].

- Les charges électriques positives sont injectées par le générateur de courant.
- Les charges traversent le silicium, jusqu'à l'interface avec l'électrolyte.
- Les ions fluor migrent vers cette interface, sous l'effet du champ électrique.

- La combinaison des ions (-) avec les charges positives (+) provoque l'arrachement des atomes de silicium [Dutta et al., 2002].

1.5.5 Règles d'obtention du silicium poreux

Avant la polarisation du silicium et l'obtention du poreux, il est préférable de suivre d'abord la densité courant/tension (J/V) caractéristique du Si n dans l'acide fluorhydrique, pour garantir de bonnes conditions de fonctionnement.

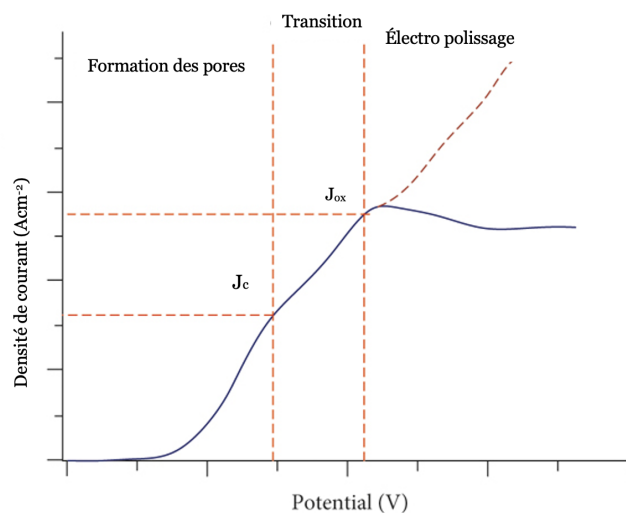
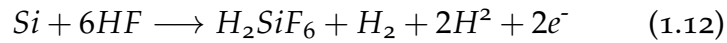


FIGURE 1.9 – la caractéristique densité de courant-potentiel (J-V) du Si p dans une solution HF.

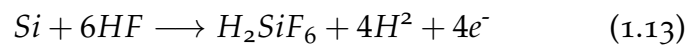
La Figure 1.9 montre la caractéristique densité de courant-potentiel (J-V) obtenue sur un substrat de silicium dans un milieu HF. on observe trois zones :

- Au niveau de la première zone, il y a formation des pores due à une dissolution localisée, pour des densités de courant inférieures à une valeur appelée densité de courant critique (J_c). Pour la formation des pores, la demi-réaction anodique

peut être écrite comme suit :



- Au niveau de la deuxième zone qui est une zone de transition J, on peut obtenir une porosité très intense et un début de polissage de la surface du substrat.
- Au niveau de la troisième zone J_{ox} c'est le polissage électrochimique. Cette zone est due à la dissolution homogène [Dutta et al., 2002]. Dans le cas de l'électro-polissage, la réaction proposée est :



1.5.6 Les paramètres influençant les pores

— Nature du substrat

Les différents types de morphologies et la géométrie du silicium poreux sont contrôlés et classifiés selon :

- Type de substrats utilisé dopage (n,p) détermine le type de silicium poreux : nano, méso ou macroporeux [Ghellai et al., 2008].
- Niveau de dopage (résistivité).
- L'orientation cristallographique du substrat détermine également la direction de propagation des pores au sein du silicium poreux [Ait-Hamouda et al., 2003].

— Densité du courant

La densité du courant d'anodisation est un paramètre essentiel pour le contrôle de la morphologie du silicium poreux. Pour une concentration d'acide fluorhydrique donnée, la vitesse de gravure et la porosité augmentent avec la densité du courant. Comme le montre le modèle de [Balagurov et al., 2001].

Il existe deux principaux régimes de courant d'anodisation qui sont en fonction de la valeur de la densité de courant :

- a- *Faible densité de courant* : gravure localisée au fond des pores.
- b- *Moyenne densité de courant* : élargissement des pores.
- c- *Forte densité de courant* : régime d'électro-polissage.

— Composition de l'électrolyte

L'acide fluorhydrique composant l'électrolyte est initialement en dilution dans l'eau à hauteur de 48 % maximum, car le silicium est hydrophobe. L'HF pur ne pénètre pas dans les pores initiés ; l'éthanol est le plus couramment utilisé, car il mouille parfaitement la surface du silicium. Pour une même densité de courant et une concentration faible en HF, la quantité des ions fluor est faible, la gravure est lente, ce qui favorise une propagation latérale. Par contre, pour une concentration forte en HF, la gravure est rapide, une croissance anisotrope des pores et une gravure au fond des pores est observée [Kondoh et al., 1999].

1.5.7 Les types de Si poreux

Selon le diamètre des pores, on distingue trois types de silicium poreux.

Le silicium nano-poreux

Il est obtenu à partir d'un substrat de type p moyennement dopé. Il peut également être obtenu à partir d'un substrat de type n faiblement dopé et éclairé. Sa morphologie est spongieuse, homogène et isotrope. Ces pores ont un diamètre compris entre 1 et 5 nm [De Stefano et al., 2004].

Le silicium macroporeux

Ce type de pores est obtenu à partir d'un substrat de type n ou p faiblement dopé. Pour ces deux types, l'attaque est anisotrope. Les macrospores se propagent dans deux orientations privilégiées. Le type n nécessite l'obscurité et le type p nécessite un électrolyte non aqueux contenant du HF. Ces pores ont un diamètre compris entre 0.1 et 10 μm [De Stefano et al., 2004].

Le silicium méso-poreux

Il est obtenu à partir du silicium de type p+ ou n+ (fortement dopé). La gravure s'effectue sans problèmes du fait de la forte concentration des porteurs dans le matériau. Ces pores ont un diamètre compris entre 10 et 100 nm [De Stefano et al., 2004].

1.5.8 Les caractéristiques du silicium poreux

La porosité

C'est le rapport entre le volume poreux et le volume total de la structure poreuse généralement exprimée en %. Cette caractéristique macroscopique peut être mesurée par gravimétrie. Il est important de noter que la porosité est une valeur moyenne et que pour la même porosité, différentes morphologies du matériau peuvent être obtenues [Föll, 1991].

La surface spécifique

La surface spécifique est la surface de silicium accessible (appelé surface développée) par unité de volume de matière poreuse ; elle est définie comme étant le rapport entre la surface développée et le volume de la couche poreuse. Cette surface spécifique est généralement déterminée par mesure BET (méthode Brunauer, Emmett et Teller), qui consiste en l'adsorption d'un gaz sur toute la surface du matériau poreux [Smith et Collins, 1992]. La surface spécifique peut atteindre jusqu'à $800 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$.

La morphologie

La morphologie du silicium poreux, c'est-à-dire essentiellement la taille et la forme de ses pores, est assez compliquée et dépend principalement du type du substrat utilisé pour l'anodisation.

L'épaisseur

L'épaisseur des couches du silicium poreux croît linéairement avec le temps d'anodisation, et peut être déterminée soit par la pesée de l'échantillon si sa porosité et ses dimensions latérales sont connues, soit par observation en coupe par microscopie électronique

à balayage MEB [[Zouadi, 2006](#)].

1.5.9 Applications du silicium poreux

Le silicium poreux est un matériau polyvalent qui peut être fabriqué par différentes méthodes et modifié par divers traitements. Il a attiré l'attention des chercheurs et des ingénieurs en raison de ses applications prometteuses. Les spécifications propres à sa structure qui comporte de nombreux pores minuscules, et lui confère une grande surface et des propriétés optiques intéressantes. Le silicium poreux a de nombreuses applications potentielles dans divers domaines connus, tels que

- La microélectronique.
- Le photovoltaïque.
- L'optoélectronique.
- La détection chimique.

Ces dernières années, d'autres domaines on inclut l'utilisation du silicium poreux en vue de nouvelles perspectives.

la biomédecine

Le silicium poreux peut être utilisé comme système d'administration de médicaments, comme biocapteur, comme agent de bio-imagerie, comme échafaudage d'ingénierie tissulaire et comme plateforme d'immunothérapie [[Xifre-Perez et al., 2015a](#)]. Le silicium poreux peut être adapté pour contrôler la libération de médicaments, pour améliorer la biocompatibilité et la biodégradabilité des implants, pour détecter des biomolécules et pour moduler la réponse immunitaire [[Xifre-Perez et al., 2015a](#)].

Les cellules solaires

Le silicium poreux peut être utilisé comme couche de piégeage de la lumière, comme couche de passivation, comme revêtement antireflet ou comme substrat pour les cellules solaires à couche mince [Karbassian, 2018] [Kuntyi et al., 2022]. Le silicium poreux peut augmenter l'efficacité et réduire le coût de la conversion de l'énergie solaire en améliorant l'absorption de la lumière, en réduisant la recombinaison de surface, en améliorant les propriétés optiques et en permettant la fabrication de dispositifs flexibles [Karbassian, 2018] [Kuntyi et al., 2022].

Les capteurs

Le silicium poreux est un matériau qui trouve de nombreuses applications dans les capteurs, tant optiques qu'électriques. Les pores qui se trouvent dans le silicium poreux peuvent modifier la façon dont la lumière et l'électricité interagissent avec le matériau, en fonction de la taille, de la forme et de la chimie de surface des pores. Le silicium poreux peut être utilisé pour détecter différents gaz, d'humidité, de température, de pression, de pH et d'agents chimiques ou biologiques. Le silicium poreux peut détecter des changements dans l'environnement en mesurant les variations de ses propriétés électriques, optiques, mécaniques ou des produits chimiques et molécules biologiques en mesurant les changements de leurs propriétés optiques ou électriques lorsqu'ils y sont exposés.

- *Les biocapteurs optiques*

Ces capteurs utilisent le silicium poreux comme plate-forme pour immobiliser des molécules biologiques, telles que des anticorps, des enzymes ou de l'ADN, qui peuvent reconnaître des cibles spécifiques. Lorsque la cible se lie à la molécule biologique, elle modifie les propriétés optiques du silicium poreux, telles que sa réflectance, sa transmission ou sa lu-

minescence. Ces changements peuvent être mesurés par une source de lumière et un détecteur. Les biocapteurs optiques basés sur le silicium poreux peuvent être utilisés pour le diagnostic médical, la surveillance de l'environnement, la sécurité alimentaire et la biotechnologie [Moretta et al., 2021].

- *Les capteurs de gaz électriques*

Ces capteurs utilisent du silicium poreux comme couche de détection qui peut réagir avec différents gaz, tels que l'hydrogène, l'ammoniac, l'éthanol ou le monoxyde de carbone. Lorsque les molécules de gaz pénètrent dans les pores du silicium, elles modifient ses propriétés électriques, telles que sa capacité, sa résistance ou son courant. Ces changements peuvent être mesurés par un circuit électrique. Les capteurs de gaz électriques basés sur le silicium poreux peuvent être utilisés pour le contrôle de la qualité de l'air, le contrôle des processus industriels, la sûreté et la sécurité [Canham, 2014].

Le silicium poreux est un matériau fascinant qui peut être fabriqué et modifié de différentes manières pour s'adapter à différentes applications. Il présente de nombreux avantages par rapport à d'autres matériaux, tels que son faible coût, sa grande sensibilité, sa grande surface, la taille réglable de ses pores et sa compatibilité avec la technologie du silicium [Ramirez-Gonzalez et al., 2020]. Le silicium poreux est également biocompatible, ce qui le rend adapté aux applications biomédicales [Pacholski, 2013].

1.6 L'Oxyde d'Aluminium Al_2O_3

L'alumine, également connue sous le nom d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), est un composé chimique principalement constitué de molécules d'oxygène et d'aluminium. Il s'agit d'une substance cristalline que l'on trouve à l'état naturel sous diverses formes, notam-

ment le saphir et le rubis, qui sont généralement formés à partir du corindon (Espèce minérale composée d'oxyde d'aluminium anhydre cristallisé, de formule brute Al_2O_3). Il s'agit de l'oxyde d'aluminium le plus répandu (Al_2O_3), parmi les oxydes d'aluminium et il est spécifiquement identifié comme oxyde d'aluminium [Hoffmann et al., 2021]. L'alumine est couramment utilisée comme couche diélectrique dans les appareils électroniques en raison de sa constante diélectrique élevée et de sa stabilité thermodynamique lorsqu'elle est utilisée avec du silicium. La constante diélectrique de l'alumine pure est d'environ 10^3 [Hoffmann et al., 2021].

Al_2O_3 est une substance cristalline qui est utilisée comme matière première pour la fusion de l'aluminium. Elle sert également de matière première pour une large gamme de produits céramiques avancés et d'agent actif dans les traitements chimiques. L'alumine est un isolant électrique mais a une conductivité thermique relativement élevée ($30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour un matériau céramique. Elle est insoluble dans l'eau. L'alumine est une substance amphotère, ce qui signifie qu'elle peut réagir à la fois avec les acides et les bases. Elle présente une résistance élevée à l'abrasion et aux attaques chimiques, ainsi qu'une résistance à l'usure.

L'oxydation de l'aluminium par traitement thermique rapide est un processus qui consiste à chauffer l'aluminium à des températures élevées en peu de temps pour former une fine couche d'oxyde d'aluminium sur la surface. L'oxyde d'aluminium est un matériau céramique qui présente une conductivité thermique et des propriétés d'isolation électrique élevées [Nam et al., 2017].

Le traitement thermique rapide peut être effectué à l'aide de lampes chauffantes ou de masses thermiques chauffées [Chen et al., 2021]. Les avantages du traitement thermique rapide sont notamment une meilleure uniformité, une moindre redistribution des dopants, une moindre contamination et des effets photochimiques. Le traitement thermique rapide peut également être utilisé à d'autres

fins, telles que l'activation de dopants, la refusion de métaux, la formation de siliciures et le dépôt chimique en phase vapeur [Chen et al., 2021].

1.6.1 Propriété diélectrique Al_2O_3

L'alumine est un diélectrique linéaire économique qui possède une haute résistance à la rupture ($300\text{-}700 \text{ MV m}^{-1}$) et une permittivité relative stable (8,6-10) du courant continu aux fréquences GHz, en conjonction avec son exceptionnelle stabilité chimique, optique et thermique [Huang et al., 2018]. En tant que matériau diélectrique, l'alumine présente les propriétés clés d'une constante diélectrique et d'une rigidité diélectrique élevées entre les fréquences DC et GHz et a fait l'objet d'une attention considérable pour explorer son application potentielle dans les condensateurs à haut stockage d'énergie [Su et al., 2017].

1.6.2 Les applications de Al_2O_3

L'alumine a été utilisée dans le développement de nombreux dispositifs en raison de ses propriétés uniques. Elle présente une surface élevée, une bonne biocompatibilité et une excellente stabilité chimique, ce qui en fait un matériau idéal pour ces applications [Huang et al., 2018]. Des dispositifs à base d'alumine ont été mis au point pour diverses applications, notamment des dispositifs électroniques et l'optoélectronique. Al_2O_3 est également utilisée comme substrat pour l'immobilisation de matériaux actifs dans des microcondensateurs et des dispositifs de stockage d'énergie [Su et al., 2017].

L'oxyde d'aluminium, est un biomatériau de premier plan utilisé pour des applications médicales spécialisées, telles que les implants bioniques et l'ingénierie tissulaire [Ruys, 2018]. C'est le seul biomatériau commercialement viable pour les paliers des prothèses

orthopédiques de la hanche [Ruys, 2018]. Al_2O_3 est utilisée pour la fabrication d'implants et peut se présenter sous la forme de saphirs monocristallins ou de polycristaux de haute densité et qualité [Al-Moameri et al., 2020].

En raison de sa grande inertie, qui se traduit par une biocompatibilité et une insensibilisation des tissus exceptionnelles, Al_2O_3 présente des avantages significatifs par rapport à d'autres produits dans les utilisations biomédicales [Al-Moameri et al., 2020] [Xifre-Perez et al., 2015b] [Vaiani et al., 2023].

Par exemple, elle est plus efficace pour les charges de compression dans les articulations et les dents artificielles, car sa résistance à la compression est supérieure à sa résistance à la traction [Al-Moameri et al., 2020] [Vaiani et al., 2023]. Des tentatives ont également été faites pour recouvrir d'alumine des substrats en acier afin de bénéficier de sa biocompatibilité exceptionnelle et de résister à l'oxydation du métal [Al-Moameri et al., 2020] [Xifre-Perez et al., 2015b] [Vaiani et al., 2023].

Conclusion

A travers ce chapitre, un examen détaillé a été mené sur les oxydes conducteurs transparents, qui constituent un domaine de recherche et de développement durable fructueux depuis de nombreuses années. Les investissements dans ce secteur technologique continuent de croître, ce qui en fait un domaine d'études très attractif. Les matériaux explorés lors des recherches précédentes ont été analysés de près, avec un accent particulier sur leurs principales caractéristiques structurel et, plus important encore, leurs attributs optiques et électriques. Nous avons approfondi leurs applications avec une attention particulière.

En outre, un aspect essentiel de la présentation s'est concentré sur les inventions des couches minces et les différents moyens utilisés pour les produire, suivi d'un examen complet des diverses méthodes et approches utilisées dans le développement des matériaux, avec un accent particulier sur le rôle des oxydes ciblés.

L'aspect théorique présenté dans ce chapitre a permis d'identifier les objectifs premiers du chapitre suivant. Dans la section expérimentale, une série de techniques, de caractérisation, d'équipements et de matériaux ont été présentés pour détailler le développement du dispositif de recherche.

Chapitre 2

TCO - ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

"I am one of those who think that science has great beauty. [...] Without the curiosity of the mind, what would we be? This is indeed the beauty and nobility of science : the endless desire to push the boundaries of knowledge, to track down the secrets of matter and life without preconceived ideas of possible consequences."

Marie Curie

*(November 7, 1867 – July 4, 1934)
a Polish physicist and chemist, naturalized French. With her husband, Pierre Curie, she received the Nobel Prize in physics in 1903 for their research on radiation and then the Nobel Prize in chemistry in 1911 for her work on polonium and radium.*

Introduction

Au XVII^e siècle, Hooke, Newton et d'autres scientifiques ont été les premiers à reconnaître l'importance du fin film en optique. Une couche de matériau appelée "substrat" est recouverte d'une fine pellicule, cette dernière modifie les propriétés du substrat [Hariech, 2009]. L'épaisseur de la couche est faible, de l'ordre de quelques nm à quelques μm . L'appellation "mince" vient de ce fait.

Ces propriétés, qui comprennent des caractéristiques mécaniques, électriques et magnétiques, ont été observées dans les couches minces depuis lors. Leur comportement optique unique a contribué au développement de diverses applications industrielles [Chauvin, 2017] [Gould et al., 2017].

2.1 Techniques de dépôt des couches minces

Les techniques de dépôt des couches minces sur un substrat se divisent en deux grandes catégories selon le processus suivi, soit un dépôt physique ou un dépôt chimique.

2.1.1 Dépôt physique

Le dépôt physique fait référence à des techniques expérimentales dans lesquelles un matériau est libéré d'une source pour être déposé sur un substrat à l'aide de processus mécaniques, électromécaniques ou thermodynamiques.

Pulvérisation cathodique

Le principe de cette technologie réside dans le bombardement d'un matériau cible avec des particules de haute énergie qui doivent

être déposées sur un substrat solide. Les substrats à revêtir sont placés dans une chambre à vide contenant un gaz inerte et une charge électrique négative est placée sur le matériau cible à déposer, ce qui crée du plasma dans cette chambre.

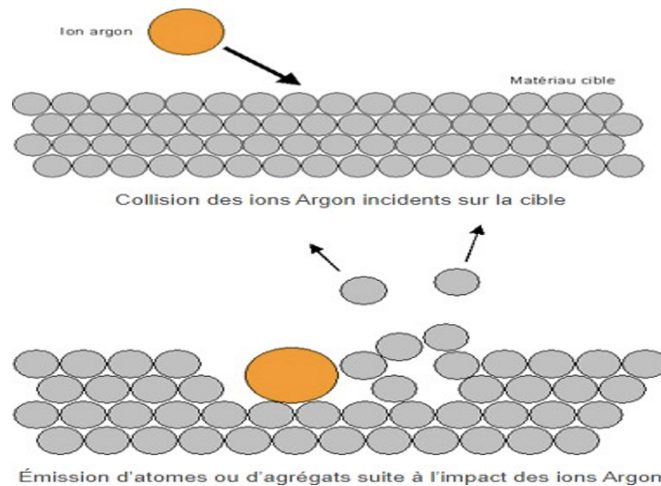


FIGURE 2.1 – La pulvérisation cathodique : la collision et l'émission.

Comme le montre la figure 2.1, on peut résumer les étapes de ce processus de dépôt comme suit :

- Le champ électrique, engendré par la différence de potentiel à l'intérieur de la chambre de dépôt, induit un mouvement de particules chargées positivement.
- Ces particules sont attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec elle menant ainsi à un bombardement.
- Ce bombardement provoque à son tour la pulvérisation d'atomes (ou d'agrégats d'atomes) depuis la cible vers le substrat au niveau duquel ils vont se condenser.

À l'échelle macroscopique, on pourrait comparer le phénomène physique qui rentre en jeu dans ce type de dépôt à la casse au billard. Aussi, afin d'avoir une efficacité au niveau du taux de pul-

vérisation, le gaz plasmagène communément utilisé est l'argon : sa masse atomique, sa neutralité (couche de valence complète) ainsi que son coût en font le candidat idéal. Enfin, il est à noter que la pulvérisation cathodique a deux autres variantes :

* La pulvérisation cathodique magnétron [[Kelly et Arnell, 2000](#)].

* La pulvérisation cathodique diode [[Logan, 1990](#)].

Évaporation thermique sous vide

Contrairement à la pulvérisation cathodique qui est basée sur un principe mécanique de bombardement atomique, ou plus exactement ionique, l'évaporation thermique sous vide quant à elle est basée sur un principe de dépôt thermique qui repose sur deux processus :

— L'échauffement qui permet à la matière d'atteindre son point de fusion puis, dans un second temps, son point d'évaporation pour laisser la source s'échapper. Dans cette technique le dépôt peut être engendré par plusieurs phénomènes :

* **Effet Joule** grâce à un courant de quelques centaines d'Am-pères.

* **Bombardement électronique** grâce à un canon à électron.

* **Une évaporation assistée par faisceau d'ions** (IBAD pour « Ion Beam Assisted Deposition ») [[TAMACHA, 2008](#)].

— La condensation vers l'état solide de la matière évaporée de la source une fois qu'elle arrive sur le substrat.

Épitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jets moléculaires, ou MBE pour « Molecular Beam Epitaxy » est une technique de dépôt de matériaux en couches minces dont le principe de fonctionnement est relativement simple : des atomes, ou des grappes d'atomes, produits en chauffant une source solide (évaporation par effet Joule, par rayonnement ou par bombardement électronique), vont migrer dans un environnement UHV « Ultra High Vacuum » et empiéter sur la surface chaude du substrat où ils peuvent diffuser et éventuellement s'intégrer en croissance au film [Biasioli et Sorba, 2001] [Bourezg, 2018].

Ablation laser pulsée

Le dépôt de couches minces par ablation laser pulsée PLD « Pulsed Laser Deposition » est basé sur l'interaction entre la matière et un faisceau laser impulsionnel dont la durée d'impulsion se compte en nanosecondes. Cette technique est conceptuellement simple et ses étapes peuvent être résumées dans les points qui suivent [Alain, 2014] :

- Un faisceau laser est guidé selon un chemin optique à l'aide de lentilles et de miroirs jusqu'à son entrée dans le bâti de dépôt. Ceci permet sa focalisation sur le plan des cibles (solides ou liquides).
- L'énergie est partiellement absorbée et si sa densité (fluence) est supérieure au seuil d'ablation du matériau, l'interaction laser-matériau résulte en la création d'un plasma constitué d'espèces partiellement ionisées dirigé perpendiculairement à la surface de la cible.
- Le plasma, qu'on appelle généralement le « panache », est ensuite condensé sur un substrat placé à une distance de quelques centimètres face à la cible. En parallèle, ce substrat

est chauffé à une température élevée pour assurer la cristallisation du matériau déposé. Il s'en suit donc la nucléation et la croissance du film, cette croissance est obtenue impulsion après impulsion.

2.1.2 Dépôt chimique

Le dépôt chimique fait référence au processus expérimental qui fait intervenir un précurseur fluide volatil pour produire un changement sur une surface substrat, la revêtant ainsi par un film déposé chimiquement.

Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD « Chemical Vapor Deposition » est l'un des procédés les plus couramment utilisés pour recouvrir presque toutes les surfaces du substrat utiliser. Il consiste à déposer un matériau solide à partir d'une phase gazeuse ; ceci est réalisé au moyen d'une réaction chimique entre les précurseurs volatils et la surface des matériaux à revêtir. Lorsque ces gaz précurseurs passent sur la surface du substrat chauffé (sa température est critique et peut influencer différentes réactions), une phase solide se dépose sur ce dernier.

Il existe plusieurs variantes du processus CVD classique. On peut citer [Barbe et al., 2014] :

- Le dépôt chimique en phase vapeur métal-organique (MOCVD).
- Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD).
- Le dépôt chimique en phase vapeur au laser (LECVD).
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Sol Gel

Le procédé sol gel, venant de « solution-gélification », est l'une des nombreuses méthodes utilisées pour élaborer des films minces.

L'idée de base de ce procédé, qui consiste essentiellement en l'hydrolyse et la condensation d'un mélange de précurseurs, repose sur une réaction chimique de type polymérisation à basse température qui se déroule comme suit Figure 2.2 :

- Une suspension stable « sol » est mise au point à partir de précurseurs chimiques en solution. Ce sol est une solution colloïdale d'entités moléculaires plus ou moins grosses (1 à 1000 nm) et ramifiées [Daoudi, 2003] [Ynineb, 2010].
- Une étape de gélification va faire évoluer le sol par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide : le mélange est alors dans l'état de « gel ».
- Le gel, dit humide, est ensuite transformé en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on dit « aéro-gel ») ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on dit

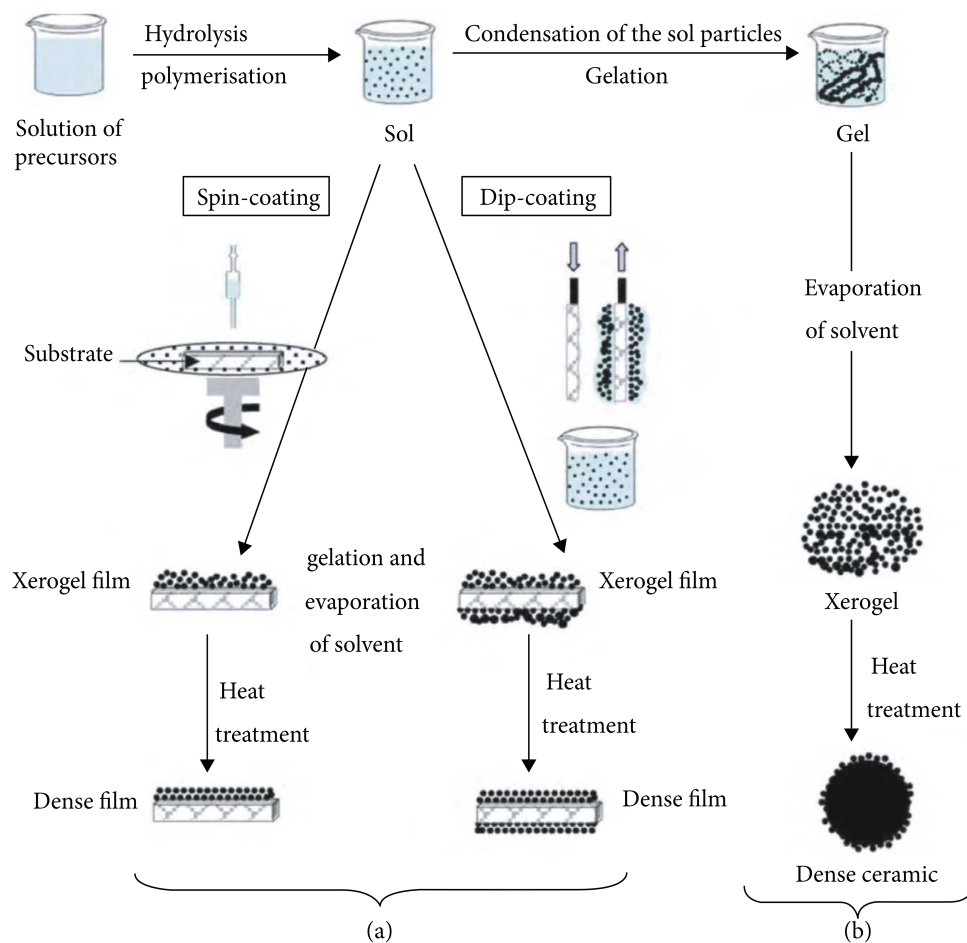


FIGURE 2.2 – Les étapes de la méthode Sol Gel. [Messaoud, 2011]

« xérogel ») [Ynineb, 2010].

Le dépôt d'un Sol Gel peut être réalisé de deux manières différentes :

- **Le spin-coating ou tournette**

Ça consiste à le verser sur un substrat mis en rotation afin que le dépôt se fasse grâce aux forces de centrifuge [Birnie, 2004].

- **Le dip-coating ou trempé**

Moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer suivant une vitesse qui est généralement assez lente [Puetz et Aegerter, 2004].

Pyrolyse par pulvérisation

La pyrolyse par pulvérisation [Park, 2021] est une technique qui nécessite une solution de précurseur, un substrat chauffé et un atomiseur. Dans ce processus, la solution est atomisée en petites gouttes et ces gouttelettes sont transférées sur le substrat chauffé grâce au gaz qui génère des films minces [Alves et al., 2013] [Baba, 2013] [Boulmelh, 2015]. L'aérosol à nuage atomique génère des gouttelettes plus grosses grâce à la méthode de pulvérisation ultrasonique qui détermine les gouttelettes plus petites. Cela influence la morphologie de la surface du matériau.

La pyrolyse par pulvérisation est très efficace, rentable et utilise un équipement simple. Les couches minces produites ont une grande surface de couverture du substrat et un potentiel d'homogénéité de la synthèse de masse. Cependant, la pyrolyse par pulvérisation ne semble pas utile en raison de la mauvaise qualité de la couche mince, de la décomposition thermique et de la convection de la vapeur. Les vapeurs sont générées en raison de la différence de température, qui empêche la source de se lier au substrat.

Le tableau 2.1 résume quel ques TCO et leur propriétés de transmittance et leur énergies de gap déposés avec différentes techniques

2.1.3 Croissance des couches minces

Une fois le dépôt amorcé et dans les cas les plus classiques, la couche va croître selon trois modes Illustrer dans la figure 2.3 :

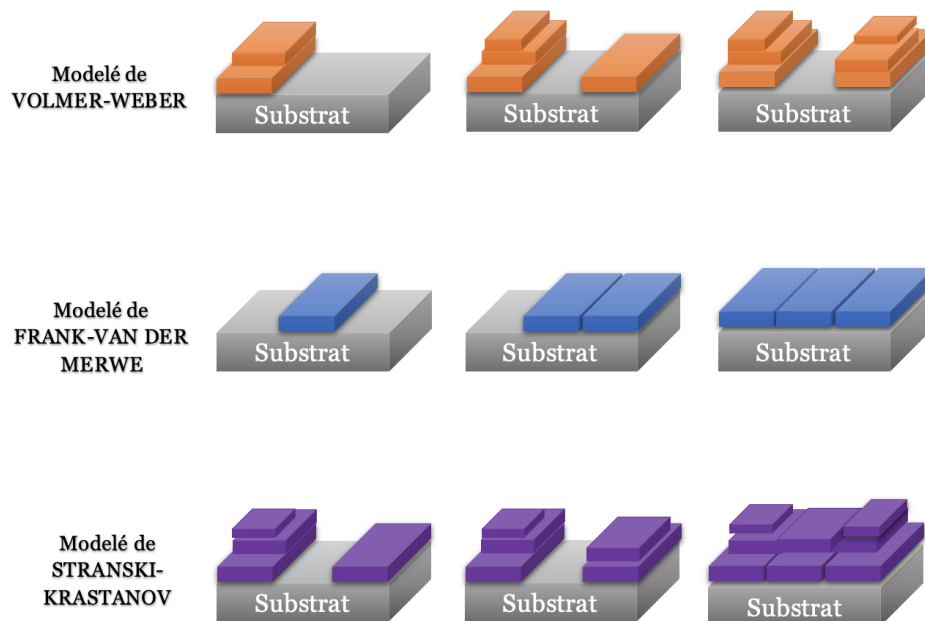


FIGURE 2.3 – Illustration schématique des modes de croissance classiques des couches minces.

Croissance tridimensionnelle dite de VOLMER-WEBER

Il y a formation d'îlots générés à partir de plusieurs couches atomiques [Marty et Andrieu, 1996]. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'ils ne le sont avec le substrat [Tranchant, 2007], comme par exemple dans le cas de la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés.

Croissance bidimensionnelle dite de FRANK VAN-DER-MERWE

Les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt. Cette croissance est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moins forte ou égale à celle qui lie la couche mince au substrat [Tranchant, 2007].

Croissance de STRANSKI-KRASTANOV

C'est une combinaison des deux modes précédents : elle débute comme celle de FRANK VAN-DER-MERWE puis, après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle.

2.2 Techniques de caractérisation

Après le dépôt des couches minces, différentes caractérisations structurales et physiques sont nécessaires afin de contrôler la qualité de ces dépôts. Par la suite, les principales techniques que nous allons utiliser dans notre travail seront présentées, tout en nous focalisons sur l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles ont pour la caractérisation de nos échantillons.

2.2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), dont les premiers travaux remontent à (1935), est l'une des techniques de caractérisation les plus puissantes et les plus utilisées pour l'analyse morphologique des échantillons. Cet appareil est un outil puissant basé sur le principe de l'interaction rayonnement/matière, dont la résolution peut atteindre 1 nm avec un socle fondateur reposant sur l'utilisation d'un faisceau électronique assez fin (figure 2.4).

Les objectifs de l'utilisation d'un MEB peuvent être résumés en trois points :

- Obtention d'une image agrandie de la surface de l'échantillon étudié.
- Visualisation rigoureuse des composants d'un élément.

- Évaluation de la topographie surfacique.

Principalement, le MEB sera utile pour observer la morphologie microscopique de nos couches minces. Cela permettra notamment d'assurer de leur qualité et homogénéité sur toute la surface du substrat. Des corrélations et interprétations seront proposées pour relier ces observations aux différents paramètres impliqués dans la préparation du TCO, avec des informations complémentaires obtenues par d'autres analyses.

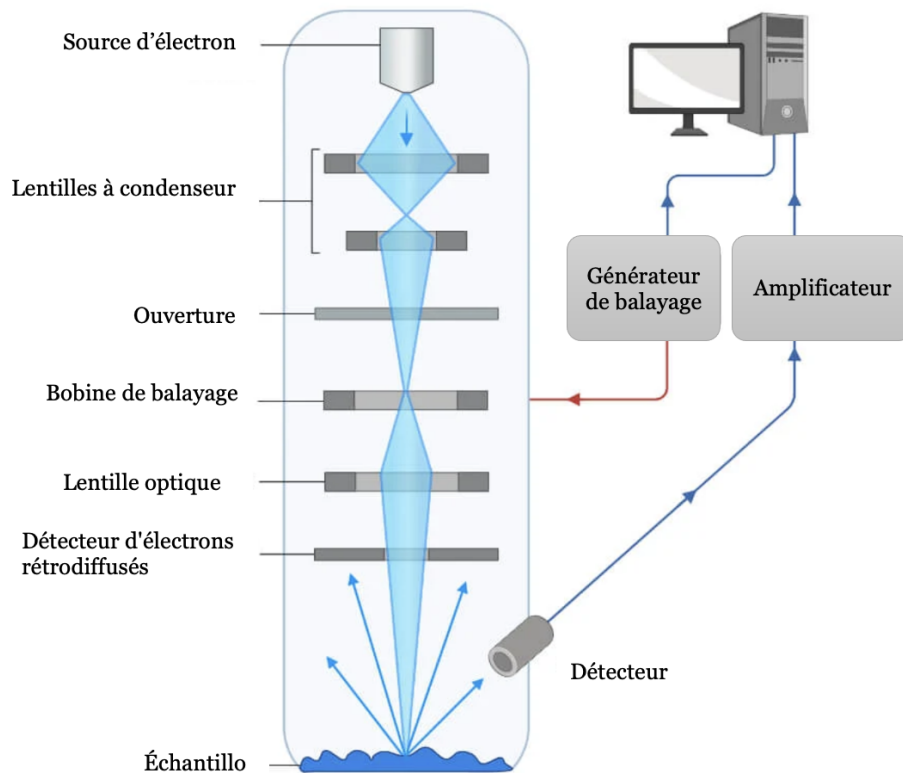


FIGURE 2.4 – La microscopie électronique à balayage

2.2.2 Analyse dispersive en énergie

Avec de nombreuses applications, y compris la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (TEM) et la microscopie électronique à transmission à balayage (STEM), la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique analytique qui permet d'effectuer une analyse qualitative, quantitative ou semi-quantitative et fournir une distribution d'éléments spatiaux dépendant de la cartographie.

De plus, l'EDS est non destructive et permet un examen in situ des échantillons sans préparation. À l'aide d'un MEB, nous examinerons les surfaces de nos échantillons et obtiendrons simultanément leur composition élémentaire en appliquant cette technique d'analyse à nos échantillons.

2.2.3 Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins, qu'ils soient massifs ou bien sous forme de poudre ou de dépôts.

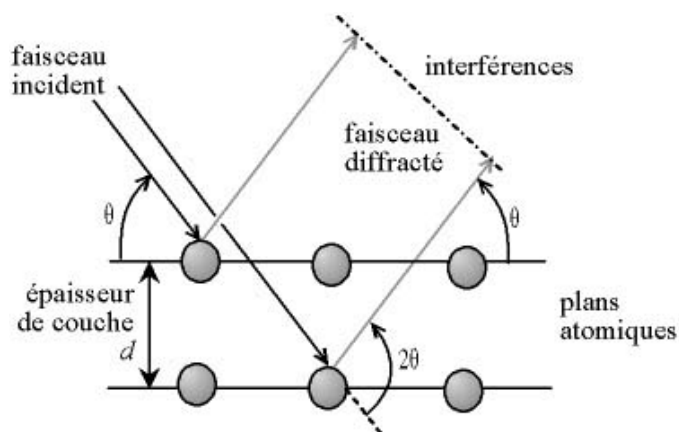


FIGURE 2.5 – Représentation du diffractogramme basé sur la loi de BRAGG. [Amara, 2018]

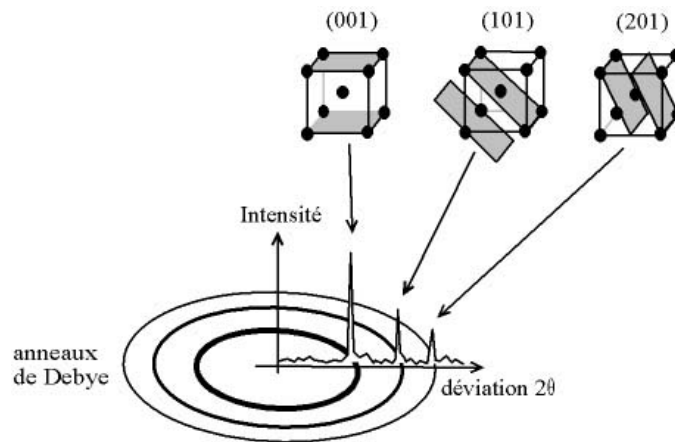


FIGURE 2.6 – Lien entre les plans de diffraction et le diffractomètre

Le principe de fonctionnement de base d'un DRX est le suivant :

- Les faisceaux de rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils vont être diffusés par les atomes.
- Ces faisceaux, diffractés, interfèrent entre eux et conduisent à la production d'un signal intense dans des zones précises de l'espace'
- Ce signal est collecté par un détecteur et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme). Cette dernière présente des pics à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans l'échantillon analysé (figure 2.6).
- La position et l'intensité de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes et entre plans intra-cristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de BRAGG.
- Une recherche dans la base de données standard ICDD "International Centre for Diffraction Data" des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide

de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.

Pour résumer, la caractérisation par diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics qu'il présente afin de caractériser les cristallites de l'échantillon. Ceci est fait à partir des éléments qui suivent :

- **Intensité des pics**

Estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation privilégiées du cristal (texture).

- **Position des pics**

Analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes.

- **Largeur des pics**

Taille et forme des cristallites, contraintes internes.

La taille des cristallites (D) ainsi que la densité de dislocations (δ) peuvent être calculés respectivement par les relations 2.1 et 2.2 suivantes :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

et

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2.2)$$

où

λ est la longueur d'onde du rayon X.

β est la largeur à mi hauteur en radians.

θ est l'angle de diffraction en radians.

Dans notre travail, le DRX va nous permettre d'analyser les structures atomiques de nos couches minces et d'estimer leurs composi-

tions chimiques.

2.2.4 Spectrophotométrie UV-VIS

La spectrophotométrie UV VIS est une technique d'analyse optique non destructive. Son principe de fonctionnement repose sur la transition électronique sous l'effet d'une excitation via une onde électromagnétique [Kermiche, 2015]. Ainsi, le spectrophotomètre, appareil qui permet de faire une telle analyse, mesure l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon (couche mince sur un substrat, par exemple) et la compare à l'intensité de la lumière qui passe dans un autre échantillon de référence (le substrat uniquement). Ces mesures nous procurent un spectre qui est généralement présenté comme une courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde [Amara, 2018].

Cette absorbance peut théoriquement être exprimée à partir de la relation 2.3 suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.3)$$

Le paramètre A peut aussi s'exprimer en fonction de la transmittance T et d'après la relation 2.3, on aura :

$$A = -\log(T) \quad (2.4)$$

Les mesures peuvent également nous procurer des spectres de l'évolution de T en fonction de la longueur d'onde et, selon les lois de l'optique, la transmittance peut être calculée suivant la loi de BEER LAMBERT relation 2.5 [Garnier, 2009b] :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha \cdot d) \quad (2.5)$$

avec :

R coefficient de réflexion %, d épaisseur du film considéré.

α coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ .

Ainsi, à partir de la relation 2.5, α peut être calculé ainsi (son unité est le cm^{-1}) :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (2.6)$$

et cette dernière formule 2.6 permet de faire le lien entre l'énergie de la bande interdite E_g et le coefficient d'absorption [[Kermiche, 2015](#)] :

$$\alpha h\nu = Cst.(h\nu - E_g) \quad (2.7)$$

avec :

$h\nu$ [eV] énergie d'un photon.

Ainsi, à partir d'un graphique et en balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$, sachant que $h\nu$ (eV) = 12400, et on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses où $(\alpha h\nu)^2 = 0$ pour obtenir la valeur de la largeur du gap.

Dans le cadre de notre étude, les courbes obtenues vont nous permettre de déterminer des paramètres tels que le gap optique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction et l'énergie d'URBACH [[Kermiche, 2015](#)] [[Amara, 2018](#)].

2.3 Méthode électrochimiques utilisées

2.3.1 La cyclique voltampérométrie

Consiste à imposer un balayage de potentiel à l'électrode de travail et mesurer l'intensité du courant produit par les réactions électrochimiques au fil du temps. Conventionnellement, l'intensité du courant en fonction du potentiel est représentée par la courbe de La voltampérométrie. Le croisement de la solution avec un courant négatif entraîne un courant cathodique et un courant positif appelé courant anodique [[Allongue et Maroun, 2006](#)].

Le potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est mesuré par voltammétrie cyclique. C'est une méthode idéale pour évaluer la réversibilité du transfert d'électrons car elle génère la même courbe de voltamogramme, avec à la fois les courbes d'oxydation et de réduction. Lorsque le potentiel de réduction de l'électrolyte est atteint, le courant augmente, pour ensuite chuter à mesure que la concentration de l'électrolyte diminue à la surface de l'électrode.

Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la Figure 2.7.

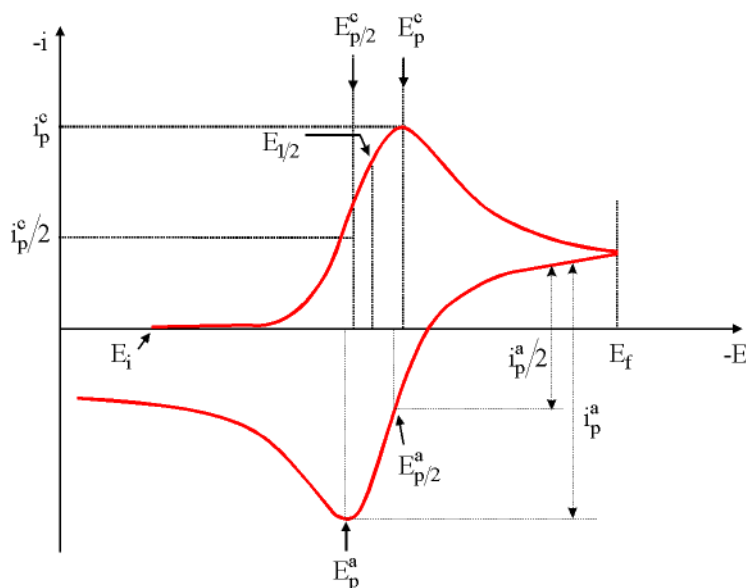


FIGURE 2.7 – Allure générale de la courbe voltampérométrique.

Figure 2.7 montre l'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs :

I_{pa} , I_{pc} : Courant de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiel de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

2.3.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer une tension constante à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt [Plieth, 2008].

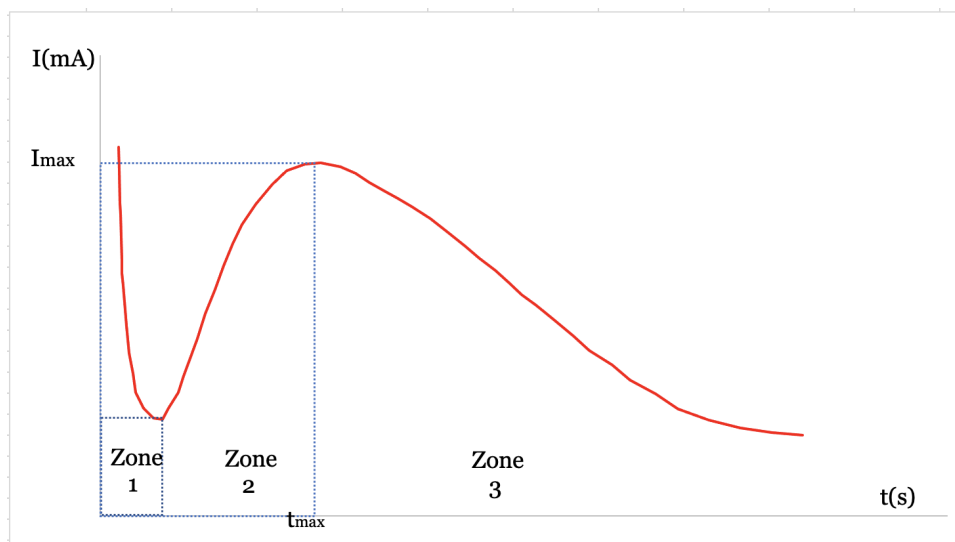


FIGURE 2.8 – Graphe $I-t$ correspondant à la formation des germes tridimensionnels.

Figure 2.8 : la courbe courant-temps correspondant à la formation des germes tridimensionnels.

Zone 1 : Correspond à la décharge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

2.3.3 La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie (CP) est une méthode galvanostatique dans laquelle le courant à l'électrode de travail est maintenu à un niveau constant pendant une période de temps donnée. Le potentiel et le courant de l'électrode de travail sont enregistrés en fonction du temps. Les chercheurs utilisent cette méthode pour étudier les mécanismes et la cinétique des réactions chimiques. Elle est également fréquemment utilisée pour étudier les batteries et l'électrodéposition [Inzelt, 2014].

La chronopotentiométrie est généralement réalisée dans une cellule électrochimique non agitée, bien que certains chercheurs utilisent des électrodes rotatives en conjonction avec la chronopotentiométrie. En général, le courant est maintenu constant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, tandis que le potentiel est mesuré à l'électrode de travail, par rapport à l'électrode de référence. Les espèces redox-actives diffusent vers la surface de l'électrode de travail pour équilibrer le courant appliqué, jusqu'à ce que la concentration limitée par la diffusion des espèces redox atteigne zéro à la surface de l'électrode, moment où le potentiel passe au potentiel redox de l'espèce suivante, si elle est présente, dans la solution (qui peut être un solvant)[Inzelt, 2014].

2.3.4 La charge/décharge

La stabilité d'un système ou la durabilité d'un matériau peut être évaluée par charge/décharge galvanostatique (CDG) [Jayalakshmi et Balasubramanian, 2008]. Cette expérience s'apparente à la voltamétrie mais implique plutôt des cycles de charge/décharge. Les

cycles sont appelés cycles galvanostatiques, qui permettent de surveiller la progression des performances et de simuler les expériences de fonctionnement des appareils. Dès que la résistance interne (R_s) double ou que plus de 20 % de la capacité initiale est perdue, le système est considéré comme ayant atteint la fin de sa durée de vie [Mery, 2016].

La réalisation du test CDG nécessite d'imposer plusieurs fois un courant continu à partir du galvanostat, le potentiel de l'électrode de travail variant entre des valeurs prédéterminées pendant une durée définie [Mery, 2016]. Lorsqu'un point final potentiel est atteint, le courant est inversé et le processus se répète jusqu'à ce que l'autre point final soit atteint. Ces étapes sont exécutées des milliers de fois dans une plage potentielle donnée.

L'imposition de courants constants à partir du galvanostat pendant une durée particulière et le changement de potentiel entre des valeurs prédéfinies lors de l'exécution du test CDG ont lieu plusieurs fois [Mery, 2016]. Le courant est rapidement inversé dès qu'un potentiel terminal est atteint et exécuté jusqu'à ce que l'autre borne soit atteinte. Ce processus est effectué pendant quelques milliers de cycles dans une fenêtre potentielle spécifique (une boucle répétitive de charge et de décharge est appelée un cycle).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.8)$$

2.3.5 La spectroscopie d'impédance

Avec la capacité d'étudier de nombreux systèmes électrochimiques, la spectroscopie d'impédance (SIE) s'avère être une technique expérimentale flexible utile dans une gamme de domaines d'électrochimie, notamment les études sur l'état solide, la bioélectrochimie, le photovoltaïque, la corrosion, la cinétique des électrodes et les études à double couche. Sa portée puissante révèle des connais-

sances convoitées concernant les résistances au transfert de charge, les constantes de taux de transfert d'électrons, la taille des pores, les mécanismes d'adsorption, les capacités et les coefficients de diffusion [Jayalakshmi et Balasubramanian, 2008].

Il est possible d'interpréter de manière constructive les résultats de l'expérience et d'évaluer les quantités physiques de la cellule en modélisant les processus impliqués. Une fois un modèle créé, il peut être transformé en une application de modélisation électrochimique, élargissant ainsi son accessibilité aux chercheurs et ingénieurs. La spectroscopie d'impédance, qui repose sur la mesure de l'impédance dépendant de la fréquence d'un système électrochimique et l'analyse des données [Dandeville, 2012].

Initialement, le principe de la majorité des expériences (SIE) consiste à polariser la cellule avec une tension fixe, suivie de l'application d'une petite tension supplémentaire pour perturber le système. L'entrée perturbatrice oscille alors harmonieusement dans le temps pour générer un courant alternatif. Pour perturber le système, la première étape dans la majorité des expériences (SIE) consiste à polariser la cellule avec une tension fixe, puis à appliquer une petite tension supplémentaire. L'entrée résultante oscille ensuite de manière harmonieuse au fil du temps pour créer un courant alternatif.

$$E(t) = E_o + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (2.9)$$

Par ailleurs, la réponse en courant du système est de la forme :

$$I(t) = I_o + |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad (2.10)$$

Où ω représente la pulsation
 ϕ le déphasage entre $E(t)$ et $I(t)$.

Dans la littérature, pour une fréquence donnée f , l'impédance électrochimique est définie comme le rapport complexe de la ten-

sion et du courant dans un circuit alternatif, ce qui est donnée par [Randviir et Banks, 2013] :

$$Z(j\omega) = \frac{\Delta E(j\omega)}{\Delta I(j\omega)} \quad (2.11)$$

Où
 j : est la composante imaginaire.

Ainsi, l'impédance c'est une quantité complexe avec une magnitude et une phase, représentant des effets à la fois résistifs et capacitifs. La résistance fournit la partie réelle de l'impédance complexe, qui est en phase avec la tension appliquée, tandis que la capacité fournit la partie imaginaire de l'impédance complexe, qui est précisément déphasée par rapport à la tension appliquée [Randviir et Banks, 2013].

À l'aide de potentiostats [Randviir et Banks, 2013] [Choudhary et al., 2017], les systèmes électrochimiques sont généralement mesurés pour leur réponse transitoire courant continu .

Diverses techniques peuvent ensuite être utilisées pour mesurer l'impédance du système. Les données peuvent être représentées visuellement au moyen de graphiques et de diagrammes.

Les mesures d'impédance du système électrochimique ont été enregistrées en fonction de la fréquence. Ce diagramme (figure ??) [Jorcin, 2007] a été utilisé pour représenter les données. Le diagramme de Nyquist illustre un point de données pour chaque fréquence à laquelle l'impédance a été mesurée, traçant la partie imaginaire par rapport à la partie réelle. Représentant l'impédance $Z(\omega)$, la partie réelle est associée à l'abscisse et la partie imaginaire à l'ordonnée.

Pour modéliser les différents processus se produisant à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, un circuit électrique équivalent

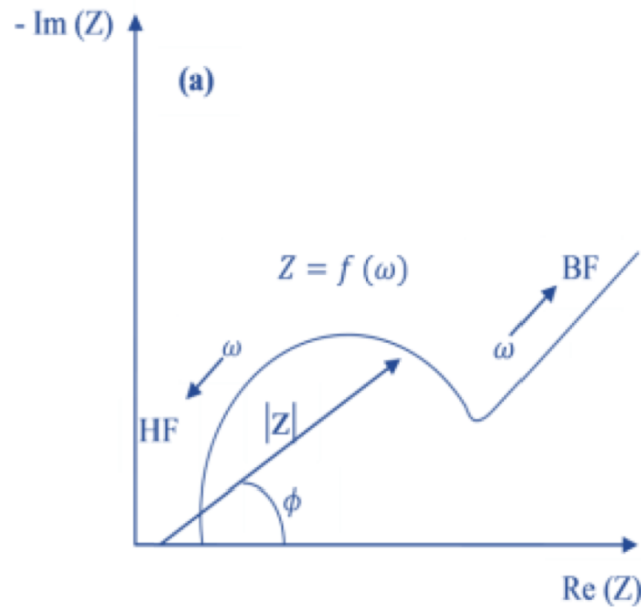


FIGURE 2.9 – Représentation graphique de l'impédance Nyquist [Jorcin, 2007].

peut être construit. Chaque composant, qu'il soit connecté en série ou en parallèle, représente un phénomène physique spécifique. Ces modèles sont ensuite appliqués à des schémas expérimentaux pour en extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien que cette approche simplifie à l'extrême l'interdépendance des différents phénomènes, l'erreur qui en résulte est suffisamment négligeable pour être jugée acceptable. Lors de la construction de ces circuits, certains des composants utilisés, tels que la résistance R , la capacité C et l'inductance L , sont identiques aux composants électriques réels [Jorcin, 2007].

2.4 PROCEDE THERMIQUE RAPIDE (RTP)

Soumettre un produit ferreux solide à des cycles thermiques est appelé traitement thermique. Chauffer la pièce à une température dite de recuit, qui peut atteindre entre $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, est l'essence même du recuit. Après avoir maintenu la pièce à cette température pendant une durée définie, l'étape suivante consiste à la refroidir

jusqu'à un état proche de l'équilibre stationnaire lors du retour à la température ambiante [Fair, 2012].

Initialement utilisé dans la production de dispositifs microélectroniques, le recuit thermique rapide (RTP) joue un rôle essentiel dans diverses étapes de fabrication telles que le recuit, l'implantation, le dépôt de couches minces, l'oxydation, la nitruration, la diffusion et la siliciuration [Horzel et al., 2002].

Depuis les débuts des premiers circuits intégrés, la technologie du silicium vise continuellement à améliorer les performances des circuits en réduisant la taille des composants semi-conducteurs. Cette quête remonte aux années (1980), lorsque le processus thermique rapide est apparu pour la première.

Les substrats de silicium, également appelés wafers, nécessitent un traitement rapide et efficace que les fours conventionnels ne peuvent tout simplement pas assurer en raison de leur lenteur, ce qui entrave la progression de la miniaturisation des composants. En conséquence, une alternative appropriée connue sous le nom de procédé thermique rapide s'est avérée efficace pour entreprendre ces traitements à court terme [Fair, 2012].

2.4.1 Matériel pour RTP

Le procédé Thermique Rapide se base sur des ampoules comme moyen principale de chauffage. De ce fait, les ampoules peuvent être classées en fonction de leur "température de couleur", Plus la puissance par unité de surface émise par une ampoule est importante, plus la température de couleur est élevée (le pic de sortie se déplace vers des longueurs d'onde plus faibles).

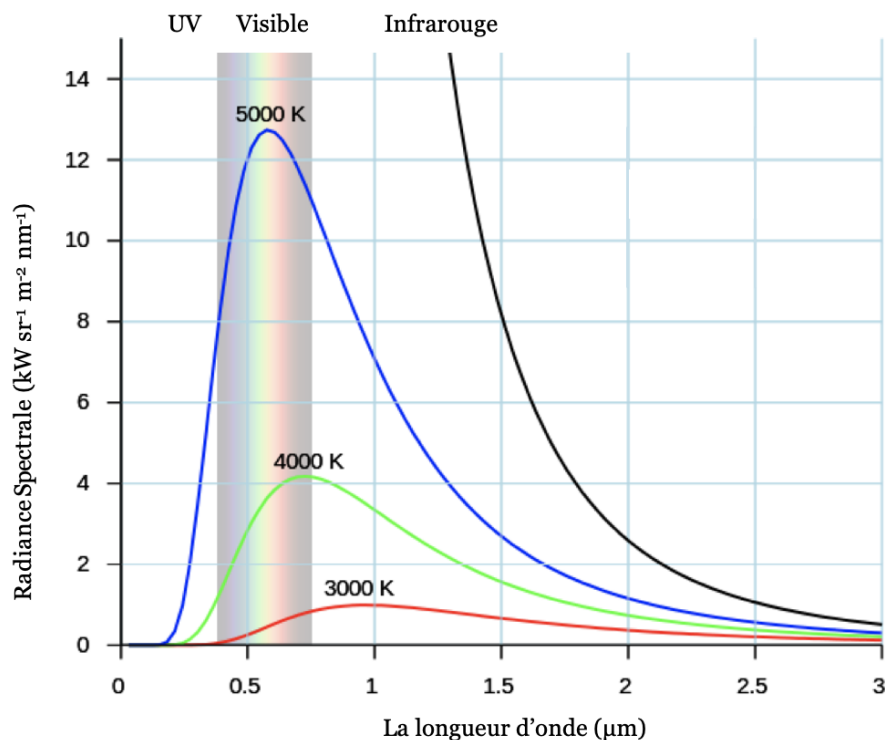


FIGURE 2.10 – La Radiance Spectrale en fonction de la longueur d'onde.

Ampoules halogènes au tungstène

La températures de couleur modérées donne une densité de puissance équilibrée.

Lampes à décharge à gaz noble de l'arc

Un tube en silice fondue contenant un gaz noble (ou des mélanges) est allumé par une impulsion à haute tension pour ioniser le gaz. Une fois ionisée, l'ampoule peut transporter un énorme courant continu. L'effet est une source de lumière très intense avec une température de couleur très élevée et des spectres de lignes de gaz discrets supplémentaires superposés à la sortie radiante. Des métaux à bas point de fusion, tels que le mercure, sont également utilisés pour augmenter la puissance de sortie dans certaines longueurs d'onde souhaitées.

2.4.2 Mesure de la température

Dans les systèmes RTP actuels, on utilise le plus souvent une combinaison de pyrométrie, d'acoustique et de thermocouples dans un suscepteur.

Le pyromètre

La pyrométrie mesure l'intensité de la lumière émise par une tranche de silicium dans une certaine largeur de bande et l'associe à la sortie spectrale. Les inconvénients sont que la transmission à travers les gaz de traitement et la verrerie, les erreurs dans l'émissivité supposée, la captation du rayonnement de fond des lampes elles-mêmes et même l'interférence destructive des couches déposées peuvent entraîner des erreurs dans la mesure. Plusieurs points de la plaquette doivent être échantillonnés pour ajuster l'uniformité de la plaquette.

Mesures acoustiques

La vitesse du son est mesurée entre des paires de pointes de quartz supportant la plaquette. La vitesse du son est une fonction linéaire de la température. Ainsi, avec des étalonnages appropriés, la température peut être mesurée à de nombreuses positions.

Thermocouples

Les thermocouples dans un suscepteur sont des matériaux à haute conductivité thermique tels qu'un suscepteur en silicium, SiC ou graphite peuvent être utilisés pour absorber la puissance de la lampe et réémettre une distribution plus uniforme de la lumière sur la plaquette à traiter. Dans cette configuration, un thermocouple

(jonction métallique de métaux dissemblables dont la différence de travail produit une tension mesurable qui dépend de la température de la jonction métallique) peut contrôler la température du susceptible.

La température de la plaquette peut être déterminée à partir de la sortie totale. Traitement des diélectriques Des oxydes "ultra-minces" de très haute qualité peuvent être produits en introduisant de l'oxygène, du fluor (NF_3) et/ou des gaz d'azote pendant une étape donnée dans le traitement RTA (Rapid Thermal Annealing) à haute température.

2.5 Élaboration du TCO et dépôt des couches minces

Dans cette partie, les conditions expérimentales utilisées pour les différentes étapes pour le dépôt de chaque couche soit de l'oxyde de zinc, l'oxyde d'Aluminium et les conditions d'élaboration du silicium poreux, ainsi que la réalisation du dispositif étudié seront présentées.

2.5.1 Produits chimiques

Les produits chimiques étaient de qualité analytique et utilisés sans aucune purification.

- Acide fluorhydrique (HF , 48%).
- Nitrate de zinc hexahydraté ($(\text{NO}_3)_2\text{6H}_2\text{O}$, 98%), du laboratoire (SIGMA-ALDRICH).
- Nitrate de potassium (KNO_3 , 99%) du laboratoire LABOSI.

- Aluminium pure (Al à 99%)

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déionisée (DI) purifiée avec un système de purification Millipore Milli-Q (résistivité 18 M Ω cm).

2.5.2 Les conditions expérimentales pour mPSi

Des plaquettes de silicium de type p (100) (Siltronix, France) (dopées au bore, résistivité (0,06 - 0,08 Ω cm) polies sur une seule face ont été utilisées comme substrat.

Les wafers ont été dégraissés dans un bain successif d'acétone et d'alcool isopropylique chauffé à 55°C, puis immergés dans une solution (HF/Ethanol 10%) pendant 30s, suivi d'un rinçage complet à l'eau désionisée.

Enfin, les plaquettes sont séchées sous un courant d'azote. La gravure électrochimique des couches de substrats (mPSi) a été formée à partir de Si p+ par anodisation électrochimique dans une solution d'électrolyte HF/éthanol (1/1) à une densité de courant de 80 mA cm⁻² pendant 30 s [Herino et al., 1987] [Hamilton, 1995].

La cellule électrochimique

La fabrication du silicium poreux s'effectue dans une cellule en polytrifluorochloréthylène munie d'un fond en cuivre qui assure le contact arrière du substrat. Ce dernier est fixé sur le disque en cuivre sur la surface arrière avec de la laque d'argent. Le contact ohmique est réalisé avec l'indium gallium (InGa), à cela s'ajoute un dispositif cylindrique disposant d'un orifice, par laquelle le silicium apparent peut être en contact avec l'électrolyte par le joint d'étanchéité qui détermine le diamètre de cette surface.

Les différentes électrodes

Dans ce présent travail, pour avoir du mPSi, nous avons utilisé un système à deux électrodes.

- **Electrode de travail**

Pour la réalisation de ce processus, nous avons utilisé des échantillons de silicium de surface 1 cm^2 découpés à partir d'une plaquette de silicium qui est de type p, d'orientation (100) et résistivité (0,06 à 0,08) $\Omega \cdot \text{cm}$ à l'aide d'un stylo à pointe diamantée nous procédons à leur nettoyage d'abord avec de l'acétone puis, avec de l'éthanol et en fin rinçage à l'eau désionisée. Nous les échantillons séchons avec de l'azote.

Après le nettoyage, les échantillons de silicium sont fixés au fond de la cellule, sur le cuivre, pour qu'ils constituent ensemble l'électrode de travail, nous avons appliqué une densité de courant de 80 mA cm^{-2} pendant 30 s.

Le courant correspondant est calculé comme suit :

$$J = \frac{I}{S} \quad (2.12)$$

où :

I : courant appliqué.

S : surface de l'électrode.

J : la densité de courant appliquée.

- **La contre électrode**

La réalisation des pores sur le silicium nécessite une solution acide d'HF (acide fluorhydrique) qui nécessite l'utilisation d'électrodes en métaux nobles résistants à l'effet de cet acide. Dans notre cas, nous avons utilisé une électrode en Or.

Cette électrode joue en même temps le rôle d'électrode de référence car elle est reliée au câble de la contre électrode et à celui de l'électrode de référence émanant du potentiostat. Nous avons utilisé une solution de concentration 10% en HF/Ethanol comme solution électrolytique.

2.5.3 Les conditions expérimentales pour le dépôt du Al_2O_3

Après avoir obtenu du silicium poreux, une étape de nettoyage par un bain de HF/Ethanol est nécessaire avant le dépôt de la couche d'Aluminium, afin d'enlever toute impureté. Une quantité spécifique, pré-pesée, d'aluminium pur à 99,99 % a été placée dans une machine de dépôt physique en phase vapeur avec les échantillons de silicium poreux précédemment obtenus. Nous avons obtenu une fine couche d'aluminium d'une épaisseur allant de 13 nm à 20 nm déposée sur le mPSi.

L'alumine (Al_2O_3) souhaitée est obtenue en plaçant des échantillons de mPSi/Al précédemment obtenus dans un four de traitement thermique rapide (RTP) à une température de 600°C et sous injection d'oxygène pur de qualité électronique (99,99 %) [Cappella et al., 2013].

la figure ?? résume le profil thermique utilisé pour l'oxydation de l'Aluminium.

le processus thermique pour l'oxydation débute par une purge avec injection du gaz d'Argon suivi par une création du vide primaire dans la chambre du RTP.

L'augmentation de la température se fait par un palier de 50 °C/s avec injection du O_2 . Après avoir atteint la température requise de 600 °C cette température est maintenue constante pendant 300 s.

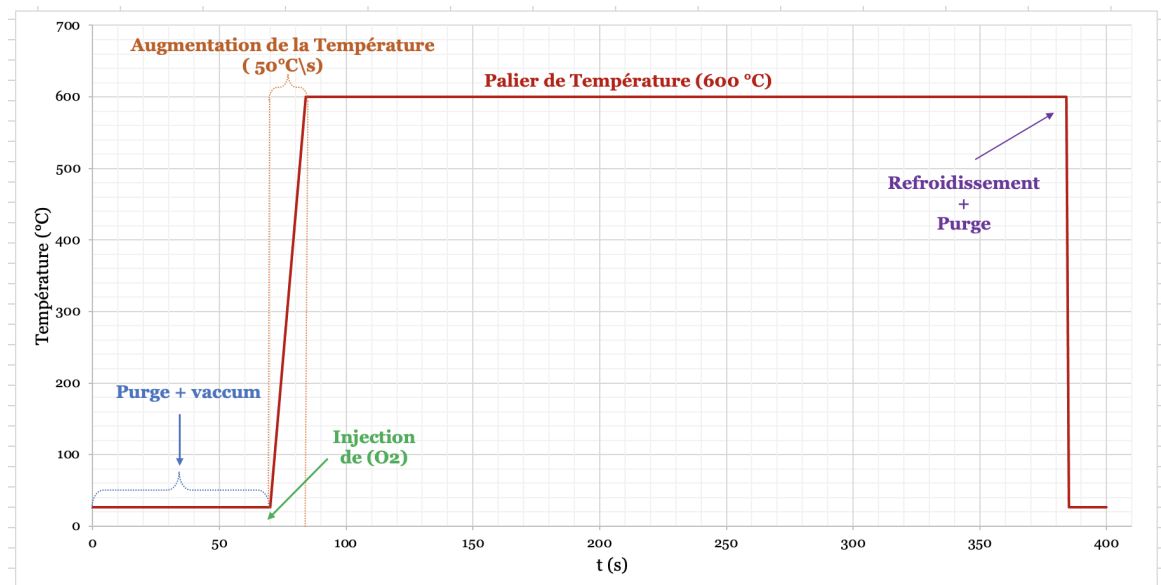


FIGURE 2.11 – Le Profil Thermique d'Oxydation (Al_2O_3)

l'oxydation du Al se termine par le refroidissement de la chambre suivi par une purge.

2.5.4 Les conditions expérimentales pour le dépôt de ZnO

Comme les conditions expérimentales pour le dépôt du ZnO se déroulent dans des conditions de températures relativement élevées, l'utilisation d'un bécher en verre pyrex est primordiale. L'électro-déposition de couches de ZnO sur Al_2O_3 a été réalisée dans un système de cellule électrochimique à trois électrodes.

Cellule électrochimique

Ce type de dépôt nécessite l'utilisation d'une cellule électrochimique à 3 électrodes.

- **Electrode de référence**

Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à

une électrode saturée en chlorure d'argent (Ag/ Ag Cl sat ; E Ag/AgCl = 0.24 V/ENH à 25 °C).

- **Contre électrode**

Ce type d'électrode utilisée au cours des essais électrochimiques, est une plaque de platine de forme carrée d'une aire de 0.25 cm². elle est maintenue parallèlement à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

- **Electrode de travail**

Dans notre travail nous avons utilisé un substrat (mPSi) recouvert d'une couche d'alumine (Al₂O₃) comme électrode de travail. Comme ce type d'électrode est le siège de réaction électrochimique, elle subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique.

Solution électrolytique

L'oxyde de zinc est déposé par électro-réduction à partir d'une solution obtenue par la dissolution d'une quantité de Zn(NO₃)₂ · 6H₂O avec une quantité de KNO₃ dans le but d'obtenir une concentration de 5.10⁻³ mol l⁻¹ de Zn(NO₃)₂ · 6H₂O et une concentration de 0,1 mol l⁻¹ de KNO₃ dans 100 ml d'eau désionisée, et avec un pH = 6,5 et à une température de dépôt d'environ 70 °C. Le potentiel de dépôt a été fixé à -1,2 V pendant 30 minutes [[Ahmed et al., 2015](#)].

A cet effet, nous avons calculé les masses de Zn(NO₃)₂ · 6H₂O et de KNO₃ qu'il faut dissoudre, ainsi nous avons obtenu :

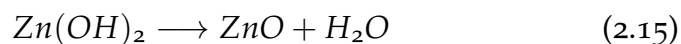
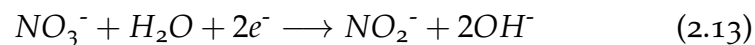
La masse de Zn(NO₃)₂ · 6H₂O : m₁ = 0,148 g

La masse de KNO_3 : $m_2 = 1,011\text{g}$

Nous avons mélangé ces deux quantités avec 100 ml d'eau déionisée dans un bécher, nous avons ensuite agité la solution grâce à un agitateur magnétique, après que les deux poudres soient bien dissoutes. Nous avons obtenu une solution homogène qui a été utilisée comme électrolyte.

Influence du potentiel sur l'électrodéposition du ZnO sur mPSi/ Al_2O_3 .

Il est bien connu que le mécanisme de formation électrochimique de ZnO dans les milieux nitrates est initié par la réduction des ions nitrate, entraînant la génération d'ions hydroxyde et la précipitation ultérieure de Zn $(\text{OH})_2$ [Yoshida et al., 1999] [Mahalingam et al., 2005] [Khajavi et al., 2012] [Ahmed et al., 2015]. La conversion de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en ZnO se produit dans la dernière étape en raison de l'effet de la température [Izaki et Omi, 1996] [Enculescu et al., 2007] [Ahmed et al., 2015]. La séquence de dépôt de ZnO peut être résumée par les équations suivantes :



La réaction globale correspondante est :



Comportement voltampérométrique

Avant d'appliquer la chronopotentiométrie pour le dépôt de ZnO, il était nécessaire d'examiner deux comportements importants :

- **La conduite voltamétrique du dépôt de ZnO**

Dans la figure ??(a), un voltamgramme collecté à partir du potentiel de circuit ouvert de l'électrode, balayant vers des potentiels de plus en plus négatifs, est affiché. Lors du balayage dans la direction 1, il est évident qu'aucun courant n'est détecté sur une large plage de potentiels allant de -0,5 V à -1,1 V. Cependant, une augmentation rapide du courant cathodique est observée à partir de -1,2 V, ce qui coïncide avec le développement du ZnO [Ahmed et al., 2015]. Lors d'un balayage dans la direction opposée, aucun pic anodique n'est détecté. Cela signifie que le processus d'électrodéposition de l'oxyde de zinc n'est pas réversible et que le ZnO résultant est stable.

- **Cyclique voltampérométrie de la solution KNO₃ sans la présence des ions de ZnO.**

Avant de commencer le dépôt de ZnO, il est essentiel d'étudier le comportement voltamétrique de la solution de KNO₃ sans présence d'ions ZnO²⁺. La figure ?? (b) représente la voltamétrie de la solution KNO₃ sans présence d'ions ZnO. Il est à noter que dans une solution contenant KNO₃ (figure ??(b)) la réduction supplémentaire du nitrate en nitrite est appliquée avec un potentiel standard de -0,24 v/ECS et un potentiel de l'équilibre a évolué en négligeant la concentration de NO₂ autour de 0,17 V/ECS.

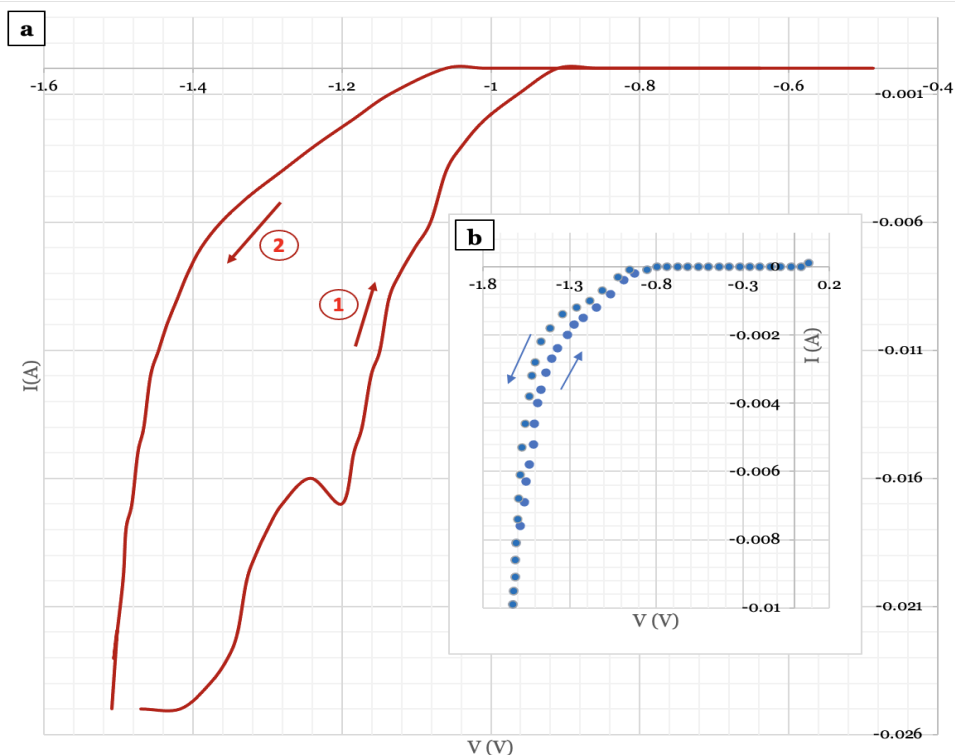


FIGURE 2.12 – (a) Cyclique voltampérométrie pour dépôt de ZnO, (b) Cyclique voltampérométrie pour la solution $\text{KNO}_3=0.1\text{M}$ et sans ZnO.

2.6 Microcapaciteur le dispositif développé

Le projet de thèse vise à déposer, caractériser et étudier des couches minces d'oxyde conducteur transparent en utilisant différentes techniques. Dans nos travaux expérimentaux, nous examinons les matériaux et les techniques utilisés pour réaliser différents dépôts. Notre choix a alors été de développer une architecture facilement modifiable et adaptable à de nombreuses applications.

2.6.1 Dispositif pour stockage d'énergie

Notre étude est concentrée sur le stockage d'énergie via des microcondensateurs, également appelés micro-supercondensateurs. Il s'agit d'un type de dispositif de stockage d'énergie qui peut être intégré à des dispositifs microélectroniques pour fonctionner comme

source d'énergie autonomes ou comme unité de stockage d'énergie efficaces complétant les batteries et les récupérateurs d'énergie. Ils ont une densité de puissance élevée, des taux de charge et de décharge rapides et une longue durée de vie [Zeng et al., 2020].

2.6.2 Dispositif comme Capteur

Un dispositif doté de cette architecture permet d'obtenir des capteurs dans de nombreux domaines (capteur de gaz, biocapteur, ...) , en introduisant des réactifs spécifiques pour des applications avancées.

2.6.3 Structure du Dispositif

Le microcapaciteur obtenu et schématisé sur La Figure ??.

- La Figure ?? a résume les différentes étapes et techniques de réalisation du microcondensateur.
- La Figure ?? b montre la structure schématique de l'image en coupe transversale du dispositif mPSi/ Al₂O₃/ZnO.
- La Figure ?? c présente une image optique du dispositif expérimental pour le microcondensateur réel mPSi/ Al₂O₃ ZnO./.

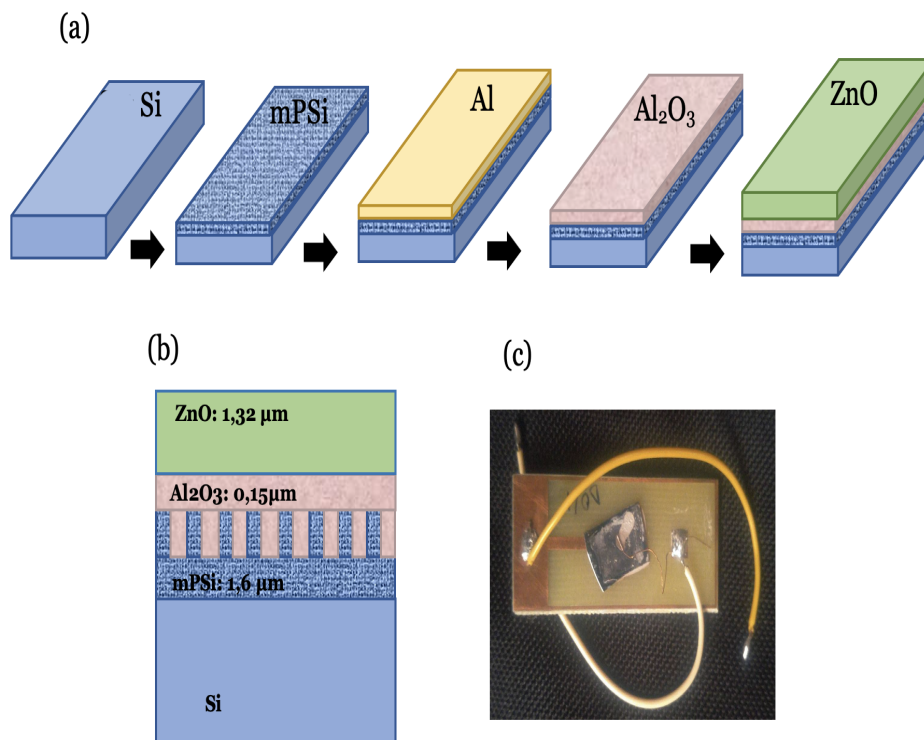


FIGURE 2.13 – SEM image of mPSi Al₂O₃ ZnO.

Conclusion

Lors du développement de l'oxyde conducteur transparent TCO et du dépôt de couches minces, le choix du type de substrat représente une étape critique étroitement liée aux critères que doit respecter l'application envisagée. Dans cette étude, le silicium poreux a été adopté comme substrat répondant aux exigences requises.

Cependant, une étape de prétraitement de nettoyage est nécessaire pour ce substrat, afin d'assurer un dépôt de haute qualité sans contaminants pouvant interférer avec le niveau de caractérisation et les résultats obtenus.

Tout comme le choix d'un substrat, les éléments entrant dans la conception d'un dispositif de pointe que nous souhaitons déposer entrent également en jeu. Ces éléments seront préparés, comme

nous l'avons vu dans ce chapitre, qui devront ensuite être déposés selon des techniques adaptées à chaque élément et à la couche mince souhaitée.

Une fois le substrat mPSi préparé et d'autres couches minces, notamment Al_2O_3 ZnO, le système sera prêt pour la caractérisation, les tests et l'étude, et les résultats obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

TABLE 2.1 – Propriétés de TCO déposés avec différentes techniques.

[Garnier, 2009b]

Pulvérisation TCO	Méthode de dépôt	Tmoy	Eg (eV)	Réf
SnO ₂	Spray	97	4.11	[Afify et al., 1991]
SnO ₂	Sputtering	95	4.13	[De et Ray, 1991]
SnO ₂ :F	Spray	80	4.41	[Shanthi et al., 1982]
SnO ₂ :F	Spray CVD	85	4.05	[Zhou et al., 2001]
Cd ₂ SnO ₄	Spray	93	3.3	[Ali et al., 2009]
SnO ₂ :Sb	Spray	85	3.75	[Kaneko et Miyake, 1982]
In ₂ O ₃	Thermal ev	97	3.56	[Pan et Ma, 1981]
In ₂ O ₃ :Mo	Sputtering	90	4.3	[Pan et Ma, 1981]
ITO	e-beam ev	90	3.85	[S A Agnihotry et al., 1985]
ITO	Sputtering	95	4	[Sreenivas et al., 1985]
ITO	Spray CVD	90	3.9	[Biswas et al., 2003]
ZnO :In	Sputtering	80	3.59	[Sarkar et al., 1991]
ZnO :Ga	Spray	85	3.59	[Choi et al., 1990]
ZnO :Al	Sputtering	90	3.52	[Jin et al., 1988]

Chapitre 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

"Theory is when you know everything and nothing works. Practice is when everything works and no one knows why. Here we have brought together theory and practice : Nothing works... and no one knows why!"

Albert Einstein

*(November 7, 1867 – July 4, 1934)
a Polish physicist and chemist, naturalized French. With her husband, Pierre Curie, she received the Nobel Prize in physics in 1903 for their research on radiation and then the Nobel Prize in chemistry in 1911 for her work on polonium and radium.*

Introduction

La caractérisation du système obtenu comporte des images MEB qui montrent la morphologie des échantillons élaborés et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Ces acquisitions ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) haute résolution JSM-7610 F Plus (CRTSE-Alger Research Centre).

Par contre, les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été collectés sur une anode rotative Rigaku Ultima IV à haut flux (unité de recherche URMER de l'Université de Tlemcen), fonctionnant avec un rayonnement cuivre $K\alpha$ ($1,5418 \text{ \AA}$).

La spectroscopie UV-Visible permet de déterminer les propriétés et les paramètres optiques des couches minces obtenus, ainsi que leur énergie de gap.

Les études électriques ont été réalisées avec un Potentiostat-Galvanostat multicanaux (VMP3 -615, CRTSE) contrôlé par un ordinateur équipé du logiciel Eclab. Les mesures de voltampérométrie cyclique (CV) et de charge/décharge galvanostatique du dispositif mPSi/Al₂O₃/ZnO ont été obtenues de [-1V à 1V].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été réalisée dans la gamme de fréquences de 1 MHz et 0,1 Hz avec une amplitude de 10 mV au potentiel de circuit ouvert.

3.1 Étude et Caractérisation Morphologique

3.1.1 MEB Caractérisation

Les figures ?? et ?? présentent respectivement, l'image MEB de la surface du système élaboré et l'image MEB du profil du dispositif après clivage.

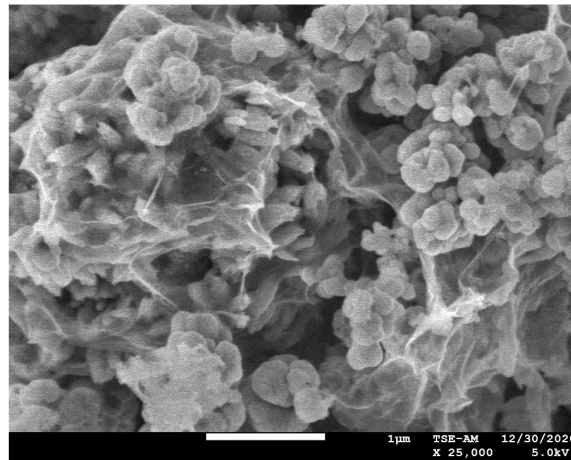


FIGURE 3.1 – Image MEB de surface de mPSi Al_2O_3 ZnO.

La figure ?? révèle que la surface est constituée de nanoparticules de ZnO relativement uniformes et homogènes composées de nanostructures granulaires, l'agglomération de plusieurs grains de ZnO forme des grappes (chou-fleur).

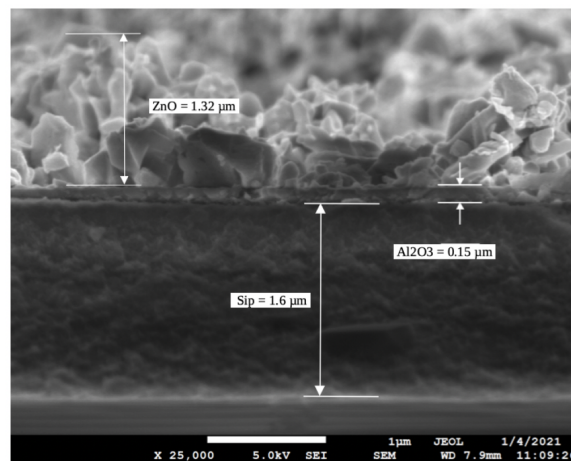


FIGURE 3.2 – Image MEB de surface de mPSi Al_2O_3 ZnO après clivage.

L'image montre que les grains ont un diamètre compris entre 100 et 160 nm, avec une forme régulière. De plus, l'image indique la présence de quelques cavités à la surface de la couche de ZnO, probablement liées à l'existence de défauts (oxygène).

La Figure ?? donne une épaisseur de ZnO d'environ 1,32 μm , tandis que l'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 est plus fine.

Les épaisseurs de Al_2O_3 (sous-couche de ZnO) et le mPSi sont respectivement de 0,15 μm et 1,6 μm . L'examen des surfaces d' Al_2O_3 , ZnO et de mPSi avant l'électrodéposition de ZnO est présenté dans les Figure ?? et Figure ??, respectivement.

La couche d'alumine déposée par le procédé PVD sur le mPSi et oxydée par RTP à une température de 600 $^\circ\text{C}$ sous injection de gaz O_2 est illustrée à la Figure ??, qui montre une couche granuleuse et uniforme qui couvre toute la surface du mPSi.

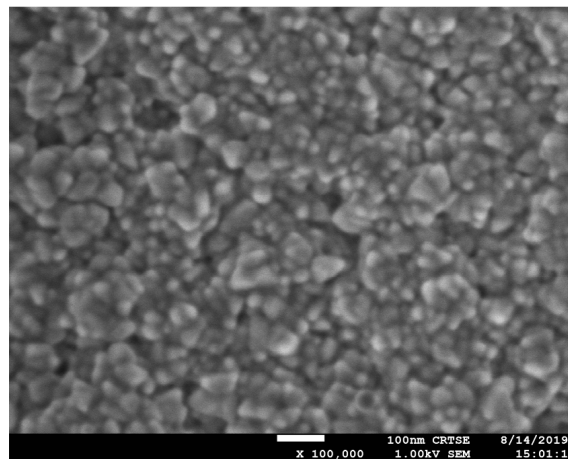


FIGURE 3.3 – Image MEB de surface de mPSi Al_2O_3 .

Le diamètre moyen des grains d' Al_2O_3 ZnO est d'environ 20 à 35 nm. Une fois encore, on peut noter que les grains ont tendance à se regrouper pour former une agglomération plus importante (structure en chou-fleur).

La figure ?? illustre la surface du mPSi, où l'on observe une surface poreuse homogène et régulière répartie sur toute la surface.

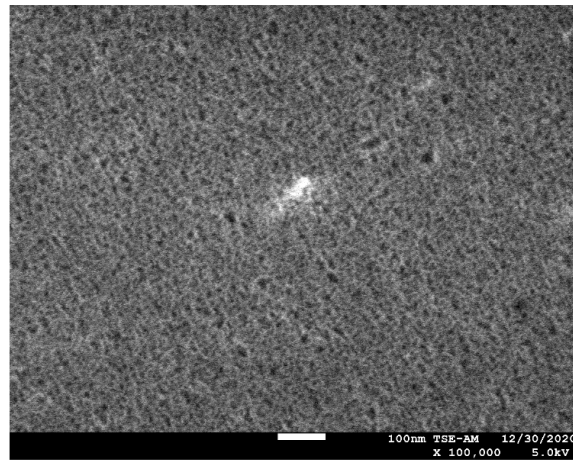


FIGURE 3.4 – Image MEB de surface de mPSi.

Le clivage du mPSi dans la figure ?? confirme l'homogénéité de la distribution des mésopores sur l'ensemble de la surface et les pores sont clairement observés. Leur diamètre étant d'environ 20 à 30 nm.

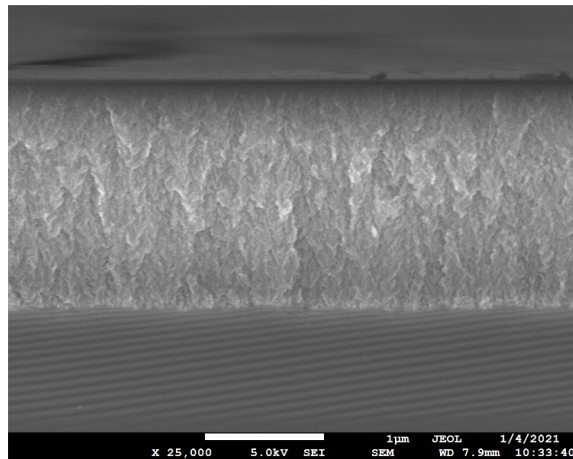


FIGURE 3.5 – Image MEB de surface de mPSi après clivage.

La figure ?? illustre la morphologie de surface MEB de l'Al déposé sur du mPSi par la technique d'évaporation sous vide; la couche d'Al présente une structure granulaire avec un diamètre de grain moyen d'environ 20 nm.

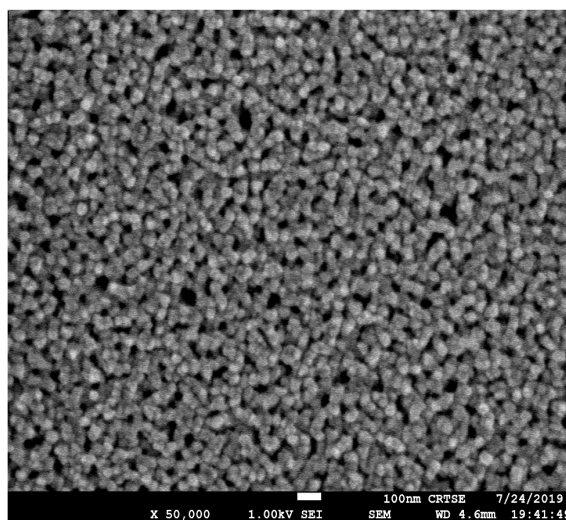


FIGURE 3.6 – Image MEB de surface de Al déposé sur mPSi par PVD.

Nous notons également la présence de vides entre les grains. Ce qui peuvent être assimilés à une morphologie poreuse de la structure de la couche d'aluminium.

La vue en coupe illustrée dans la Figure ?? montre clairement que l'Al granulaire est déposé uniquement sur la surface du mPSi avec une faible pénétration dans les pores (en raison de l'injection d'atomes d'Al) sans formation de cavités induite par le processus de dépôt.

On sait que l'évaporation sous vide ou dépôt sous vide est un procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD) dans lequel les atomes ou molécules à déposer sont convertis en vapeur par des moyens physiques (vide à haute température ou plasma gazeux), puis la vapeur est Transportée vers une région de basse pression depuis sa source vers le substrat, et subit une condensation sur le substrat pour former un film mince sans collision avec les molécules de gaz résiduelles dans la chambre. Ainsi, selon la taille des grains d'Al, le dépôt suit la morphologie des pores.

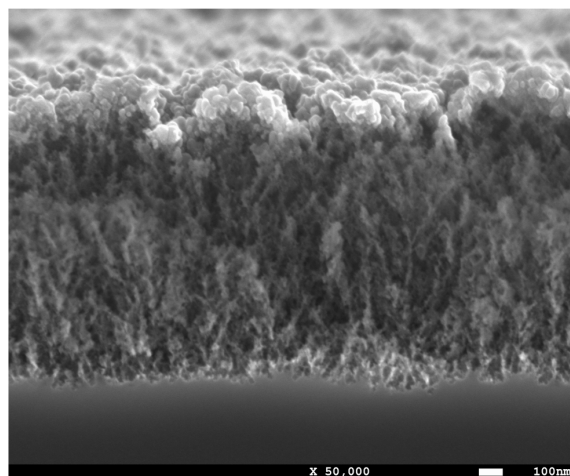


FIGURE 3.7 – Image MEB de profil de Al déposé sur mPSi par PVD (sur la section).

3.1.2 La Caractérisation EDS

La figure ?? montre le spectre EDS de l'échantillon mPSi/Al₂O₃/ZnO.

Le spectre montre la présence d'éléments Zn, Al, Si et O ainsi qu'une petite quantité de carbone (C) due à la contamination dans l'air.

Aucun autre pic élémentaire n'est observé, ce qui démontre la grande pureté de la structure de l'échantillon mPSi/Al₂O₃/ZnO. Comme la couche de surface est en oxyde de zinc, le spectre EDS présente un pourcentage élevé de ZnO, suivi par l'aluminium, en raison de la faible épaisseur d'Al₂O₃ (150 nm). La petite quantité de Si représente la troisième sous-couche (mPSi) utilisée comme substrat pour le dépôt d'Al₂O₃.

L'analyse de la cartographie élémentaire de la figure ?? (a-f) montre que les différents dépôts (ZnO, Al₂O₃) sur le mPSi contiennent des éléments Zn, Al et O et ceux-ci sont uniformément répartis sur la surface du dépôt.

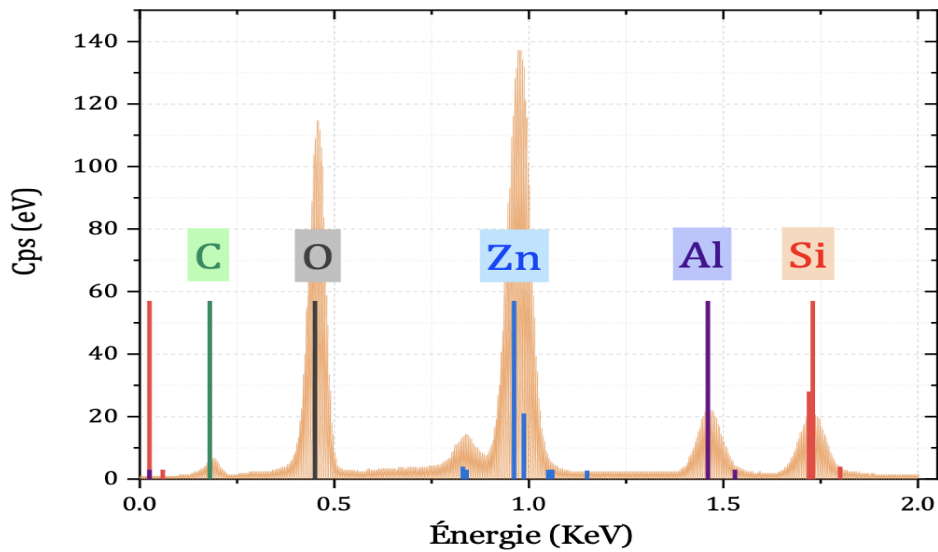


FIGURE 3.8 – Diagramme de composition EDS de la structure mPSi Al₂O₃ ZnO .

3.1.3 La Caractérisation DRX

Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la structure mPSi/Al₂O₃ /ZnO représentée à la figure ?? et résumée dans le tableau 1. Il montre la présence de pics des diffractions à 31.83°, 34.38°, 36.2°, 47.57° et 56.6° qui correspondent aux plans (100), (002), (101), (102) et (110) des nanoparticules d'oxyde de zinc, respectivement (DB Card Number No 01- 080-3003).

Les pics de diffraction qui apparaissent à 34.38°, 44.8°, 47.57° et 56.6° sont attribués aux plans (110), (130), (131) et (113) des nanoparticules de Al₂O₃ (DB Card Number No 01- 076-8188).

Les données obtenues sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature [Ono et al., 2008] [Escudero et Escamilla, 2011]. Les tailles des grains des dépôts d'Al₂O₃ et de ZnO ont été calculées en utilisant la méthode simplifiée d'analyse Williamson-Hall (W-H). La taille de grain obtenue est d'environ 29,82 nm pour le ZnO et de 21,39 nm pour Al₂O₃ . Les déformations calculées sont de l'ordre de 1,17 (12) et 1,74 (4) pour ZnO et Al₂O₃ respectivement.

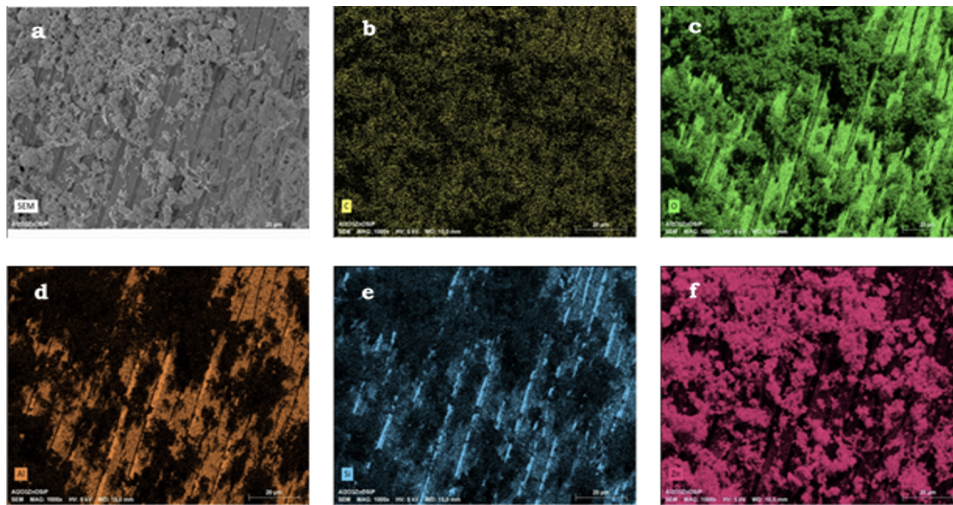


FIGURE 3.9 – Tracé EDS de la composition de la structure mPSi Al_2O_3 ZnO.

TABLE 3.1 – DRX

No.	2 θ (deg)	Intensity (counts)	Phase name
1	31.08	85	Zinc Oxide (1,0,0)
2	34.38	94	Zinc Oxide (0,0,2), Aluminum Oxide (1,1,0)
3	36.2	136	Zinc Oxide (1,0,1)
4	44.8	53	Aluminum Oxide (1,3,0)
5	47.57	25	Zinc Oxide (1,0,2), Aluminum Oxide (1,3,1)
6	56.6	119	Zinc Oxide (1,1,0), Aluminum Oxide (1,1,3)

3.2 Étude et Caractérisation Optique

La spectroscopie de transmission optique permet de déterminer les paramètres et les propriétés optiques des couches minces déposées essentiellement sur un substrat en verre-ITO.

Cependant, les substrats opaques comme le silicium ne permettent pas cette analyse. Heureusement, la transmission du ZnO sur un substrat transparent comme l'ITO peut être obtenue grâce à la spectrophotométrie UV-visible.

Le coefficient d'absorption (α) est lié à la transmittance (T) par la

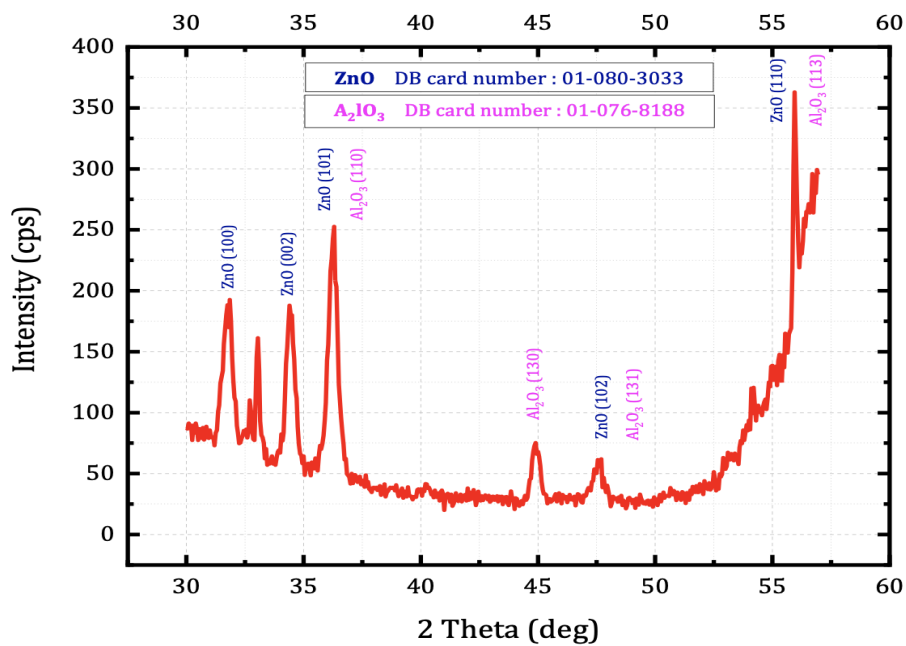


FIGURE 3.10 – Diffraction des rayons X (XRD) pour mPSi Al₂O₃ ZnO.

relation 1.7 ci-dessous

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{T_0(\lambda)}{T(\lambda)} \quad (3.1)$$

Où

- T est la transmittance mesurée avec la couche mince.
- T₀ est la transmittance mesurée sans la couche mince.
- e est l'épaisseur de la couche mince.

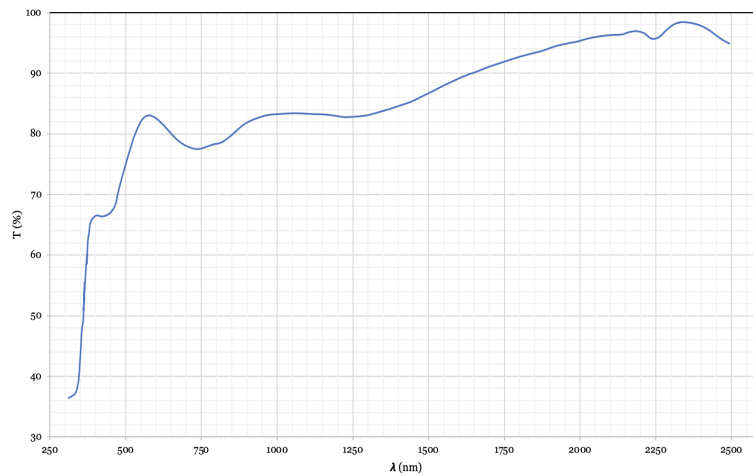


FIGURE 3.11 – Spectre de transmission de la couche de ZnO déposée à $-1.2V$ durant 30 sur un substrat en verre-ITO.

La figure ?? présente le spectre de transmission obtenu par spectrophotométrie sur une couche d'oxyde de zinc déposée sur un substrat en verre-ITO.

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est relié au coefficient d'absorption par la relation ??

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

$$(h\nu) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A)} \quad (3.3)$$

Où

- A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe.

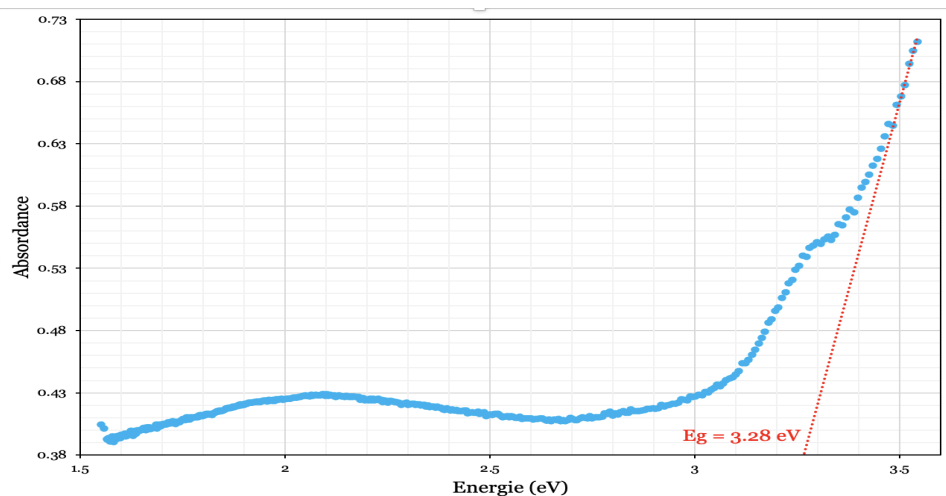


FIGURE 3.12 – E_g optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

- E_g est exprimé en eV.
- $h\nu$ est l'énergie du photon en eV.

Le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, détermine par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g [Baykul et Orhan, 2010].

L'extrapolation du graphe de l'Absorbance avec l'axe de l'énergie, a permis de mesurer la largeur de la bande interdite $E_g = 3,28$ eV (figure ??). C'est selon la valeur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ dans la littérature, qui se situe entre 3,27 eV et 3,30 eV [Tuzemen et al., 2021].

3.3 Études électriques en courant continu de la structure mPSi/ Al_2O_3 /ZnO

La figure ?? montre les courbes de voltampérométrie cyclique de la structure mPSi/ Al_2O_3 /ZnO à différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100, 200 mV/s) dans la plage de tension de -1V à 1 V. Elle montre qu'à un potentiel de polarisation constant, le courant augmente proportionnellement à la vitesse de balayage sans aucune

distorsion dans la forme des courbes de voltampérométrie à une vitesse de balayage élevée, ce qui indique des propriétés capacitives idéales.

En outre, la conservation de la forme des courbes de CV à des vitesses de balayage plus élevées est une bonne indication d'une meilleure réversibilité [Rajeswari et al., 2017] [Sim et al., 2017].

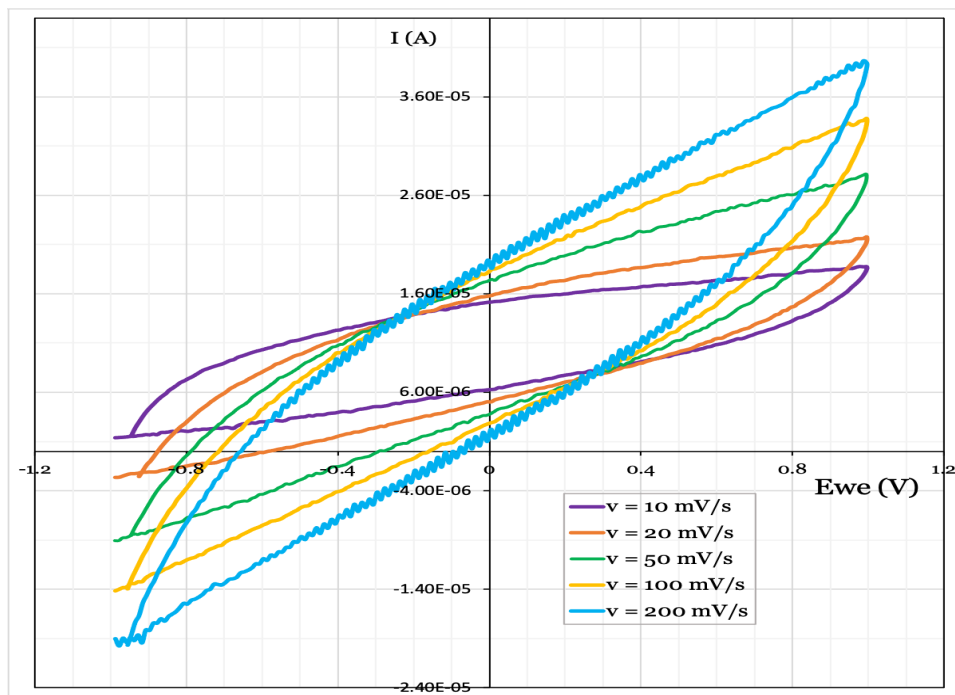


FIGURE 3.13 – Courbes de voltammétrie cyclique de la structure mPSi / Al_2O_3 / ZnO à différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100, 200 mV/s) enregistrées dans la plage de potentiel de -1 V à 1 V .

En outre, la structure mPSi / Al_2O_3 / ZnO présente une forme quasirectangulaire et symétrique avec une réponse d'inversion rapide à chaque potentiel final. Enfin, les petits coins arrondis, ainsi que les courbes I-V presque verticales aux limites de tension, indiquent une faible constante de temps R_C et une faible résistance série équivalente (ESR), ce qui est attendu d'un condensateur électrostatique [Malek, 2015].

Les valeurs de capacité calculées du mPSi / Al_2O_3 / ZnO à diffé-

rentes vitesses de balayage sont données par l'équation suivante :

$$C = \frac{1}{v(V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} IdV \quad (3.4)$$

- C est la capacité.
- I est le courant.
- V est le potentiel.
- v est la vitesse de balayage.

La figure ?? montre clairement que pour une vitesse de balayage élevée, la capacité est minimale, tandis que pour une vitesse de balayage faible, on obtient une capacité élevée, la capacité du dispositif diminuant à mesure que la vitesse de balayage augmente, et vice versa.

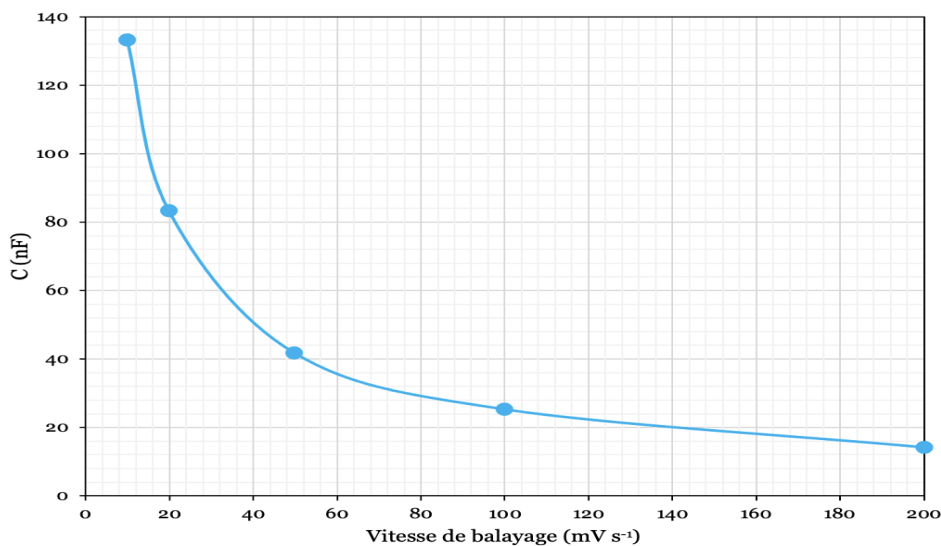


FIGURE 3.14 – Capacité spécifique de la structure mPSi /Al₂O₃/ZnO en fonction de la vitesse de balayage.

À une faible vitesse de balayage, les charges mettent longtemps à atteindre la surface du matériau de l'électrode et, par conséquent,

un grand nombre de charges s'accumulent, ce qui conduit à une valeur de capacité élevée.

En revanche, à des vitesses de balayage plus élevées, la mobilité des charges par unité de temps augmente, ce qui entraîne une diminution des accumulations de charges à la surface de l'électrode et une valeur de capacité plus faible.

En outre, la valeur de capacité spécifique de la structure mPSi /Al₂O₃/ZnO est presque constante pour des vitesses de balayage supérieures à 100 mV/s et pourrait indiquer une capacité possible de densité de puissance élevée, ce qui est essentiel pour un condensateur électrostatique [Malek, 2015].

La capacité spécifique de la structure mPSi /Al₂O₃/ZnO a été déterminée par des mesures galvanostatiques de charge/décharge à différentes densités de courant J (Figure ??), en utilisant l'équation suivante ??.

$$C_0 = j \frac{\Delta t}{\Delta V} \quad (3.5)$$

où

- Δt est l'intervalle de temps de charge/décharge.
- ΔV la fenêtre de tension.

L'essai de charge/décharge cyclique est l'un des aspects importants de la compréhension de la stabilité et de l'efficacité de l'appareil. C'est également, l'un des aspects importants pour estimer la durée de vie d'un condensateur. La figure ?? montre que le temps de la procédure de charge/décharge augmente progressivement avec la diminution de la densité de courant en raison du temps nécessaire pour que les charges accèdent au matériau au cours de la procédure de charge/décharge [Kim et al., 2015] [Ju et al., 2007].

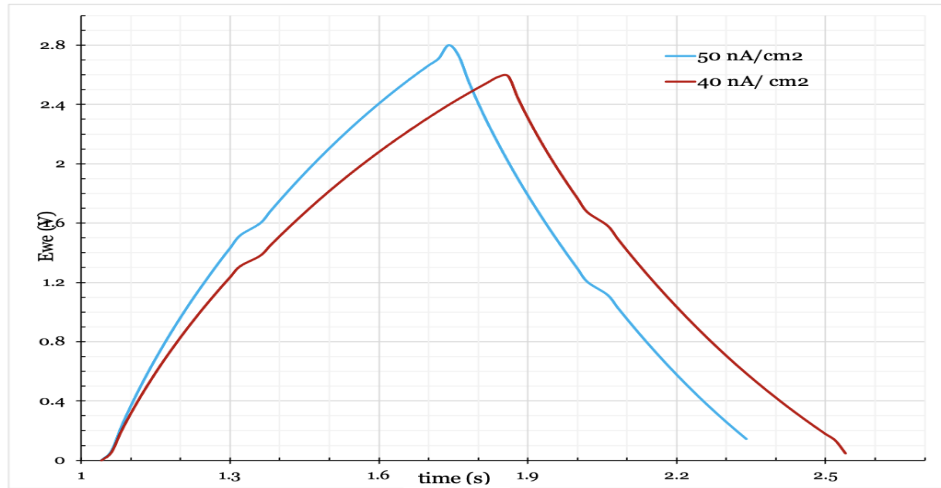


FIGURE 3.15 – Capacité spécifique de mPSi/Al₂O₃/ZnO obtenue par charge/décharge galvanostatique pour deux densités de courant [40 nA cm⁻² et 50 nA cm⁻²].

La figure ??, qui représente la capacité spécifique de mPSi/Al₂O₃/ZnO pour différentes densités de courant, montre que l'augmentation de la densité de courant pour les différentes valeurs entraîne une légère diminution des valeurs de capacité spécifique, ce qui est cohérent avec les bons comportements capacitifs diélectriques révélés par les mesures I - V de la figure ??.

Les critères de stabilité des matériaux d'électrode pour un microcondensateur, ainsi que sa couche diélectrique, sont d'une grande importance pour garantir des performances et une stabilité acceptables. Nous avons donc mené des études jusqu'à 1200 cycles de charge/décharge pour les structures mPSi /Al₂O₃/ZnO afin d'évaluer leur stabilité en tant que microcondensateur.

Figure ?? Le dispositif a conservé environ 60 % de la valeur initiale de la capacité spécifique après les 600 premiers cycles et est devenu stable pour les 600 seconds cycles, affichant une efficacité de 57 % à 40 nA cm⁻² dans la fenêtre de potentiel entre [-1 et 1 V], ce qui indique une bonne stabilité de l'électrode pour des cycles élevés. Le présent dispositif semble plus efficace et présente une durée

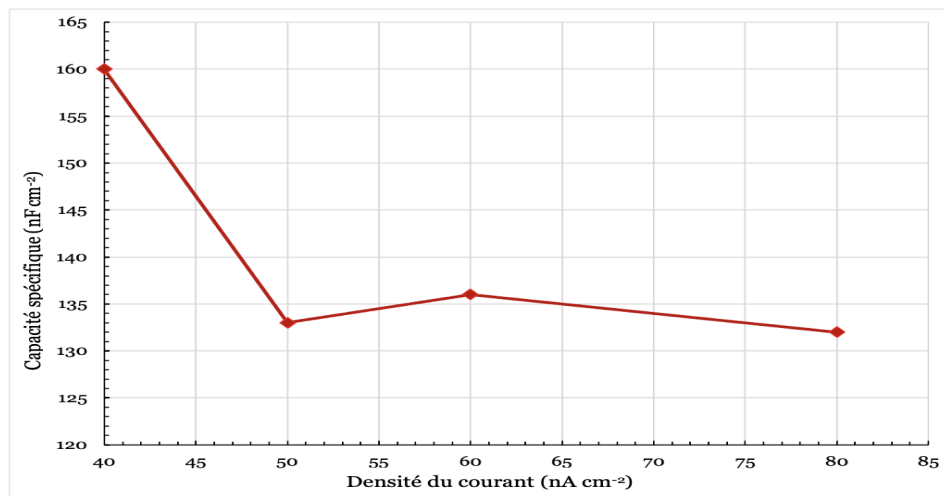


FIGURE 3.16 – Capacité spécifique de mPSi /Al₂O₃/ZnO en fonction des densités de courant.

de vie plus longue.

3.4 Études électriques en courant alternatif de la structure mPSi/ Al₂O₃/ZnO

3.4.1 Capacité-tension

La figure ?? illustre la capacité-tension de la structure mPSi / Al₂O₃ / ZnO pour trois fréquences différentes (55 kHz, 82 kHz et 100 kHz) dans la plage (-2,6 V, +2V). Elle montre que dans la région d'accumulation (potentiel positif), les valeurs de capacité sont constantes pour toutes les fréquences.

Dans la zone de polarisation négative (0 à -0,2 V), la capacité augmente rapidement et tend à devenir constante pour un potentiel plus élevé. La variation de la capacité en fonction du potentiel est causée par des changements dans la région de charge d'espace du substrat mPSi (100) modérément dopé. À des tensions positives élevées, la surface poreuse du silicium est en accumulation et il n'y a pas de région de charge d'espace ; la capacité mesurée correspond

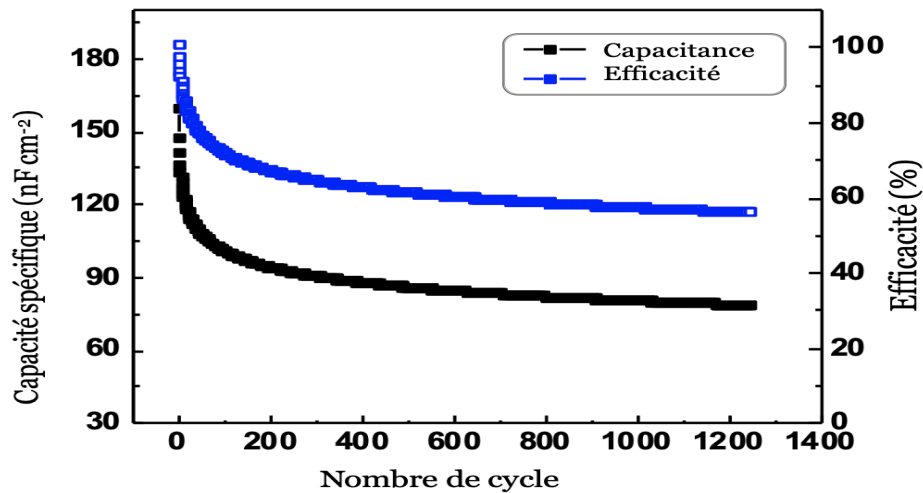


FIGURE 3.17 – Test de performance de l'appareil pour 1200 cycles de charge-décharge à 40 nA cm^{-2} pour un potentiel de $[-1\text{V à }1\text{V}]$.

alors à celle du film d' Al_2O_3 .

En outre, comme le montre la figure ??, les valeurs de capacité diminuent avec l'augmentation de la fréquence; la valeur de capacité varie de 134 nF/cm^2 pour 100 Hz à environ 22 nF/cm^2 pour 100 kHz . Ce comportement est en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour les structures MOS [Hourdakis et Nassiopoulou, 2010] [Nezasa et al., 2021].

3.4.2 Fréquence de capacité

La figure ?? montre les courbes caractéristiques capacité-fréquence (C-f) mesurées de la structure $\text{mPSi / Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ à tension constante ($-2,5\text{V}$) dans la gamme de fréquences allant de 10 kHz à 100 kHz .

La valeur de la capacité diminue de manière exponentielle lorsque la fréquence augmente. Ce comportement pourrait indiquer la présence d'un grand nombre de pièges à charge près de l'interface du diélectrique avec les électrodes, qui deviennent inactifs lorsque la fréquence augmente. On peut donc en conclure que ces pièges ont un effet à basse fréquence.

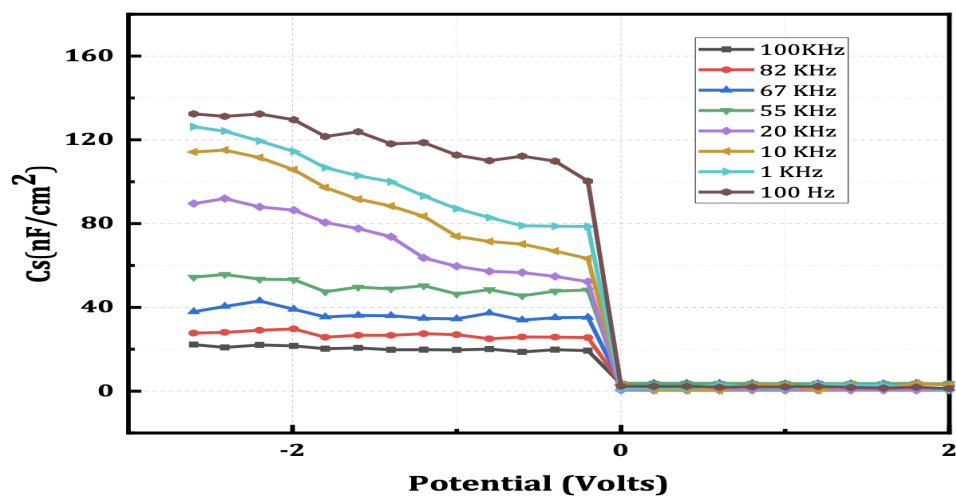


FIGURE 3.18 – Capacité-Tension de la structure $mPSi/Al_2O_3/ZnO$ pour différentes fréquences dans la plage (100 Hz - 100 kHz).

Pour nos structures, lorsque la fréquence atteint 100 kHz, la valeur de capacité mesurée n'est que de 22,5 nF cm^{-2} . Ainsi, la constante diélectrique relative calculée de la couche d'oxyde est d'environ 4.7, une valeur inférieure à celle de la couche d' Al_2O_3 .

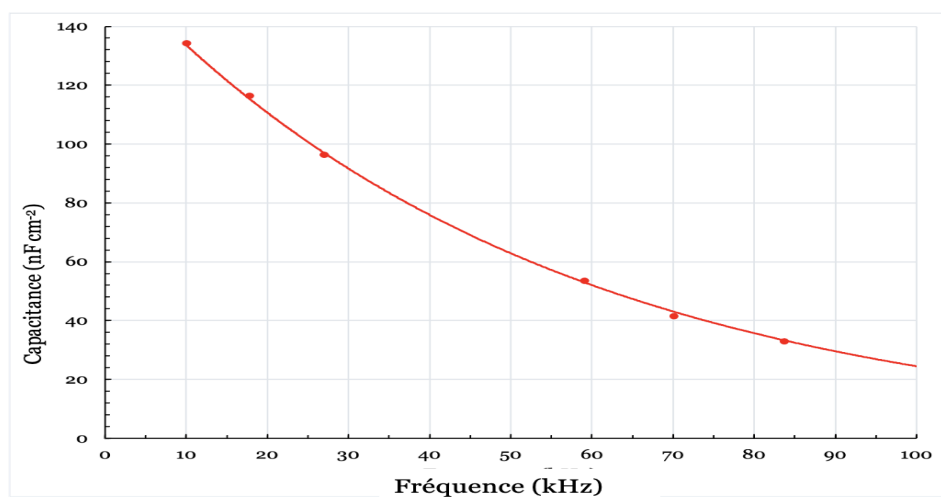


FIGURE 3.19 – Capacité en fonction des mesures de conductance de fréquence.

3.4.3 Mesure de la conductance

Les mesures de capacité et de conductance en fonction de la tension et de la fréquence peuvent donner des informations identiques sur les états de l'interface. Cependant, les mesures de conductance donnent des résultats plus précis et plus fiables pour la détermination de la distribution de la densité de l'état de l'interface (N_{ss}). La méthode de la conductance est donc plus sensible que la méthode de la capacité [Elhaji et al., 2014] [Turut et al., 2015].

La distribution de la densité d'états à l'interface de la structure mPSi / Al₂O₃ / ZnO peut être déterminée en utilisant la valeur de crête des courbes G/w en fonction de V à différentes fréquences. La densité de pièges à l'interface peut être facilement extraite par la méthode de la conductance [Nicollian et Goetzberger, 1967] [Elhaji et al., 2014]. Comme le montre la figure ??, la courbe conductance/fréquence angulaire (G/w) en fonction du potentiel (V) à une fréquence de 11,4 Hz passe par des maxima à $w\tau = 1$ avec une valeur de $N_{ss} = 1,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, en bon accord avec celle déterminée dans la littérature ($0.1 - 4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [Jordan et al., 2016] [Leontis et al., 2016]).

3.4.4 Mesures du courant de fuite

le courant de fuite mesuré en fonction de la tension est illustré à la figure ??.

Le courant est légèrement élevé (environ $7 \times 10^{-6} \text{ A}$) à un potentiel proche de zéro volt et augmente au fur et à mesure que le potentiel augmente. Le courant de fuite du diélectrique est encore deux ou trois ordres de grandeur plus élevé que celui obtenu sur les diélectriques Al₂O₃/Si [Groner et al., 2002], Al₂O₃/PSi [Lehmann et al., 1996] et la structure Al₂O₃/SiNWs [Leontis et al., 2016].

Certains auteurs ont signalé que les effets de dispersion de fréquence de la courbe C-V dans l'accumulation proviennent d'un cou-

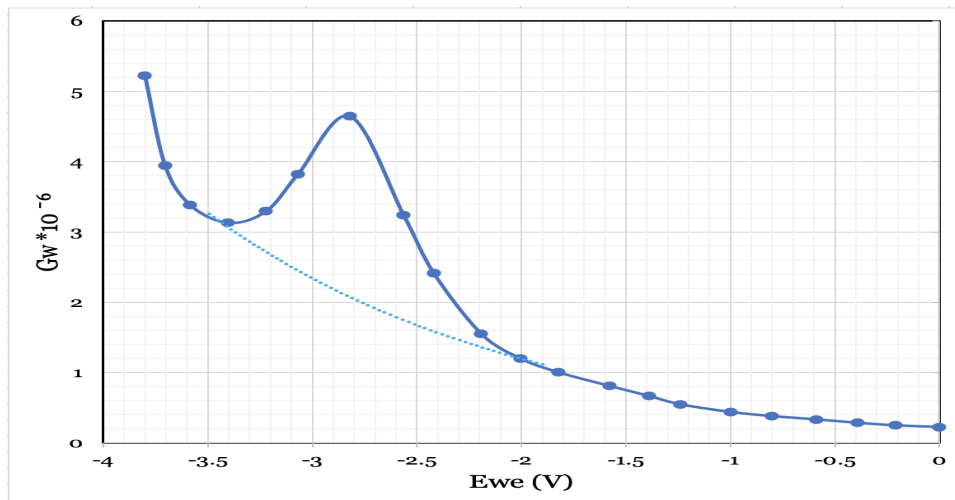


FIGURE 3.20 – Courbe conductance/fréquence angulaire (G/w) en fonction du potentiel (V) à une fréquence de 11,4 Hz.

rant de fuite élevé, de résistances en série et de capacités parasites [Leakage et Mos, 2000] [Luo et al., 2004]. En outre, Nassiopoulo et al [Hourdakis et Nassiopoulou, 2010] ont suggéré que pour l'utilisation de Si nanostructuré (PSi, SiNWs, Etc) dans les dispositifs électroniques, il est essentiel de réduire la rugosité de surface et les défauts structuraux à leur surface. La contribution de ces défauts à la formation d'états électroniques actifs limite le fonctionnement du dispositif électronique.

3.4.5 Mesures de spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (IS) est une technique prometteuse, non destructive, simple et rapide pour évaluer l'interface du dispositif mPSi / Al_2O_3 / ZnO et comprendre son transport électronique. Les mesures IS ont été effectuées dans la gamme de fréquences allant de 1 MHz à 0,1 Hz au potentiel de circuit ouvert avec une tension de perturbation alternative de 5 mV. La figure ?? représente le diagramme de Nyquist ($-Z'' = f(Z')$) du condensateur mPSi / Al_2O_3 / ZnO et la courbe ajustée (courbe rouge) à l'aide d'un circuit de Randles.

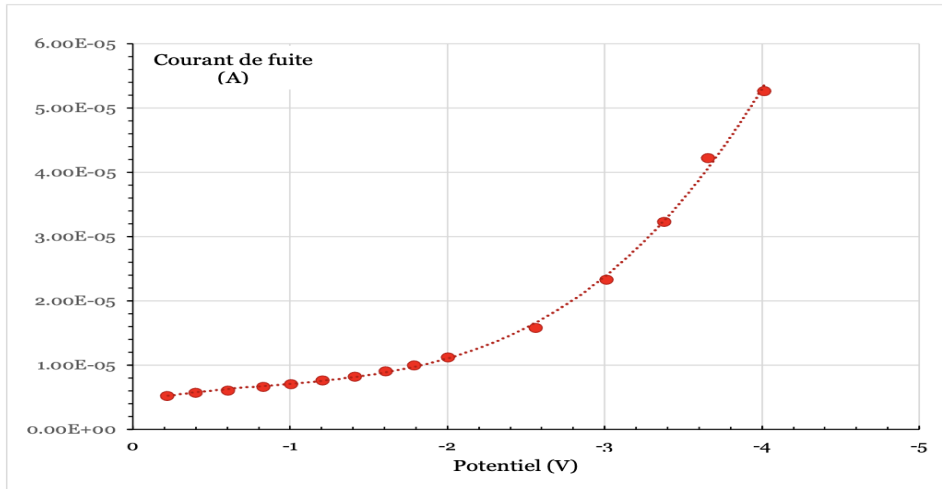


FIGURE 3.21 – Courant de fuite en accumulation en fonction de la tension appliquée pour la structure mPSi/Al₂O₃/ZnO.

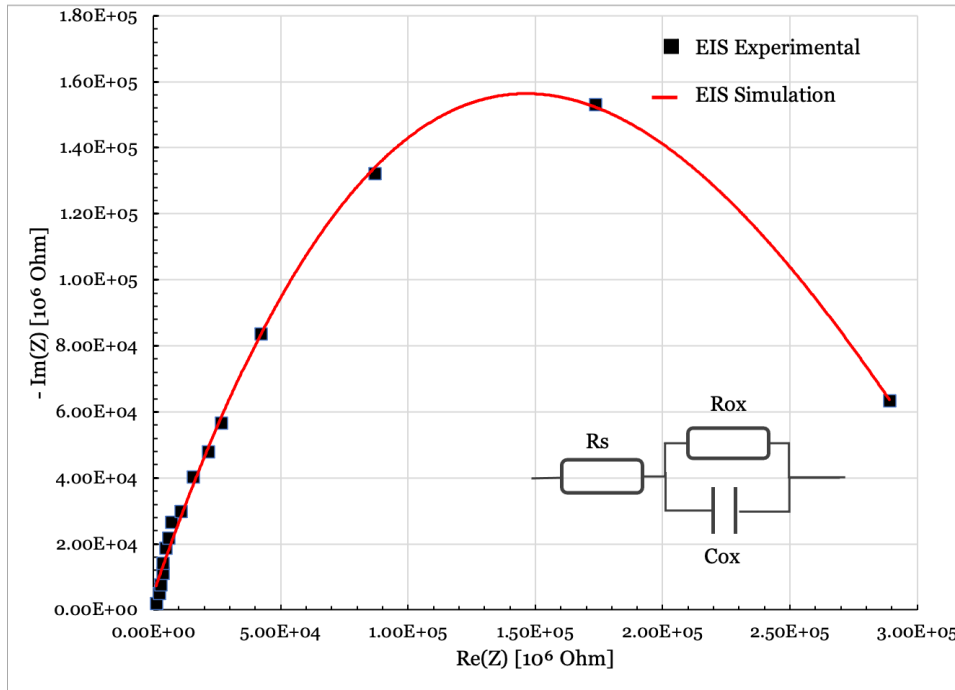


FIGURE 3.22 – Le tracé de Nyquist de l'appareil pour des fréquences de [1 MHz à 1 Hz].

La résistance série (R_s) et la résistance d'oxyde (R_{ox}) ajustées sont respectivement de 38.73 Ω et de 1.69 M Ω.

R_{ox} indique une résistance ohmique très élevée à travers la couche diélectrique d' Al_2O_3 . [Yao et al., 2014] ont suggéré que les résistances parasites R_{ox} dans le circuit équivalent sont causées par les nombreux vides d'oxygène existant dans la couche d'oxyde, ce qui conduit à un courant de fuite élevé [Yao et al., 2014].

La symétrie en demi-cercle de la courbe indique un comportement capacitif électrostatique presque parfait. Ces valeurs sont en bon accord avec le comportement obtenu par les mesures cycliques I - V de la Figure ???. Enfin, les données IS mesurées expérimentalement ont été bien ajustées à l'aide du logiciel Z-view à un circuit électrique équivalent illustré dans l'encadré de la figure ??.

Conclusion

En résumé, un microcondensateur planaire a été fabriqué à l'aide d'une structure mPSi/Al₂O₃/ZnO. L'Al₂O₃ utilisé comme couche diélectrique isolante séparant les deux électrodes (mPSi et couche de ZnO électrodéposée) a été réalisé en déposant une fine couche d'Al sur le mPSi par PVD et oxydé dans un four RTP. Le dispositif élaboré a été caractérisé sous des courants continus et alternatifs.

Le dispositif présente une capacité spécifique de 160 nF cm⁻² pour un courant continu de 40 nA cm⁻² avec d'excellentes performances électriques, telles qu'une faible résistance série (38.7 M Ω) et une résistance ohmique élevée (1.69 M Ω) à travers le film diélectrique d'Al₂O₃.

De plus, le micro-condensateur présente une bonne stabilité sur 1200 cycles de charge/décharge galvanostatiques pour un rendement proche de 60%. En courant alternatif, les valeurs de capacité diminuent avec l'augmentation de la fréquence, en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour les structures MOS. Ce comportement a été interprété comme une indication des mesures, une valeur élevée de densité d'état d'interface (N_{ss}) de 1.6x10¹² cm⁻² a été obtenue.

Le courant de fuite correspondant s'est avéré légèrement élevé (deux ou trois ordres de grandeur), plus important que celui obtenu dans la littérature, et a été attribué à la rugosité de la surface et aux défauts structuraux à la surface. Ces problèmes cités pourraient expliquer la faible valeur de capacité obtenue par rapport à celle rapportée dans la littérature.

Conclusion générale

... Mener une étude sur les oxydes conducteurs transparents était au centre de cette thèse ...

Un sujet qui suscite depuis longtemps un intérêt dans la recherche et la durabilité. À mesure que les investissements dans ce secteur technologique se développent, il est devenu un domaine d'étude de plus en plus intéressant. L'examen des matériaux issus de recherches antérieures a joué un rôle crucial, avec un accent particulier sur leurs caractéristiques structurelles et, plus important encore, sur leurs diverses caractéristiques électriques et optiques.

Une attention particulière a été portée à la réalisation de couches minces de différents dépôts et le substrat utilisé ont été soigneusement développés. Par la suite, une revue approfondie des méthodes et techniques utilisées dans le développement des matériaux est réalisée, en mettant l'accent sur l'importance des oxydes ciblés. En présentant l'aspect théorique, le développement de l'appareil de recherche a été détaillé dans la partie expérimentale à travers une série de techniques, de descriptions, d'équipements et de matériels.

La sélection du type de substrat est un facteur crucial lors de la création d'oxyde conducteur transparent et du dépôt de couches minces. Il est directement lié aux exigences spécifiques de l'application envisagée et, dans ce travail, le silicium poreux a été utilisé comme substrat approprié pour avoir une grande surface spécifique. Néanmoins, avant le dépôt, il est essentiel de nettoyer le

substrat pour s'assurer que toutes les impuretés, qui pourraient impacter la caractérisation et les résultats finaux, soient éradiquées..

Une fois le substrat mPSi et d'autres films minces comprenant Al_2O_3 ZnO préparés et déposés, le système sera prêt pour la caractérisation, les tests et l'étude, et les résultats obtenus sont présentés et discutés.

Grâce à cette étude, un microcondensateur plat a été fabriqué, utilisant mPSi/ Al_2O_3 /ZnO dans sa construction. La couche diélectrique isolante, composée d' Al_2O_3 , a été utilisée pour séparer les électrodes mPSi et ZnO, tandis qu'alternativement, Al était déposé en PVD et oxydé dans un four RTP.

Sous des courants continus et alternatifs, le dispositif développé a subi des tests approfondis pour ses caractéristiques. Les performances électriques de ce système sont exceptionnelles avec une faible résistance série de 38.7Ω et une résistance ohmique élevée de $1.69 \text{ M} \Omega$ à travers le film diélectrique Al_2O_3 . Il présente une capacité spécifique de 160 nF cm^{-2} et un courant continu de 40 nA cm^{-2} .

Capable de résister à 1200 cycles de charge/décharge galvanostatique, le micro-condensateur affiche un rendement proche de 60 %. Les valeurs de capacité du système diminuent à mesure que la fréquence augmente, s'alignant sur les rapports des structures MOS ailleurs.

Ce comportement est interprété comme une indication des mesures, une valeur élevée de densité d'état d'interface (N_{ss}) de $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ est obtenue. Le courant de fuite correspondant s'est avéré légèrement élevé (deux ou trois ordres de grandeur), plus important que celui obtenu dans la littérature, est attribué à la rugosité de la surface et aux défauts structurels à la surface. Ces problèmes cités pourraient expliquer la faible valeur de capacité obtenue par rapport à celle rapportée dans la littérature.

Perspectives

...

Cependant, en continuité directe avec les travaux de thèse, les résultats présentés peuvent être facilement améliorés en optimisant les différents paramètres des matériaux utilisés (épaisseur de la couche diélectrique, porosité et la morphologie du substrat ...), les techniques adoptées ainsi que les paramètres optiques et électriques étudiés.

Enfin, l'approche développée dans ce travail peut être facilement mise en œuvre pour élaborer d'autres oxydes afin de développer d'autres microcondensateurs afin d'optimiser les performances du dispositif.

D'autres systèmes et applications pourraient être facilement adaptables à cette structure avancée, notamment son utilisation comme capteur :

- soit dans le domaine biomédical en introduisant des réactifs et/ou des enzymes appropriés.
- soit dans le domaine environnemental comme capteur de pollution.

... L'application envisagée et l'imagination du chercheur restent les seuls maîtres pour développer et exploiter pleinement ce système ...

Contributions scientifiques

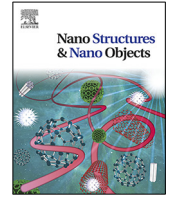
Publications Scientifiques

- **Meymoun Belaoui**, Malika Berouaken, Chafiaa Yaddaden, Amar Manseri, Nassera Ghellai, Naser-Eddine Chabane Sari, Nouredine Gabouze.
Preparation of high specific surface mPSi/Al₂O₃/ZnO microcapacitors.
Nano-Structures & Nano-Objects, Volume 34, 2023, 100972, ISSN 2352-507X,
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.100972>.
- Chiali, A., Dergal, F., **Belaoui, M.**, Bouda, L. N., Atmani, D., Sar, N. E. C., & Braham, N. C. (2022).
Synthesized carbon structure from local fruit using rapid thermal annealing process.
Boletín del Grupo Español del Carbón (64), 12-17.



Contents lists available at ScienceDirect

Nano-Structures & Nano-Objects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nanosoPreparation of high specific surface mPSi/Al₂O₃/ZnO microcapacitorsMeymoun Belaoui^{a,b,*}, Malika Berouaken^b, Chafiaa Yaddaden^b, Amar Manseri^b,
Nassera Ghellai^a, Naser-Eddine Chabane Sari^a, Noureddine Gabouze^b^a URMER - Research Unit Materials and Renewable Energies, Department of Physics, Faculty of Sciences, University Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, 22 Street Abi Ayed Abdelkrim SB Pasteur B.P 119 13000, Tlemcen, Algeria^b CRTSE - Research Centre for Semiconductor Technology for Energy, Division of Thin Layers Surfaces and Interfaces, 2, Bd Frantz Fanon, BP 140 Alger, 7-Merveilles, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 November 2022

Received in revised form 11 March 2023

Accepted 4 April 2023

Keywords:

Micro-Capacitor

Porous silicon

Alumina

Zinc oxide

Rapid thermal processing (RTP)

ABSTRACT

In this study, a new concept is explored for an electrolyte-free microcapacitor fabrication based on mesoporous silicon (mPSi) and zinc oxide (ZnO) electrodes, separated by aluminum oxide (Al₂O₃) as a dielectric layer. For this conception, we gathered various techniques in order to have the best system, namely:

- Electrochemical etching to form mPSi.
- Aluminum (Al) thin film deposited on mPSi by physical vapor deposition (PVD).
- Oxidation of Al in a rapid thermal processing (RTP) furnace heated to 600 °C under pure oxygen gas injection for 300 s.
- Coating the ZnO layer on the assembly electrochemically.

The designed device was characterized under DC and AC currents with a specific capacitance of 160 nF/cm² for a DC of 40 nA/cm², low series resistance (38.7 Ω) and high ohmic resistance (1.69 MΩ). The latest value of R_{ox} indicates a very high ohmic resistance across the Al₂O₃ dielectric layer. The studied device shows good stability for galvanoplastic charge–discharge cycles exceeding 1200 cycles with an efficiency of about 60%. In AC, the decrease of the capacitance values with a frequency increase indicates the presence of numerous charge traps near the interface of Al₂O₃ with the electrodes. The conductance measurements demonstrate a high interface state density (N_{ss}) value of 1.6×10^{12} cm⁻². The calculated leakage current was about two to three times higher than that obtained in the literature.

© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The rapid development of nanotechnologies and the miniaturization of electronic components have prompted researchers to pay great attention to developing new devices based on nano-materials for energy storage [1]. Nanotechnology offers practical ways to overcome previous problems in energy storage device manufacture, such as reducing electrode size, promoting electron ion transport within the electrodes, etc. In addition, nanotechnology provides practical methods for generating various surface coating layers on electrode materials, controlling electrical performance and exploiting various charge storage mechanisms [2,3].

Since its emergence, microelectronic technology, including microcapacitors, has chosen silicon as the best material to manufacture electronic elements and semiconductors [4,5]. Several

studies have been published regarding microcapacitors based on silicon as a substrate associated with different materials (carbon, semiconductors, polymers, silicon carbide and oxides) [6–8]. Silicon presents a significant asset in microcapacitor design due to its capacitive properties as a semiconductor and its exceptional cyclability [9,10]. Moreover, silicon can be synthesized in different morphologies favorable for many applications related to microcapacitors, such as porous silicon [11,12], silicon nanowires (Si-NWs) [13,14], nanotrees (Si-Ntrs) and top-down metal-assisted Si-NWs [15].

Recently, nanostructured Si on a silicon substrate has attracted great interest in 3D nanostructuring to increase the effective capacitor area of a MOS capacitor compared to flat Si. It was reported, for example, that a porous structure with a high pore density provokes a 20 to 50 times increase in the capacitor's surface area [16]. Adding dielectric materials, such as alumina, with low electrical conductivity and a relatively high permittivity may allow new prospects for developing microcapacitor dielectric layers based on semiconductor materials [17].

* Corresponding author.

E-mail address: belaoui_m@hotmail.com (M. Belaoui).

Many high constant dielectric materials have been tested recently, such as Al_2O_3 , HfO_2 , YTiO_x , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 and Zr_2O_3 [18], including various hybrid dielectric stacks to make capacitors (MIM, MOS, etc.) with high capacitance density to meet ITRS requirements [19]. Thus, Hsieh-Cheng Han et al. elaborated silicon nanotip arrays as conductive template electrodes on which a uniform ultrahigh dielectric zinc oxide thin layer and/or alumina dielectric is deposited by ALD to fabricate a supercapacitor array with an equivalent planar capacitance (EPC) of $300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [20]. D. Hoogeland et al. demonstrated layer structures of Al_2O_3 by ALD on silicon trenches to form metal–insulator–silicon (MIS) and metal–insulator–metal (MIM) nanocapacitors with a planar capacitance value of $18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [21]. Daniel Choi et al. designed a microcapacitor by growing vertically silver nanowires and bismuth ferric oxide composite structures on silicon substrates; the results showed a high capacitance value of $21 \text{ nF}/\text{mm}^2$ [22].

Kemel et al. [16] fabricated high density Si/ Al_2O_3 /ZnO:Al capacitor arrays by using a thin Al_2O_3 layer of 50 nm deposited on a macroporous layer 35 μm deep. The authors achieved a capacitance of about $2.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. In the same way E. Hourdakis et al. [1] fabricated a microcapacitor based on silicon nanowires (SiNWs) by testing two lengths, 1.35 and 2.5 μm , and Al_2O_3 of 10 nm thickness. The authors found that the capacitance increased with the decrease of the SiNWs' length and developed a maximum capacitance of $4.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Control of thickness at the atomic scale by ALD was advantageous to produce skinny dielectric layers of a few nanometers. However, it has been reported that decreasing dielectric thickness is not favorable for capacitors used in power applications, as it may induce higher leakage current and lower breakdown voltage [23]. In this study, a microcapacitor device was developed by a new method. The system contains two electrodes, p-type mesoporous single crystalline silicon (mPSi) and zinc oxide, separated by a thin insulating alumina ceramic layer that offers a relatively high permeability, which guarantees the stability of the device's performance.

According to the well-known equation for a parallel plate capacitor:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{t} \quad (1)$$

where C is the capacitance, ϵ is the relative permittivity of the insulator material, ϵ_0 is the permittivity of a vacuum ($8.85 \times 10^{12} \text{ F/m}$), A is the area of the capacitor, and t is the thickness of the insulator, it is clear that to achieve a high capacitance, the dielectric constant of the insulator used (here, Al_2O_3) should be as high as possible, its thickness (separation between the two electrodes) as low as possible and the microcapacitor surface area as high as possible [24]. One of ways to increase the effective area of the device is by three-dimensional (3D) nanostructuring of the electrodes [25–27]. Silicon is used as the substrate material and the effective surface area has been increased by electrochemical etching. The second electrode is a zinc oxide (ZnO) layer, which has exciting characteristics due to its excellent properties. It was reported that the deposition of ZnO on materials decreases the interface trap density and improves the dielectric quality [28]. Additionally, ZnO has good electrical conductivity (up to 230 S/cm). It is clear, when aiming to obtain extremely high capacitance densities, it is important to combine the benefits achieved with high permittivity, low thickness of the insulator material and increased effective surface area.

In this work, the fabricated device design includes a first electrode based on a p-type mPSi prepared by electrochemical anodization of signal-crystal Si. The second electrode, zinc oxide (ZnO) layer was electrodeposited on Al_2O_3 in a three electrode cell system. The thin alumina (Al_2O_3) layer was deposited on mPSi by the physical vacuum deposition (PVD) technique and

oxidized by rapid thermal treatment at 600 °C. Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the surface morphology of the pores (pore distribution, diameter and depth) before and after Al_2O_3 and ZnO deposition. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detected the chemical elements in the deposits. DC and AC electrical characterizations of the mPSi/ Al_2O_3 /ZnO structure have been performed. The capacitance behavior was investigated by the cyclic voltammetry method (CV), $C(f)$, impedance spectroscopy (IS), as well as small constant current discharge/charge analysis.

2. Experimental study

2.1. Materials and methods

The chemicals products were of analytical quality and used without any purification. Hydrofluoric acid (HF, 48%) and zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%) were purchased from SIGMA ALDRICH, and potassium nitrate (KNO_3 , 99%) from LABOSI Laboratory. All solutions were prepared with DI water purified with a Millipore Milli Q purification system (resistivity 18 Ω/cm).

2.2. Preparation of the microcapacitor structure

Single-sided polished p-type (100) silicon wafers (Siltronix, France) (boron doped, resistivity 0.006–0.008 Ω/cm) were used as the substrate. The wafers were degreased in successive baths of acetone and isopropyl alcohol, heated to 55 °C, then immersed in an (HF/ethanol 50/50) solution for 5 min, followed by a thorough rinse with deionized water. Finally, the wafers were dried under a nitrogen stream. The electrochemical etching of the mPSi substrate layers was formed from p+ Si by electrochemical anodization in an HF/ethanol electrolyte (1/1) solution at a current density of 80 mA/cm^2 for 30 s [24,29]. A pure aluminum layer (99.99%) of 13 to 20 nm thickness was deposited on mPSi using the physical vapor deposition process (PVD). Alumina (Al_2O_3) was obtained by oxidizing the aluminum layer in a rapid thermal processing oven (RTP) at a temperature between 600 and 700 °C [27] and with pure oxygen gas injection of electronic quality (99.99%) from Air Liquid. The temperature increase was done at 50 °C/s and maintained for 300 s after reaching the desired final temperature. The electrodeposition of ZnO layers on Al_2O_3 was carried out in a three-electrode cell system that consists of a mPSi substrate coated with an alumina (Al_2O_3) layer as a central electrode, a platinum foil as the counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as the reference. The deposition solution consisted of 0.125 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and 0.01 M of KNO_3 at pH = 6.5 and a deposition temperature of about 70 °C. The deposition potential was fixed at -1.2 V for 30 min [30].

Fig. 1(b) shows the schematic structure for the cross-sectional image of the mPSi/ Al_2O_3 /ZnO device. In addition, Fig. 1(c) shows an optical image of the experimental setup for the real mPSi/ Al_2O_3 /ZnO microcapacitor.

2.3. Characterization and electrical studies

The morphology images of the elaborated samples and energy dispersive X-ray spectra (EDS) were acquired using a high-resolution scanning electron microscope (SEM) JSM7610 F Plus (CRTSE-Alger Research Centre). X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on a high flux Rigaku Ultima IV rotary anode (URMER research unit at the University of Tlemcen-Algeria), operating with $\text{K}\alpha$ copper radiation (1.5418 Å).

Electrical studies were carried out with a multi-channel potentiostat galvanostat (VMP3 615, CRTSE) controlled by a computer equipped with Eclab software.

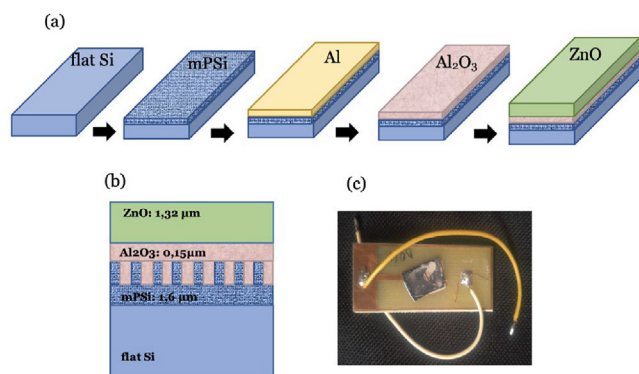


Fig. 1. (a) Schematic of the fabrication process and (b) cross-sectional image of the mPSi/Al₂O₃/ZnO microcapacitor. (c) Optical image of the real mPSi/Al₂O₃/ZnO device.

Cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge measurements of the mPSi/Al₂O₃/ZnO device were obtained from -1 to 1 V. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed over the frequency range of 1 MHz to 0.1 Hz with an amplitude of 10 mV at open circuit potential.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of ZnO, Al₂O₃ and mPSi

Figs. 2(a) and 2(b) show the SEM image of the surface and profile of the device. Fig. 2 reveals that the surface consists of relatively uniform and homogeneous ZnO nanoparticles composed of granular nanostructures.

The agglomeration of several ZnO grains together forms clusters (cauliflower). The illustrated result shows that the grains have a diameter between 100 and 160 nm, with a regular shape. Moreover, the image indicates the presence of some cavities on the ZnO layer surface, probably related to the existence of defects (oxygen).

Fig. 2b gives a thickness of ZnO of about 1.32 μm , while the Al₂O₃, ZnO underlayer and mPSi are 0.15 and 1.6 μm , respectively. The examination of the Al₂O₃/ZnO and mPSi surfaces before ZnO electrode-position are reported in Fig. 2(c) and Fig. 2(d), respectively.

The alumina layer deposited by the PVD process on mPSi and oxidized by RTP under a temperature of 600 to 700 $^{\circ}\text{C}$ under O₂ gas injection is shown in Fig. 2c, which shows a granular and uniform layer that covers the entire surface of mPSi. The average diameter of the Al₂O₃/ZnO grains is about 20 – 35 nm. Again, it can be noted that the grains tend to cluster together to form a larger agglomeration (cauliflower structure).

Fig. 2(d) illustrates the mPSi surface, where we observe a homogeneous and regular porous surface distributed over the entire surface. The cleavage of mPSi in Fig. 2(f) affirms the homogeneity of the mesopore distribution over the entire surface and the pores are clearly observed, where their diameter is about 20 – 30 nm. Fig. 2(e) illustrates the SEM surface morphology of Al deposited on mPSi by the vacuum evaporation technique; the Al layer shows a granular structure with an average grain diameter of about 20 nm. We also note the presence of voids between the grains, which can be assimilated to a porous morphology.

Fig. 3 shows the EDS spectrum of the mPSi/Al₂O₃/ZnO sample. The spectrum shows the presence of Zn, Al, Si and O elements and a small quantity of carbon (C) due to contamination in the air.

Table 1
The X-ray diffraction (XRD) spectrum of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure.

No.	2θ (deg)	Intensity (counts)	Phase name
1	31.08	85	Zinc Oxide (1,0,0)
2	34.38	94	Zinc Oxide (0,0,2)
			Aluminum Oxide (1,1,0)
3	36.2	136	Zinc Oxide (1,0,1)
4	44.8	53	Aluminum Oxide (1,3,0)
5	47.57	25	Zinc Oxide (1,0,2)
			Aluminum Oxide (1,3,1)
6	56.6	119	Zinc Oxide (1,1,0)
			Aluminum Oxide (1,1,3)

No other elemental peaks are observed, demonstrating the high purity of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure. As the surface layer is in zinc oxide, the EDS spectrum presents a high percentage of ZnO, followed by aluminum, due to the thin thickness of Al₂O₃ (150 nm). The small amount of Si represents the third sub-layer (mPSi) that is used as a substrate for the Al₂O₃ deposition. Elementary mapping analysis in Fig. 4(a–f) show that the different deposits (ZnO, Al₂O₃) on mPSi contain Zn, Al and O elements and these are uniformly distributed over the deposit particle surface.

The X-ray diffraction (XRD) spectrum of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure depicted in Fig. 5 and summarized in Table 1 shows the presence of diffraction peaks at 31.83 , 34.38 , 36.2 , 47.57 and 56.6° which correspond to (100), (002), (101), (102) and (110) planes of zinc oxide nanoparticles, respectively (DB Card Number No 01-080-3003). The diffraction peaks appearing at 34.38 , 44.8 , 47.57 and 56.6° are attributed to (110), (130), (131) and (113) planes of diffraction of Al₂O₃ (DB Card Number No 01-076-8188).

The obtained data are coherent with those reported in the literature [31,32]. The grain sizes of the Al₂O₃ and ZnO deposits were calculated using the simplified Williamson–Hall (W–H) analysis method. The obtained grain size is around 29.82 nm for ZnO and 21.39 nm for Al₂O₃. The calculated strains are found to be 1.17 [12] and 1.74 [4] for ZnO and Al₂O₃, respectively.

3.2. DC electrical studies of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure

Cyclic voltammetry (CV) is a powerful technique to characterize the capacitive behavior of electrode materials. Fig. 6 shows the cyclic voltammetry curves of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure at various scan rates (10 , 20 , 50 , 100 and 200 mV/s) in the voltage range from -1 to 1 V. It shows that at constant polarization potential, the current increases proportionally with increasing scan rate, without any distortion in the shape of the CVs at high scan speed, indicating ideal capacitive properties. In addition, the retention of the shape of the CV curves at higher scan rates is a good indication of better reversibility [33,34].

Moreover, the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure shows a quasi rectangular and symmetric shape with a rapid reversal response at each end potential. Finally, the small rounded corners, along with the nearly vertical I–V curves at the voltage limits, indicate a low RC time constant and low equivalent series resistance (ESR), which is expected for an electrostatic capacitor [35]. The calculated capacity values of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure at different scan speeds are given by the following Eq. (2):

$$C = \frac{1}{v(V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} IdV \quad (2)$$

where C is the capacity, I is the current, V is the potential and v is the scan rate.

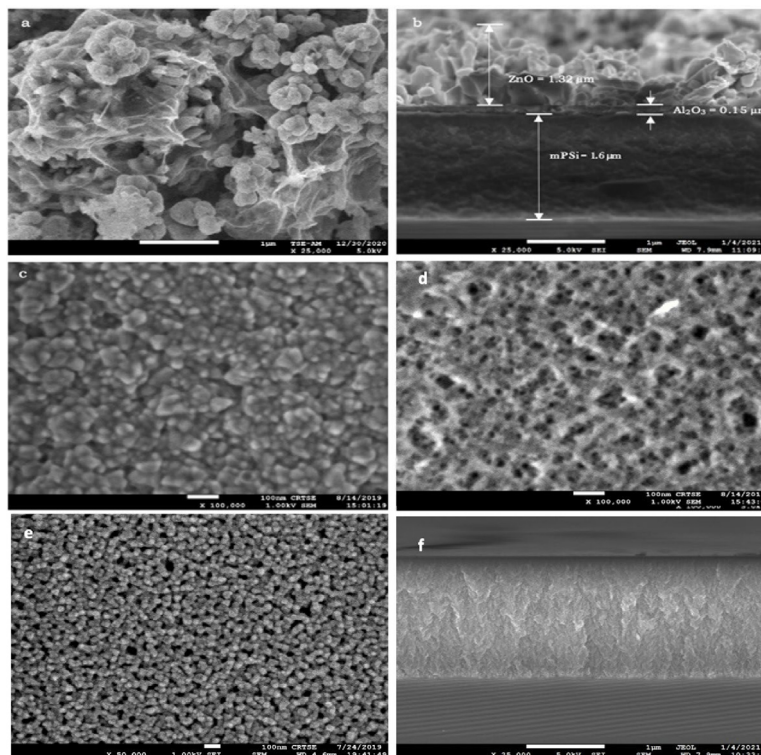


Fig. 2. SEM image of mPSi Al₂O₃ZnO. (a) surface, (b) profile view, (c) alumina layer (Al₂O₃) on mPSi, (d) mPSi surface, (e) Al deposited on mPSi by vacuum vapor deposition, (f) mPSi cross sectional view.

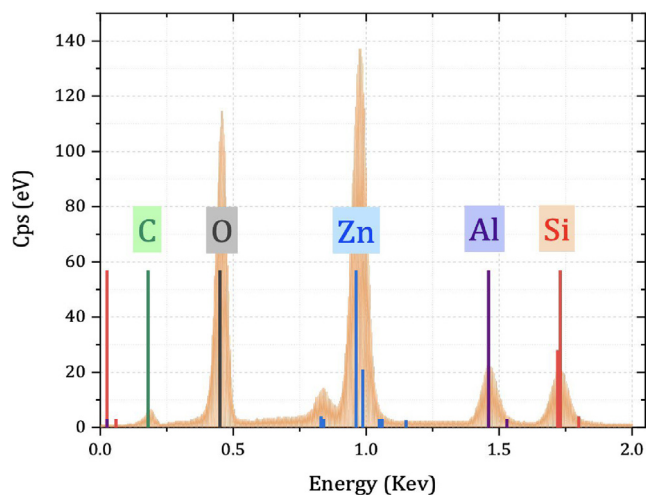


Fig. 3. EDS composition plot of the mPSi Al₂O₃ZnO structure.

It is evident from Fig. 7 that for a high scan speed, the capacity is minimal, while for a low scan speed, a high capacity is obtained, with decreased device capacity as the scan speed increases and vice versa. At a low scan rate, the charges take a long time to reach the electrode material surface and as a result a high number of charges accumulates, which leads to a high capacitance value.

On the other hand, at higher scan rates, the charge mobility per time unit increases, resulting in fewer charge accumulations on the electrode surface with a lower capacitance value being observed. In addition, the specific capacitance value of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure is nearly constant for scan rates higher than 100 mV/s and could indicate a possible capability of a high-power density, which is essential for an electrostatic capacitor [35].

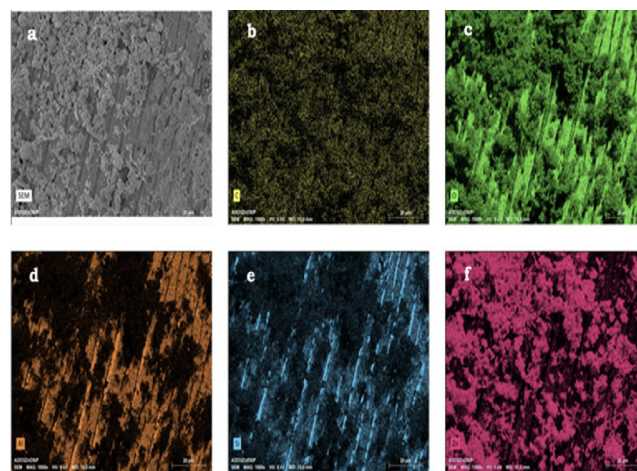


Fig. 4. EDS image of the mPSi Al₂O₃ZnO structure composition.

Furthermore, the specific capacitance of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure was further determined by galvanostatic charge/discharge measurements at different current densities *J* (Fig. 8), using Eq. (3).

$$C_0 = j \frac{\Delta t}{\Delta V} \quad (3)$$

where Δt is the charge/discharge time interval and ΔV is the voltage window. The cyclic charge-discharge test is one of the important aspects to understand the stability and lifetime of the capacitor.

Fig. 8 shows that the time of the charging/discharging procedure increased gradually with decreasing current density owing to the necessary time for the charges to access the material during the charging and discharging steps [36,37].

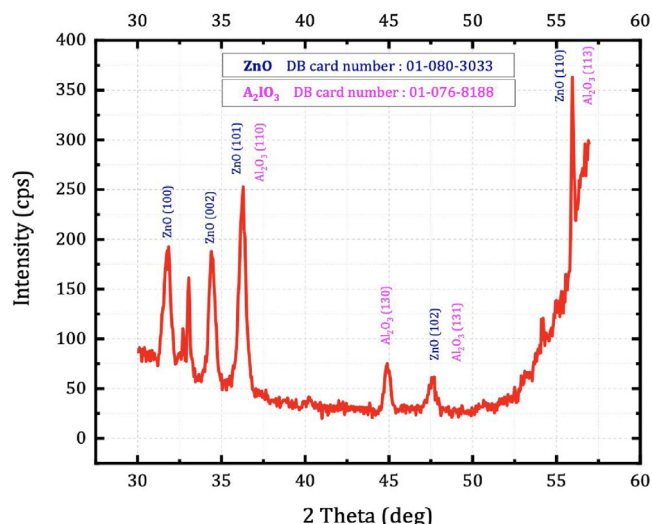


Fig. 5. X-ray diffraction (XRD) for mPSi Al₂O₃ZnO.

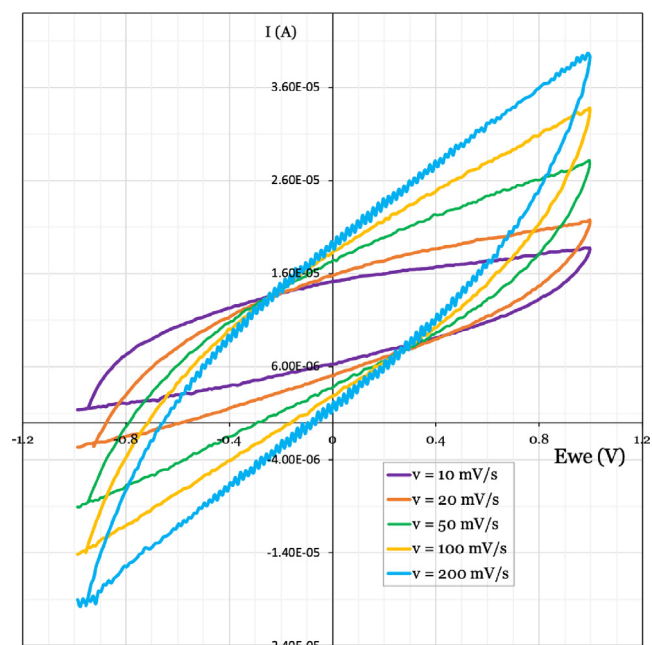


Fig. 6. Cyclic voltammetry curves of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure at different scan rates (10, 20, 50, 100 and 200 mV/s) recorded in the potential range from -1 to 1 V.

Fig. 9, which represents the specific capacitance of mPSi/Al₂O₃/ZnO for different current densities, shows that the increase in the current density for the different values causes a slight decrease of the specific capacitance values, with a tendency to stabilize for a higher current density, which is a general behavior of the specific capacitance as a function current density for microcapacitors, as reported by several authors [38–40]. The obtained result is consistent with the good dielectric capacitive behavior revealed by the cycling I–V measurements in Fig. 6.

The stability criteria of electrode materials for a microcapacitor, as well as its dielectric layer, are of great importance to ensure acceptable performance and stability. Thus, we have carried out studies on up to 1200 cycles of charge/discharge for the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure to evaluate its stability as a microcapacitor. Fig. 10 shows the device retained about 60% of the initial value of the specific capacity after the first 600 cycles and

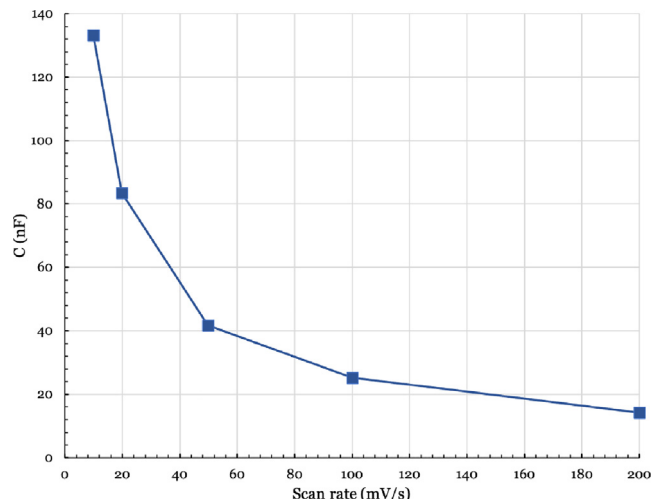


Fig. 7. Specific capacitance of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure as a function of the scan rate.

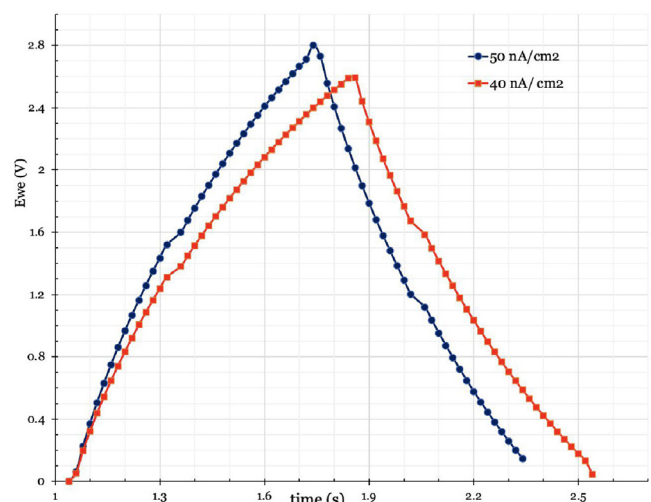


Fig. 8. Specific capacitance of mPSi/ Al₂O₃/ ZnO obtained by galvanostatic charge/discharge for two current densities (40 nA/cm² and 50 nA/cm²).

became stable for the second 600 cycles, exhibiting an efficiency of 57% at 40 nA/cm² in the potential window between -1 and 1 V, indicating good stability of the electrode for high cycling. The present device appears more efficient and exhibits a longer cycling lifetime.

3.3. AC electrical studies of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure

3.3.1. Capacity - voltage

Fig. 11 depicts the capacity–voltage of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure for three different frequencies (55, 82 and 100 kHz) in the range -2.6 to 2 V, where it shows that in the accumulation region (positive potential) the capacity values are constant around (0.67, 3.7 nF/cm²) for all frequencies.

In the negative bias potential in the range (0 to -0.2 V), the capacity increases rapidly and tends to become constant for higher potential. The variation of capacitance versus potential is caused by changes in the space charge region of the moderately doped p-mPSi (100) substrate. At large positive voltages, the porous silicon surface is in accumulation, and there is no space charge region; then the measured capacitance corresponds to that of the Al₂O₃ layer.

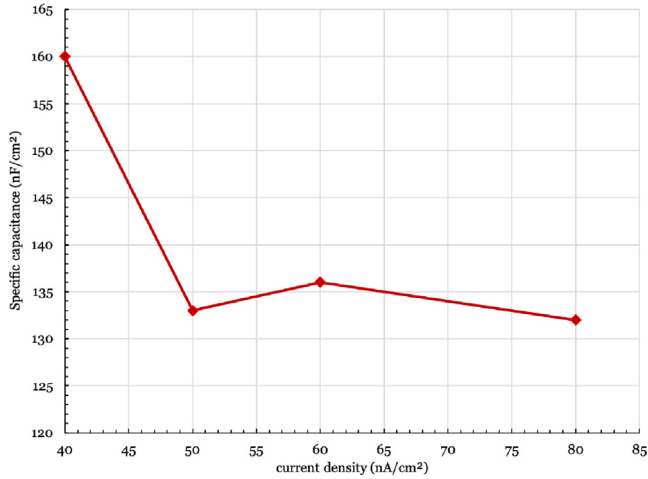


Fig. 9. Specific capacitance of mPSi/Al₂O₃/ZnO as a function of current densities.

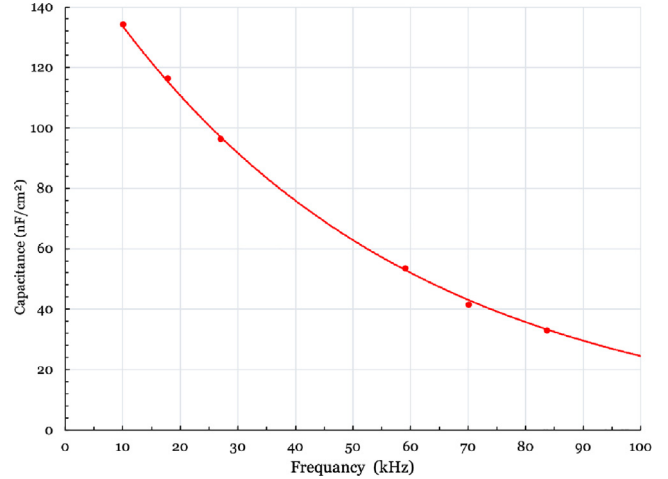


Fig. 12. Capacity as a function of frequency conductance measurements.

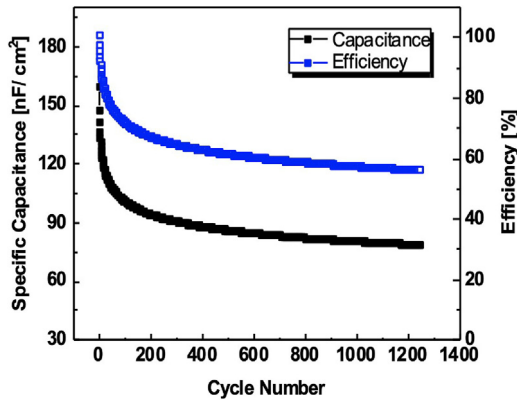


Fig. 10. Device performance test for 1200 cycles of charge–discharge at 40 nA/cm² between potentials of –1 to 1 V.

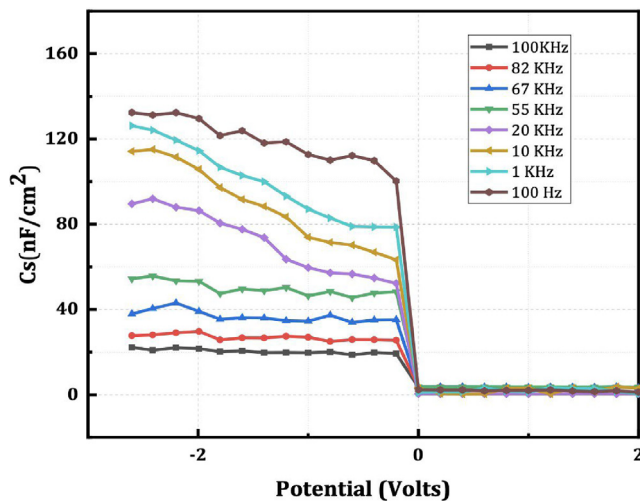


Fig. 11. Capacity–Voltage of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure for different frequencies in the range 100 Hz–100 kHz.

In addition, as shown in Fig. 10, the capacity values decrease with increasing frequency; the capacity value varies from 134 nF/cm² for 100 Hz to about 22 nF/cm² for 100 kHz. This behavior is in good agreement with that reported in the literature for MOS structures [41,42].

3.3.2. Capacity frequency

Fig. 12 shows the measured capacitance–frequency (C–f) characteristic curves of the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure at constant voltage (–2.5 V) in the frequency range from 0.1 Hz to 100 kHz, from which it can be seen that the capacitance value decreases in an exponential manner as the frequency is increased. This behavior could indicate the presence of a large number of charge traps near the interface of the dielectric with the electrodes, which become inactive as the frequency is increased. Thus, we can conclude that these traps have an effect at lower frequencies. For our structure, when the frequency reaches 100 kHz, the measured capacitance value is only 22.5 nF/cm². Thus, the calculated relative dielectric constant of the oxide layer is about 4.7, a value lower than that of the Al₂O₃ layer.

3.3.3. Conductance measurements

The capacitance and conductance measurements, as a function of voltage and frequency, can give identical information about interface states. However, the conductance measurements give more accurate and reliable results for the determination of the interface state density (N_{ss}) distribution. Thus, the conductance method is more sensitive than the capacitance method [26,43].

The interface state density distribution at the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure interface can be determined by using the peak value of the G/w versus V curves at different frequencies. The interface trap density can be easily extracted by the conductance method [43,44]. As shown in Fig. 13, the conductance/angular frequency (G/w) versus potential (V) curve at a frequency of 11.4 Hz goes through maxima at $w\tau = 1$, with a value of $N_{ss} = 1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, in good agreement with that determined in the literature ($0.1 - 4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) [45,46].

3.3.4. Measurements of leakage current

The measured leakage current as a function of voltage is shown in Fig. 14. The current is slightly high (about $7 \times 10^{-6} \text{ A}$) at a potential near zero volts and increases as the potential increases.

The leakage current of the dielectric is still two or three orders of magnitude larger than obtained on Al₂O₃ dielectrics/Si [47], Al₂O₃/PSi [48] and Al₂O₃/ SiNWs structures [46]. Specific authors reported that the frequency dispersion effects of the CV curve in accumulation originate from high leakage current, series resistances and parasitic capacitances [47]. Moreover, Nassiopoulou et al. [26] suggested that for the use of nanostructured Si (PSi, SiNWs, etc) in an electronic device, it is essential to reduce surface

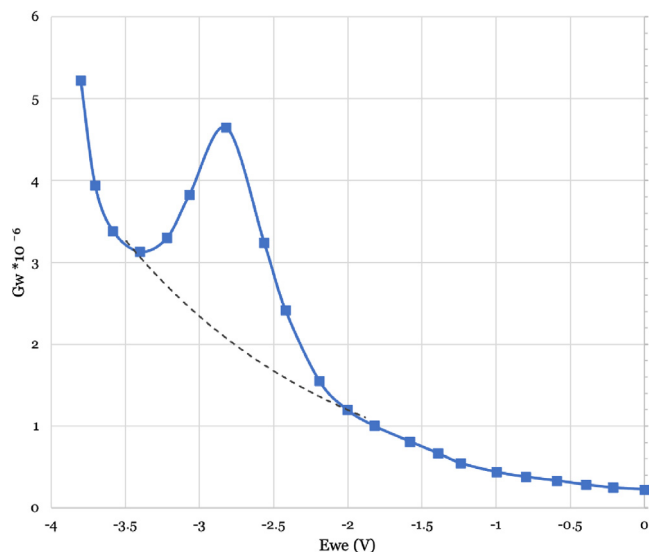


Fig. 13. Conductance/angular frequency (G/w) versus potential (V) curve at a frequency of 11.4 Hz.

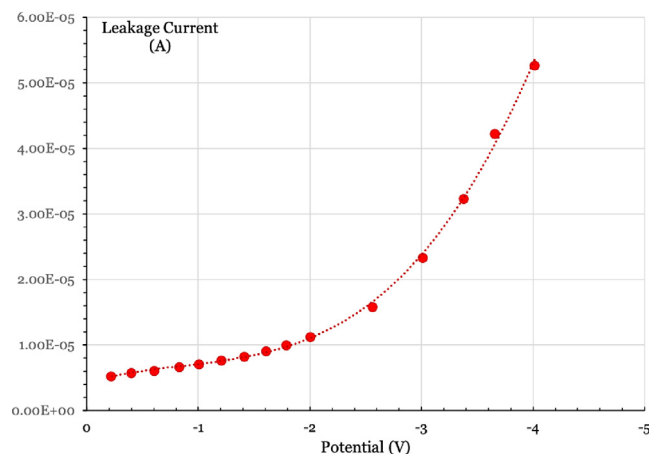


Fig. 14. Leakage current in accumulation as a function of applied voltage for the mPSi/Al₂O₃/ZnO structure.

roughness and structural defects at the surface. The contribution of these defects in the formation of active electronic states limits the electronic device's operation.

3.3.5. Impedance spectroscopy measurements

Impedance spectroscopy (IS) is a promising non-destructive, simple and rapid technique to evaluate the mPSi/Al₂O₃/ZnO device interface and understand its electronic transport. The IS measurements were performed in the frequency range from 1 MHz to 0.1 Hz at open circuit potential with an AC perturbation voltage of 5 mV. Fig. 15 depicts the Nyquist diagram ($-Z'' = f(Z')$) of the mPSi/Al₂O₃/ZnO capacitor and the fitted curve (red curve) using a Randles circuit.

The fitted series resistance (R_s) and oxide resistance (R_{ox}) were 38.73 Ω and 1.69 M Ω , respectively. A R_{ox} of 1.69 M Ω indicates a very high ohmic resistance across the Al₂O₃ dielectric layer. B. Yao et al. suggested that parasitic resistances R_{ox} in the equivalent circuit are caused by the numerous oxygen vacancies existing in the oxide layer, which will lead to a high leakage current [18]. The semicircle symmetry of the curve indicates near-perfect electrostatic capacitive behavior. These values are in good agreement with the behavior obtained by cycling I - V

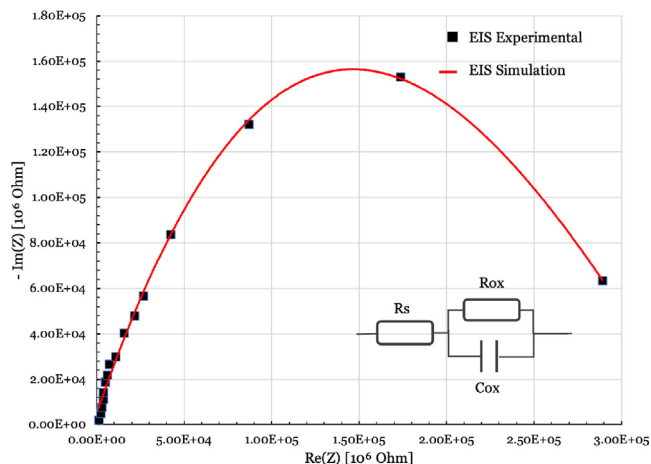


Fig. 15. The Nyquist plot of the device for frequencies from 1 MHz to 1 Hz.

measurements in Fig. 6. Finally, the experimentally measured IS data have been well fitted using Z-view software to an equivalent electrical circuit, shown in inset of Fig. 15.

4. Conclusion

In summary, a planar microcapacitor was fabricated using a mPSi/Al₂O₃/ZnO structure. Al₂O₃, used as a dielectric insulating layer separating the two electrodes (mPSi and an electrode-deposited ZnO layer), was realized by depositing a thin Al layer on mPSi by PVD and oxidization in an RTP furnace. The elaborated device has been characterized under DC and AC currents.

The device displayed a specific capacitance of 160 nF/cm² for a DC of 40 nA/cm², with excellent electric performance, such as a low series resistance (38.7 Ω) and high ohmic resistance (1.69 M Ω) across the Al₂O₃ dielectric film. Moreover, the micro-capacitor exhibits good stability over 1200 galvanostatic charge/discharge cycles, with an efficiency close to 60%. Under AC, the capacity values decrease with increasing frequency, in good agreement with those reported in the literature for MOS structures. This behavior was interpreted as an indication of the presence of a large number of charge traps near the interface of the dielectric with the electrode.

Using the conductance measurements, a high interface state density (N_{ss}) value of 1.6×10^{12} cm⁻² has been obtained. The corresponding leakage current was found to be slightly high (two or three orders of magnitude), more significant than that obtained in the literature, and this was attributed to surface roughness and structural defects at the surface. These cited problems could explain the low obtained capacitance value compared to that reported in the literature.

However, the presented results can be easily ameliorated by optimizing the different parameters of the materials used (layer thickness, porosity, morphology, etc.).

Finally, the developed approach reported in this work can be easily implemented to elaborate other oxides to develop other microcapacitors.

CRedit authorship contribution statement

Meymoun Belaoui: Conception and design of study, Experimental and acquisition of data, Analysis and interpretation of data, Drafting the manuscript. **Malika Berouaken:** Conception and design of study, Experimental and acquisition of data, Analysis and interpretation of data, Drafting the manuscript. **Chafiaa Yaddaden:** Conception and design of study, Experimental and

acquisition of data, Analysis and interpretation of data, Drafting the manuscript. **Amar Manseri:** Experimental and acquisition of data. **Nassera Ghellai:** Drafting the manuscript. **Naser-Eddine Chabane Sari:** Drafting the manuscript. **Noureddine Gabouze:** Conception and design of study, Analysis and interpretation of data, Drafting the manuscript.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Meymoun Belaoui reports equipment, drugs, or supplies was provided by Abou Bakr Belkaid University Tlemcen Faculty of Sciences. Meymoun Belaoui reports equipment, drugs, or supplies was provided by National Research Centre of Semiconductor Technologies for the Energy Sector.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgment

All authors approved the version of the manuscript to be published.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2023.100972>.

References

- [1] E. Hourdakakis, A.G. Nassiopoulou, Microcapacitors for energy storage: General characteristics and overview of recent progress, *Phys. Status Solidi (A)* 217 (10) (2020) 1–9.
- [2] Y. Liu, G. Zhou, K. Liu, Y. Cui, Design of complex nanomaterials for energy storage: Past success and future opportunity, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 2895–2905.
- [3] E. Pomerantseva, F. Bonaccorso, X. Feng, Y. Cui, Y. Gogotsi, Energy storage: The future enabled by nanomaterials, *Science* 366 (6468) (2019).
- [4] J.T. Clemens, Silicon microelectronics technology, *Bell Labs Tech. J.* 2 (4) (1997) 76–102.
- [5] F. Thissandier, P. Gentile, N. Pauc, T. Brousse, G. Bidan, S. Sadki, Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient, *Nano Energy* 5 (2014) 20–27.
- [6] C.A. Freyman, Y.W. Chung, Synthesis and characterization of hardness-enhanced multilayer oxide films for high-temperature applications, *Surf. Coat. Technol.* 202 (19) (2008) 4702–4708.
- [7] A.P. Cohn, W.R. Erwin, K. Share, L. Oakes, A.S. Westover, R.E. Carter, R. Bardhan, C.L. Pint, All silicon electrode photocapacitor for integrated energy storage and conversion, *Nano Lett.* 15 (4) (2015) 2727–2731.
- [8] D. Aradilla, G. Bidan, P. Gentile, P. Weathers, F. Thissandier, V. Ruiz, P. Gomez-Romero, T.J. Schubert, H. Sahin, S. Sadki, Novel hybrid micro-supercapacitor based on conducting polymer coated silicon nanowires for electrochemical energy storage, *RSC Adv.* 4 (50) (2014) 26462–26467.
- [9] F. Thissandier, P. Gentile, N. Pauc, T. Brousse, G. Bidan, S. Sadki, Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient, *Nano Energy* 5 (2014) 20–27.
- [10] N. Berton, M. Brachet, F. Thissandier, J. Le, P. Gentile, G. Bidan, T. Brousse, S. Sadki, Electrochemistry communications Widevoltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte, *Electrochem. Commun.* 41 (2014) 31–34.
- [11] H. Fang, Y. Wu, J. Zhao, J. Zhu, Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays, *Nanotechnology* 17 (2006) 3768.
- [12] F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, S. Sadki, Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications, *Electrochem. Commun.* 25 (1) (2012) 109–111.
- [13] H. Han, Z. Huang, W. Lee, Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications, *Nano Today* (2014).
- [14] S. Desplombain, G. Gautier, J. Semai, L. Ventura, M. Roy, Investigations on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors, *Phys. Status Solidi C* 2184 (6) (2007) 2180–2184.
- [15] J.P. Alper, S. Wang, F. Rossi, G. Salviati, N. Yiu, C. Carraro, R. Maboudian, Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: Materials for extremely high energy density planar MicroSupercapacitors, *Nano Lett.* 14 (4) (2014) 1843–1847.
- [16] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, E. Ossei-Wusu, J. Carstensen, H. Foll, Si/Al₂O₃/ZnO:Al capacitor arrays formed in electrochemically etched porous Si by atomic layer deposition, *Microelectron. Eng.* 84 (2) (2007) 313–318.
- [17] D. Gaboriau, M. Boniface, A. Valero, D. Aldakov, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki, Atomic layer deposition alumina-passivated silicon nanowires: Probing the transition from electrochemical DoubleLayer capacitor to electrolytic capacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (15) (2017) 13761–13769.
- [18] B. Yao, Z.B. Fang, Y.Y. Zhu, T. Ji, G. He, A model for the frequency dispersion of the high-k metal–oxide–semiconductor capacitance in accumulation, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 222903.
- [19] W.M. Arden, The international technology roadmap for semiconductors a perspectives and challenges for the next 15 years, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 371–377.
- [20] H.C. Han, C.W. Chong, S.B. Wang, D. Heh, C.A. Tseng, Y.F. Huang, S. Chattopadhyay, K.H. Chen, C.F. Lin, J.H. Lee, L.C. Chen, High K nanophase zinc oxide on biomimetic silicon nanotip array as supercapacitors, *Nano Lett.* 13 (4) (2013) 1422–1428.
- [21] D. Hoogeland, K.B. Jinesh, F. Roozeboom, W.F.A. Besling, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, Plasma-assisted atomic layer deposition of TiN/Al₂O₃ stacks for metal-oxide- semiconductor capacitor applications, *J. Appl. Phys.* 106 (11) (2009) 4–11.
- [22] D. Choi, B.H. An, M. Mansouri, D. Ali, M. Khalil, K. Xu, D. Nwoke, J.R. Park, A. Shankar, J.E. Ryu, Micro-capacitor with vertically grown silver nanowires and bismuth ferric oxide composite structures on silicon substrates, *J. Compos. Mater.* 51 (7) (2017) 965–969.
- [23] E. Hourdakakis, A.G. Nassiopoulou, High performance MIM capacitor using anodic alumina dielectric, *Microelectron. Eng.* 90 (2012) 12–14.
- [24] B. Hamilton, Porous silicon, *Semicond. Sci. Technol.* 10 (9) (1995) 1187–1207.
- [25] P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-Lecordier, S.B. Lee, G.W. Rubloff, Nanotubular metal–insulator–metal capacitor arrays for energy storage, *Nat. Nanotechnol.* 4 (5) (2009) 292–296.
- [26] I. Leontis, M.A. Botzakaki, S.N. Georga, A.G. Nassiopoulou, High capacitance density MIS capacitor using Si nanowires by MACE and ALD alumina dielectric, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 244508.
- [27] A. Cappella, J.L. Battaglia, V. Schick, A. Kusiak, A. Lamperti, C. Wiemer, B. Hay, High temperature thermal conductivity of amorphous Al₂O₃ thin films grown by low temperature ALD, *Adv. Eng. Mater.* 15 (11) (2013) 1046–1050.
- [28] A.O. Zno, L. Chen, Z. Yu-ming, Z. Yi-men, Interfacial characteristics of Al/Al₂O₃/ZnO/n-GaAs MOS capacitor, *Chin. Phys. B* 22 (2013) 076701.
- [29] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J.L. Ginoux, Porosity and pore size distributions of porous silicon layers, *J. Electrochem. Soc.* 134 (8) (1987) 1994–2000.
- [30] N.A. Ahmed, H. Hammache, L. Makhloufi, S. Sam, A. Keffous, N. Gabouze, Effect of electrodeposition duration on the morphological and structural modification of the flower-like nanostructured ZnO, *Vacuum* 120 (2015) 0100–0106.
- [31] R. Escudero, R. Escamilla, Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles, *Solid State Commun.* 151 (2) (2011) 97–101.
- [32] C. Suryanarayana M. G. Norton, X-ray Diffraction: A Practical Approach, 1999, pp. 13–15.
- [33] J.Y. Sim, K.H. Yu, S.Y. Park, J.H. Song, B.C. Kim, Two dimensional planar supercapacitor based on zinc oxide/ manganese, *Electrochim. Acta* 247 (2017) 949–957.
- [34] V. Rajeswari, R. Jayavel, A.C. Dhanemozhi, ScienceDirect synthesis and characterization of graphene-zinc oxide nanocomposite electrode material for supercapacitor applications, *Mater. Today Proc.* 4 (2) (2017) 645–652.
- [35] M. Kim, I. Oh, J. Kim, Effects of different electrolytes on the electrochemical and dynamic behavior of electric double layer capacitors based on a porous silicon carbide electrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 16367–16374.
- [36] R. Nezasa, K. Gotoh, S. Kato, S. Miyamoto, N. Usami, Y. Kurokawa, Fabrication of silicon nanowire metal-oxide-semiconductor capacitors with Al₂O₃/TiO₂/Al₂O₃ -stacked dielectric films for the application to energy storage devices, *Energies* 14 (2021) 1–14.
- [37] Y.-W. Ju, G.-R. Choi, H.-R. Jung, C. Kim, A hydrous Ruthenium Oxide-Carbon nanofibers composite electrodes prepared by electrospinning, *J. Electrochem. Soc.* 154 (3) (2007) A192.
- [38] M. Berouaken, C. Yaddaden, H. Ferdjouni, C. Torki, M. Maoudj, K. Chebout, M. Ayat, H. Menari, A. Manseri, N. Gabouze, Investigation of hybrid nanostructure based on nanorods vanadium pentoxide/mesoporous silicon

- as electrode materials for electrochemical supercapacitor, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 128 (8) (2022) 1–9.
- [39] A. Mahieddine, L. Adnane-Amara, N. Gabouze, A. Addad, A. Swaidan, R. Boukherroub, Self-combustion synthesis of dilithium cobalt bis(tungstate) decorated with silver nanoparticles for high performance hybrid supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 426 (2021) 131252.
- [40] F. Hadji, M. Omari, M. Mebarki, N. Gabouze, A. Layadi, Zinc doping effect on the structural and electrochemical properties of LaCoO_3 perovskite as a material for hybrid supercapacitor electrodes, *J. Alloys Compd.* 942 (2023) 169047.
- [41] A. Turut, H. DoAan, N. Yildirim, The interface state density characterization by temperature-dependent capacitance-conductance-frequency-measurements in Au/Ni/n-GaN structures, *Mater. Res. Express* 2 (2015) 96304.
- [42] E. Hourdakis, A.G. Nassiopoulou, High-density MIM capacitors with porous anodic alumina dielectric, *IEEE Trans. Electron. Devices* 57 (10) (2010) 2679–2683.
- [43] E.H. Nicollian, A. Goetberger, *The Bell System. the Si-SiO₂ Interface - Electrical Properties*, XLVI, 1967.
- [44] M.D. Groner, J.W. Elam, F.H. Fabreguette, S.M. George, Electrical characterization of thin Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates, *Thin Solid Films* 413 (1) (2002) 186–197.
- [45] P.M. Jordan, D.K. Simon, T. Mikolajick, I. Dirnstorfer, P.M. Jordan, D.K. Simon, T. Mikolajick, I. Dirnstorfer, Trapped charge densities in Al_2O_3 -based silicon surface passivation layers, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 215306.
- [46] V. Lehmann, W. Honlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, J. Willer, A novel capacitor technology based on porous silicon, *Thin Solid Films* 276 (1–2) (1996) 138–142.
- [47] Z. Luo, T.P. Ma, A new method to extract EOT of ultrathin gate dielectric with high leakage current, *IEEE Electron Device Lett.* 25 (9) (2004) 655–657.
- [48] F. Thissandier, L. Dupre, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, D. Buttard, S. Sadki, Ultra-dense and highly doped SiNWs for micro-supercapacitors electrodes, *Electrochim. Acta* 117 (2014) 159–163.

Communications Scientifiques Internationales

- **M. Belaoui.** Debbab, M. Bouzid, Z. Chiali, A. Ghellai, N. Chabane Sari, N E.
Effet de la Temperature sur les Propriétés Optiques de Couches Minces de ZnO Obtenues par la Méthode Spin-Coeting à Partir d'un sol-gel.
« Quatrième Séminaire Internationa sur les Energies Nouvelles et Renouvelables Conférence intenationale SIENR », Ghardaïa-Algérie, Octobre 24-25, 2016.
- Bouzid, Z. Debbab, **Belaoui, M.**, Ghellai, N.
Réactualisation de l'Evaluation du Gisement Solaire et Analyse de sa Complémentarité avec l'Energie Eolienne en Algérie.
« Quatrième Séminaire Internationa sur les Energies Nouvelles et Renouvelables Conférence intenationale SIENR », Ghardaïa-Algérie, Octobre 24-25, 2016.
- Debbab, M. Bouzid, Z. **Belaoui, M.** Chiali, A. Ghellai, N. Chabane Sari, N E.
Etude et Realization d'une Cellule Solaire Photovoltaïque Sensibilisée par un Colorant.
« Quatrième Séminaire Internationa sur les Energies Nouvelles et Renouvelables Conférence intenationale SIENR », Ghardaïa-Algérie, Octobre 24-25, 2016.
- **Belaoui, M.** Debbab, M. Chiali, A. Chabane Sari, N E. Ghellai, N.
Optical propreties of ZnO thin films prepared by sol-gel method with different thickness.
Conférence intenationale «Water, Energy & Climate Change WECC», Marrakech-Maroc, Juin 1-4, 2016.
- Debbab, M. Chiali, A. Bouzid, Z. **Belaoui, M.** Ghellai, N. Cha-

bane Sari, N E.

Realisation of dye-sensitized solar cell.

Conférence internationale «Water, Energy & Climate Change WECC», Marrakech-Maroc, Juin 1-4, 2016.

- Debbab, M. Chiali, A. Bouzid, Z. **Belaoui, M.** Ghellai, N. Chabane Sari, N E.

Gold sputter deposition (PVD) on glass substrat, and optical chararcterization.

Conférence internationale «Water, Energy & Climate Change WECC», Marrakech-Maroc, Juin 1-4, 2016.

Communications Scientifiques Nationales

- **Belaoui Meymoun**, Moustafa Debbab, Zakaria Bouzid, Nasera Ghellai, Nasr Eddine Chabane-Sari.

Étude de l'effet de la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces TCO obtenus par la méthode spin-coating.

Conference : Première Journée Nationale sur les Sciences des MatériauxAt : Algiers, Algeria November 2019.

- **M. Belaoui**, M. Debbab, M. Bouzid, Z. Chiali, A. Ghellai, N. Chabane Sari, N E.

Propriétés Optiques des Couches Minces de ZnO préparé par la Méthode sol-gel pour différentes Températures de Recuit.

« Premier Congrès Annuel sur les Sciences et Technologie Appliquées CASTA », Boumerdes-Algérie, Septembre 18-20, 2016.

- Debbab, M. Ghellai, N. Gabouze, N. **Belaoui, M.** Chiali, A. Chabane Sari, N E.

Morphologie et tenue mécanique de couches d'oxydes conduc-

teurs (TCO) et leurs applications.

« Première Journée Doctorale de Physique JDP₁ », Tlemcen-
Algérie, Octobre 5, 2016.

Bibliographie

- H H Afify, R S Momtaz, W A Badawy, et S A Nasser. Some physical properties of fluorine-doped SnO₂ films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 2 (1) :40–45, 1991. ISSN 1573-482X. URL <https://doi.org/10.1007/BF00695003>. 57
- Rakesh A Afre, Nallin Sharma, Maheshwar Sharon, et Madhuri Sharon. Transparent conducting oxide films for various applications : A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 53(1) :79–89, 2018. URL <https://www.degruyter.com/view/journals/rams/53/1/article-p79.xml>. 26
- N Ait Ahmed, H Hammache, L Makhloufi, S Sam, A Keffous, et N Gabouze. Effect of electrodeposition duration on the morphological and structural modification of the flower-like nanostructured ZnO. *Vacuum*, 2015. ISSN 0042-207X. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.04.009>.
- K Ait-Hamouda, N Gabouze, T Hadjersi, N Benrekaa, R Outemzabet, H Cheraga, K Beldjilali, et Br. Mahmoudi. Influence of solution resistivity and post-anodizing treatments of PS films on the electrical and optical properties of metal/PS/Si photo-diodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76(4) :535–543, 2003. ISSN 0927-0248. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024802002647>. 39
- Harith Hasoon Al-Moameri, Zainab Majid Nahi, Dina Raheem Rzaij, et Noor T Al-Sharify. A review on the biomedical appli-

- cations of alumina. *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 24(5) :28–36, 2020. ISSN 2520-0925. 46
- H M Ali, H A Mohamed, M M Wakkad, et M F Hasaneen. Optical and Electrical Properties of Tin-Doped Cadmium Oxide Films Prepared by Electron Beam Technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(4R) :41101, 2009. ISSN 1347-4065. URL <https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.48.041101>. 57
- Mickael Allain. *Croissance et études de films minces et d'hétérostructures d'oxydes pérovskites réalisés par dépôt laser pulse*. PhD thesis, Versailles-St Quentin en Yvelines, 2014. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01257641/document>. 52
- Philippe Allongue et Fouad Maroun. Self-ordered electrochemical growth on single-crystal electrode surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(13) :S97, 2006. ISSN 0953-8984. URL <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/18/13/S07>. 64
- Annelise Kopp Alves, Carlos P Bergmann, et Felipe Amorim Berutti. Novel synthesis and characterization of nanostructured materials. 2013. 55
- SAAD Amara. *Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques*. PhD thesis, Université Ferhat Abbas Setif 1, 2018. URL <http://www.univ-setif.dz/Tdoctorat/2015/IOMP/AMARASaad.pdf>. 26, 60, 62, 63
- Emily J Anglin, Lingyun Cheng, William R Freeman, et Michael J Sailor. Porous silicon in drug delivery devices and materials. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(11) :1266–1277, 2008. ISSN 0169-409X. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X08001002>. 36
- T Aoki, Y Shimizu, A Miyake, A Nakamura, Y Nakanishi, et Y Hatanaka. p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping. *physica status solidi (b)*, 229(2) :911–914, jan 2002. ISSN 0370-1972. URL [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200201\)229:23C911::AID-PSSB9113E3.0.COhttp://2-r](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200201)229:23C911::AID-PSSB9113E3.0.COhttp://2-r). 31

- David Aradilla, Gérard Bidan, Pascal Gentile, Patrick Weathers, Fleur Thissandier, Vanesa Ruiz, Pedro Gómez-Romero, Thomas J.S. Schubert, Hülya Sahin, et Saïd Sadki. Novel hybrid micro-supercapacitor based on conducting polymer coated silicon nanowires for electrochemical energy storage. *RSC Advances*, 4(50) : 26462–26467, 2014. ISSN 20462069. 2
- Wolfgang M Arden. The International Technology Roadmap for Semiconductors — Perspectives and challenges for the next 15 years q. 6 :371–377, 2002. 3
- Kamal Baba. Developpement et optimisation du procede Spray Plasma de depot de couches minces d'oxyde de zinc-Application aux cellules photovoltaïques., 2013. 55
- L A Balagurov, S C Bayliss, V S Kasatochkin, E A Petrova, B Unal, et D G Yarkin. Transport of carriers in metal/porous silicon/c-Si device structures based on oxidized porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 90(9) :4543–4548, nov 2001. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.1407845>. 40
- J Barbe, K Makasheva, S Perraud, M Carrada, et B Despax. Structural analysis of the interface of silicon nanocrystals embedded in a Si₃N₄ matrix. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(25) :255302, 2014. ISSN 0022-3727. URL <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/25/255302>. 54
- M Celalettin Baykul et Nilgun Orhan. Band alignment of Cd(1-x)ZnxS produced by spray pyrolysis method. *Thin Solid Films*, 518(8) :1925–1928, 2010. ISSN 0040-6090. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009012772>.
- ASMA BEDIA. *SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE ZINC (ZnO) POUR DES DISPOSITIFS A APPLICATIONS BIOMEDICALES*. PhD thesis, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2015. URL <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/7746>. 26, 27, 28, 30, 31

- Nicolas Berton, Mylene Brachet, Fleur Thissandier, Jean Le, Pascal Gentile, Gerard Bidan, Thierry Brousse, et Said Sadki. Electrochemistry Communications Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 41 :31–34, 2014. ISSN 1388-2481. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.010>. 2
- G Biasiol et L Sorba. Molecular beam epitaxy : principles and applications. 2001. URL <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.501.1040&rep=rep1&type=pdf>. 52
- D P Birnie. Spin Coating Technique BT - Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. pages 49–55. Springer US, Boston, MA, 2004. ISBN 978-0-387-88953-5. URL https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_4. 55
- P K Biswas, A De, N C Pramanik, P K Chakraborty, K Ortner, V Hock, et S Korder. Effects of tin on IR reflectivity, thermal emissivity, Hall mobility and plasma wavelength of sol-gel indium tin oxide films on glass. *Materials Letters*, 57(15) :2326–2332, 2003. ISSN 0167-577X. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X0201220X>. 57
- Salah Boulmelh. Elaboration et caracterisation d'un depot de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, 2015. URL <https://bu.umc.edu.dz/theses/electronique/BOU6797.pdf>. 55
- Ahlem Bourezg. *Proprietes physiques de couches minces de Co_{100-x}Pdx elaborees sous vide par evaporation thermique*. PhD thesis, Universite de Ferhat Abbas Setif, 2018. URL http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/bitstream/123456789/3005/1/THESE_AHLEM_BOUREZG.pdf. 52
- John E Butler. Enzyme-linked immunosorbent assay. *Journal of immunoassay*, 21(2-3) :165–209, 2000. ISSN 0197-1522. 22

- S Calnan et A N Tiwari. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 518(7) :1839–1849, 2010. ISSN 0040-6090. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009014916>. 17
- L T Canham. Porous Semiconductors : A Tutorial Review. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 452 :29, 1996. URL <https://www.cambridge.org/core/article/porous-semiconductors-a-tutorial-review/3DA894B39686E75CAD01A6EC5C8157E9>. 36
- Leigh Canham. Handbook of Porous Silicon. *Handbook of Porous Silicon*, pages 1–1017, 2014. 44
- Andrea Cappella, Jean Luc Battaglia, Vincent Schick, Andrzej Kusiak, Alessio Lamperti, Claudia Wiemer, et Bruno Hay. High temperature thermal conductivity of amorphous Al₂O₃ thin films grown by low temperature ALD. *Advanced Engineering Materials*, 15(11) :1046–1050, 2013. ISSN 14381656.
- Adrien Chauvin. *Couches minces et nanofils métalliques nanoporeux : de la synthèse aux applications comme capteurs à effet SERS ou conducteur flexible transparent*. PhD thesis, 2017. URL <http://www.theses.fr/2017NANT4042/document>. 50
- Jun Chen, Peng Wang, Can Liu, Guoqiang Yu, Tao Wang, Xiaogang Wu, Lingbo Xu, Ping Lin, Xiaoping Wu, Xiaorong Huang, Yi Zhao, Xuegong Yu, et Can Cui. Ultrathin Aluminum Oxide Films Induced by Rapid Thermal Annealing for Effective Silicon Surface Passivation. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 15(10) :2100267, oct 2021. ISSN 1862-6254. URL <https://doi.org/10.1002/pssr.202100267>. 45
- Hakim Chenoufi. Optimisation du procédé technologique de réalisation d’une cellule solaire par la technique de diffusion, 2005. 35
- B H Choi, H B Im, J S Song, et K H Yoon. Optical and electrical properties of Ga₂O₃-doped ZnO films prepared by r.f. sput-

- tering. *Thin Solid Films*, 193-194 :712–720, 1990. ISSN 0040-6090. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060909090223Z>. 57
- Yong-June Choi, Kyung-Mun Kang, Hong-Sub Lee, et Hyung-Ho Park. Electromagnetic interference shielding behaviors of Zn-based conducting oxide films prepared by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 583 :226–232, 2015. ISSN 0040-6090. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609015003454>. 23
- K. L. Chopra, S. Major, et D. K. Pandya. Transparent conductors-A status review. *Thin Solid Films*, 102(1) :1–46, 1983. ISSN 00406090. 12
- Yogesh S Choudhary, Lavanya Jothi, et Gomathi Nageswaran. Chapter 2 - Electrochemical Characterization. Dans Sabu Thomas, Raju Thomas, Ajesh K Zachariah, et Raghvendra Kumar B T Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization Mishra, éditeurs, *Micro and Nano Technologies*, pages 19–54. Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-46140-5. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323461405000029>.
- James T. Clemens. Silicon microelectronics technology. *Bell Labs Technical Journal*, 2(4) :76–102, 1997. ISSN 10897089. 2
- Adam P. Cohn, William R. Erwin, Keith Share, Landon Oakes, Andrew S. Westover, Rachel E. Carter, Rizia Bardhan, et Cary L. Pint. All Silicon Electrode Photocapacitor for Integrated Energy Storage and Conversion. *Nano Letters*, 15(4) :2727–2731, 2015. ISSN 15306992. 2
- Goutam Kumar Dalapati, Ajay Kumar Kushwaha, Mohit Sharma, Vignesh Suresh, Santiranjana Shannigrahi, Siarhei Zhuk, et Saeid Masudy-Panah. Transparent heat regulating (THR) materials and coatings for energy saving window applications : Impact of materials design, micro-structural, and interface quality on the THR performance. *Progress in Materials Science*, 95 :42–131,

2018. ISSN 0079-6425. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642518300306>. 24
- Goutam Kumar Dalapati, Himani Sharma, Asim Guchhait, Nilanjan Chakrabarty, Priyanka Bamola, Qian Liu, Gopalan Saianand, Ambati Mounika Sai Krishna, Sabyasachi Mukhopadhyay, et Avishkek Dey. Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices : a review. *Journal of materials chemistry A*, 9(31) : 16621–16684, 2021. 25, 26
- Yann Dandeville. Analyse thermique et electrochimique de supercondensateurs carbone-MnO₂ en milieu aqueux, 2012. 67
- Kais Daoudi. *ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialite pour la realisation d'electrodes sur silicium poreux*. PhD thesis, Universite Claude Bernard - LYON 1, 2003. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00103297/document>. 55
- Abhijit De et Swati Ray. A study of the structural and electronic properties of magnetron sputtered tin oxide films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 24(5) :719, 1991. ISSN 0022-3727. 57
- Luca De Stefano, Ivo Rendina, Luigi Moretti, Stefania Tundo, et Andrea Mario Rossi. Smart optical sensors for chemical substances based on porous silicon technology. *Applied Optics*, 43(1) :167–172, 2004. URL <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-43-1-167>. 40, 41
- D Deresmes, V Marissael, D Stievenard, et C Ortega. Electrical behaviour of aluminium-porous silicon junctions. *Thin Solid Films*, 255(1) :258–261, 1995. ISSN 0040-6090. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609094056673>. 37
- S K Dutta, S M Hossain, S Chakraborty, et H Saha. Conductivity Modulation of Porous Silicon by Formation Parameters. *physica status solidi (a)*, 191(2) :535–547, jun 2002. ISSN 0031-8965. URL

[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200206\)191:23C535::AID-PSSA5353E3.0.COhttp://2-h](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200206)191:23C535::AID-PSSA5353E3.0.COhttp://2-h). 38, 39

- A Elhaji, J H Evans-Freeman, M M El-Nahass, M J Kappers, et C J Humphries. Electrical characterization and DLTS analysis of a gold/n-type gallium nitride Schottky diode. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 17 :94–99, 2014. ISSN 1369-8001. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800113002448>.
- Klaus Ellmer. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 6 (12) :809–817, 2012. ISSN 17494885. 12
- I Enculescu, M Sima, M Enculescu, M Enache, V Vasile, et R Neumann. Influence of geometrical properties on light emission of ZnO nanowires. *Optical Materials*, 30(1) :72–75, 2007. ISSN 0925-3467. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346707000110>.
- Steven C Erwin, Lijun Zu, Michael I Haftel, Alexander L Efros, Thomas A Kennedy, et David J Norris. Doping semiconductor nanocrystals. *Nature*, 436(7047) :91–94, 2005. ISSN 1476-4687. URL <https://doi.org/10.1038/nature03832>. 16, 18, 19
- R Escudero et R Escamilla. Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles. *Solid State Communications*, 151(2) :97–101, 2011. ISSN 0038-1098. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.019>.
- Richard B Fair. *Rapid thermal processing : science and technology*. Academic Press, Richard 2012, 2012. ISBN 0323139809.
- H Föll. Properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization. *Applied Physics A*, 53(1) :8–19, 1991. ISSN 1432-0630. URL <https://doi.org/10.1007/BF00323428>. 41
- P Fons, K Iwata, A Yamada, K Matsubara, S Niki, K Nakahara, T Tanabe, et H Takasu. Uniaxial locked epitaxy of ZnO on the a face of

- sapphire. *Applied Physics Letters*, 77(12) :1801–1803, sep 2000. ISSN 0003-6951. URL <https://doi.org/10.1063/1.1311603>. 32
- C G Fonstad et R H Rediker. Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals. *Journal of Applied Physics*, 42(7) :2911–2918, dec 2003. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.1660648>. 16
- E Fortunato, P Barquinha, A Pimentel, A Goncalves, A Marques, L Pereira, et R Martins. Recent advances in ZnO transparent thin film transistors. *Thin Solid Films*, 487(1) :205–211, 2005. ISSN 0040-6090. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609005000957>. 22
- Christina A. Freyman et Yip Wah Chung. Synthesis and characterization of hardness-enhanced multilayer oxide films for high-temperature applications. *Surface and Coatings Technology*, 202(19) : 4702–4708, 2008. ISSN 02578972. 2
- Dorian Gaboriau, Maxime Boniface, Anthony Valero, Dmitry Aldakov, Thierry Brousse, Pascal Gentile, et Said Sadki. Atomic Layer Deposition Alumina-Passivated Silicon Nanowires : Probing the Transition from Electrochemical Double-Layer Capacitor to Electrolytic Capacitor. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(15) : 13761–13769, 2017. ISSN 19448252. 2
- Tania Garcia-Maceira, Fe I Garcia-Maceira, Jose A Gonzalez-Reyes, Luis A Torres-Sanchez, Ana B Aragon-Gomez, Maria E Garcia-Rubino, et Elier Paz-Rojas. Covalent Immobilization of Antibodies through Tetrazine-TCO Reaction to Improve Sensitivity of ELISA Technique, 2021. 22
- Jerome Garnier. *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*. Theses, Arts et Metiers Paris-Tech, Décembre 2009a. URL <https://pastel.hal.science/pastel-00005629>. 19

- Jerome Garnier. *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*. Theses, Arts et Metiers Paris-Tech, Décembre 2009b. URL <https://pastel.hal.science/pastel-00005629>. 24, 25, 31, 57, 63
- N Garshasbi, M Ghorbanpour, A Nouri, et S Lotfiman. Preparation of zinc oxide-nanoclay hybrids by alkaline Ion exchange method. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34 :1055–1063, 2017. ISSN 0104-6632. 34
- Nacera Ghellai, Zakia Fekih, F Otmani, N Chabane-Sari, et Noureddine Gabouze. Caracteristiques morphologiques et optiques du silicium nanoporeux prepare par anodisation electrochimique. *Synthese : Revue des Sciences et de la Technologie*, 17 :5–13, 2008. 39
- David S Ginley et John D Perkins. Transparent Conductors BT - Handbook of Transparent Conductors. pages 1–25. Springer US, Boston, MA, 2011. ISBN 978-1-4419-1638-9. URL https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9_1. 21, 24
- Roy G Gordon. Preparation and Properties of Transparent Conductors. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 426 :419, 1996. ISSN 0272-9172. URL <https://www.cambridge.org/core/article/preparation-and-properties-of-transparent-conductors/8695ADEF1F9ED6746AE4DE4099206A82>. 12
- C R Gorla, N W Emanetoglu, S Liang, W E Mayo, Y Lu, M Wra-back, et H Shen. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 85(5) :2595–2602, mar 1999. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.369577>. 34, 36
- Robert D Gould, Safa Kasap, et Asim K Ray. Thin Films BT - Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. page 1. Springer International Publishing, Gould2017, 2017.

ISBN 978-3-319-48933-9. URL https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_28. 50

M D Groner, J W Elam, F H Fabreguette, et S M George. Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. *Thin Solid Films*, 413(1) :186–197, 2002. ISSN 0040-6090. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002004388>.

Marius Grundmann. Karl Badeker (1877–1914) and the discovery of transparent conductive materials. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 212(7) :1409–1426, 2015. ISSN 18626319. 11

Yamina Ghozlane Habba. *Etude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau*. PhD thesis, Université Paris-Est, may 2017. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01619767>. 32

Christelle Habis, Jean Zaraket, et Michel Aillerie. Transparent Conductive Oxides. Part I. General Review of Structural, Electrical and Optical Properties of TCOs Related to the Growth Techniques, Materials and Dopants. *Defect and Diffusion Forum*, 417 :243–256, 2022. ISSN 1662-9507. URL <https://www.scientific.net/DDF.417.243>. 1, 11

A i Halimaoui. Porous silicon formation by anodisation. *Properties of porous silicon*, 18 :12–22, 1997. 38

B Hamilton. Porous silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 10(9) :1187–1207, 1995. ISSN 0268-1242. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/10/9/001>.

Sana Hariech. Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD). Master's thesis, Université Frères Mentouri Constantine, 2009. URL <https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/HAR5315.pdf>. 50

- Haiying He, Zhihao Yang, Yonghang Xu, Andrew T. Smith, Guangguang Yang, et Luyi Sun. Perovskite oxides as transparent semiconductors : a review. *Nano Convergence*, 7(1), 2020. ISSN 21965404. URL <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00242-7>. 10
- R Herino, G Bomchil, K Barla, C Bertrand, et J L Ginoux. Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(8) :1994–2000, 1987. ISSN 0013-4651. URL <http://dx.doi.org/10.1149/1.2100805>.
- Firas Hijazi. *Etude des proprietes physiques et de transport dans des films d'ITO et de ZnO (dope ou non) pour dispositifs optoelectroniques organiques*. PhD thesis, Universite de Limoges, 2010. URL <https://aurore.unilim.fr>. 21
- R L Hoffman, B J Norris, et J F Wager. ZnO-based transparent thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 82(5) :733–735, jan 2003. ISSN 0003-6951. URL <https://doi.org/10.1063/1.1542677>. 22
- Rudolf C Hoffmann, Maciej O Liedke, Maik Butterling, Andreas Wagner, Vanessa Trouillet, et Jorg J Schneider. Solution synthesis and dielectric properties of alumina thin films : understanding the role of the organic additive in film formation. *Dalton Transactions*, 50(25) :8811–8819, 2021. ISSN 1477-9226. URL <http://dx.doi.org/10.1039/D1DT01439K>. 44, 45
- J Horzel, C Allebe, J Szlufcik, et S Sivoththaman. Development of RTP for industrial solar cell processing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72(1) :263–269, 2002. ISSN 0927-0248. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024801001738>.
- Hideo Hosono et Kazushige Ueda. Transparent Conductive Oxides BT - Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. page 1. Springer International Publishing, Cham, 2017.

- ISBN 978-3-319-48933-9. URL https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_58. 1, 14, 15, 18, 19, 20, 21
- E Hourdakis et A G Nassiopoulou. High-Density MIM Capacitors With Porous Anodic Alumina Dielectric. *57(10)* :2679–2683, 2010.
- E Hourdakis et A G Nassiopoulou. High performance MIM capacitor using anodic alumina dielectric. *Microelectronic Engineering*, 90 :12–14, 2012. ISSN 0167-9317. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.020>. 3
- Fengchun Huang, Li Xue, Huilin Zhang, Ruya Guo, Yanbin Li, Ming Liao, Maohua Wang, et Jianhan Lin. An enzyme-free biosensor for sensitive detection of Salmonella using curcumin as signal reporter and click chemistry for signal amplification. *Theranostics*, 8 (22) :6263–6273, 2018. ISSN 18387640. 22, 45, 46
- Gyorgy Inzelt. Chronoamperometry, Chronocoulometry, and Chronopotentiometry BT - Encyclopedia of Applied Electrochemistry. pages 207–214. Springer New York, New York, NY, 2014. ISBN 978-1-4419-6996-5. URL https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_217. 66
- Masanobu Izaki et Takashi Omi. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physics Letters*, 68(17) : 2439–2440, apr 1996. ISSN 0003-6951. URL <https://doi.org/10.1063/1.116160>.
- Anderson Janotti et Chris G. Van de Walle. Native point defects in zno. *Phys. Rev. B*, 76 :165202, Oct 2007. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.165202>. 16
- M Jaouadi, W Dimassi, M Gaidi, R Chtourou, et H Ezzaouia. Nanoporous silicon membrane for fuel cells realized by electrochemical etching. *Applied Surface Science*, 258(15) :5654–5658, 2012. ISSN 0169-4332. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321200284X>. 36
- M Jayalakshmi et K Balasubramanian. Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview. *International Journal of*

- Electrochemical Science*, 3(11) :1196–1217, 2008. ISSN 1452-3981. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1452398123155179>. 66, 67
- Z.-C. Jin, I Hamberg, et C G Granqvist. Optical properties of sputter-deposited ZnO :Al thin films. *Journal of Applied Physics*, 64(10) : 5117–5131, nov 1988. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.342419>. 57
- Jean-Baptiste Jorcin. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, 2007.
- Paul M Jordan, Daniel K Simon, Thomas Mikolajick, Ingo Dirnstorfer, Paul M Jordan, Daniel K Simon, Thomas Mikolajick, et Ingo Dirnstorfer. Trapped charge densities in Al₂O₃-based silicon surface passivation layers. 215306, 2016. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4953141>.
- Prachi Joshi, Soumyananda Chakraborti, Pinak Chakrabarti, Surinder P Singh, Z A Ansari, M Husain, et Virendra Shanker. ZnO nanoparticles as an antibacterial agent against E. coli. *Science of Advanced Materials*, 4(1) :173–178, 2012. ISSN 1947-2935. 34
- Young-wan Ju, J Electrochem, A Soc, Young-wan Ju, Gyoung-rin Choi, Hong-ryun Jung, et Chan Kim. A Hydrous Ruthenium Oxide-Carbon Nanofibers Composite Electrodes Prepared by Electrospinning A Hydrous Ruthenium Oxide-Carbon Nanofibers Composite Electrodes Prepared by Electrospinning. 2007.
- H Kaneko et K Miyake. Physical properties of antimony-doped tin oxide thick films. *Journal of Applied Physics*, 53(5) :3629–3633, may 1982. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.331144>. 57
- Farshid Karbassian. Porous Silicon. page Ch. 1. IntechOpen, Rijeka, 2018. ISBN 978-1-78923-043-7. URL <https://doi.org/10.5772/intechopen.72910>. 36, 37, 43

- Safa Kasap, Peter Capper, Fabien Pascal, et M. Jamal Deen. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Dans *Chapter 20 : Electrical Characterization of Semiconductor Materials and Devices*, p453-479. Springer International Publishing, 2017. URL <https://hal.science/hal-02020292>. 12, 13
- Arshpreet Kaur, Bharat Bajaj, Ajeet Kaushik, Anju Saini, et Dhiraj Sud. A review on template assisted synthesis of multi-functional metal oxide nanostructures : Status and prospects. *Materials Science and Engineering : B*, 286 :116005, 2022. ISSN 0921-5107. 34
- Hiroshi Kawazoe et Kazushige Ueda. Transparent conducting oxides based on the spinel structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12) :3330-3336, 1999. URL <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02247.x>. 14
- Peter J Kelly et R Derek Arnell. Magnetron sputtering : a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3) :159-172, 2000. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X9900189X>. 51
- Marianna Kemell, Mikko Ritala, Markku Leskela, Emmanuel Ossei-Wusu, Jurgen Carstensen, et Helmut Foll. Si/Al₂O₃/ZnO :Al capacitor arrays formed in electrochemically etched porous Si by atomic layer deposition. *Microelectronic Engineering*, 84(2) :313-318, 2007. ISSN 01679317. 3
- Fouad Kermiche. *Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique*. PhD thesis, Université Frères Mentouri Constantine, 2015. URL <https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/KER6718.pdf>. 26, 62, 63
- Mohammad Reza Khajavi, Daniel John Blackwood, German Cabanero, et Ramon Tena-Zaera. New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based

- solutions. *Electrochimica Acta*, 69 :181–189, 2012. ISSN 0013-4686. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612003106>.
- Arshad Khan. Introduction to Transparent Conductors BT - Novel Embedded Metal-mesh Transparent Electrodes : Vacuum-free Fabrication Strategies and Applications in Flexible Electronic Devices. pages 1–8. Springer Singapore, Singapore, 2020. ISBN 978-981-15-2918-4. URL https://doi.org/10.1007/978-981-15-2918-4_1. 1
- Çetin Kılıç et Alex Zunger. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 88 :095501, Feb 2002. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.095501>. 16
- Ki-Chul Kim, Eung-kwon Kim, et Young-Sung Kim. Growth and physical properties of sol-gel derived Co doped ZnO thin film. *Superlattices and Microstructures*, 42(1) :246–250, 2007. ISSN 0749-6036. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S074960360700122X>. 34
- Myeongjin Kim, Ilgeun Oh, et Jooheon Kim. Effects of different electrolytes on the electrochemical and dynamic behavior of electric double layer capacitors based on a porous silicon carbide electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. ISSN 1463-9076. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP01728A>.
- G Kiriakidis, M Sucheck, D Dovanos, et Others. Transparent conducting oxides : From materials to sensing application. Dans *The Seventeenth International Offshore and Polar Engineering Conference*. International Society of Offshore and Polar Engineers, 2007. URL <https://www.onepetro.org/conference-paper/ISOPE-I-07-461>. 21
- Klaus Ellmer. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide : relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33(4) :R17,

2000. ISSN 0022-3727. URL <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/33/4/201>. 16

Andreas Klein. Transparent conducting oxides : Electronic structure–property relationship from photoelectron spectroscopy with in situ sample preparation. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(2) :331–345, 2013. URL <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.12143>. 13, 14

H Kondoh, C Kodama, H Sumida, et H Nozoye. Molecular processes of adsorption and desorption of alkanethiol monolayers on Au(111). *The Journal of Chemical Physics*, 111(3) :1175–1184, jul 1999. ISSN 0021-9606. URL <https://doi.org/10.1063/1.479302>. 40

rest Kuntiyi, Galyna Zozulya, et Mariana Shepida. Porous Silicon Formation by Electrochemical Etching. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022 :1482877, 2022. ISSN 1687-8434. URL <https://doi.org/10.1155/2022/1482877>. 43

W Lang, P Steiner, et F Kozlowski. Optoelectronic properties of porous silicon — The electroluminescent devices BT - Porous Silicon Science and Technology : Winter School Les Houches, 8 to 12 February 1994. pages 293–305. Springer Berlin Heidelberg, Berlin1995, 1995. ISBN 978-3-662-03120-9. URL https://doi.org/10.1007/978-3-662-03120-9_17. 36

High Leakage et Nitride Oxide Mos. Capacitance Reconstruction from Measured C – V in. 47(10) :1843–1850, 2000.

V. Lehmann, W. Honlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, et J. Willer. A novel capacitor technology based on porous silicon. *Thin Solid Films*, 276(1-2) :138–142, 1996. ISSN 00406090.

I Leontis, M A Botzakaki, S N Georga, et A G Nassiopoulou. dielectric High capacitance density MIS capacitor using Si nanowires by MACE and ALD alumina dielectric. 244508, 2016. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4954883>.

- Chia-Yu Lin, Yueh-Yuan Fang, Chii-Wann Lin, James J Tunney, et Kuo-Chuan Ho. Fabrication of NO_x gas sensors using In₂O₃-ZnO composite films. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 146(1) :28-34, 2010. ISSN 0925-4005. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400510001607>. 21
- Jinyun Liu, Zheng Guo, Fanli Meng, Yong Jia, Tao Luo, Minqiang Li, et Jinhui Liu. Novel Single-Crystalline Hierarchical Structured ZnO Nanorods Fabricated via a Wet-Chemical Route : Combined High Gas Sensing Performance with Enhanced Optical Properties. *Crystal Growth Design*, 9(4) :1716-1722, apr 2009. ISSN 1528-7483. URL <https://doi.org/10.1021/cg8006298>. 34
- Yang Liu, Tetsu Morishima, Takashi Yatsui, Tadashi Kawazoe, et Motoichi Ohtsu. Size control of sol-gel-synthesized ZnO quantum dots using photo-induced desorption. *Nanotechnology*, 22 (21) :215605, 2011. ISSN 0957-4484. 34
- Yayuan Liu, Guangmin Zhou, Kai Liu, et Yi Cui. Design of Complex Nanomaterials for Energy Storage : Past Success and Future Opportunity. *Accounts of Chemical Research*, 50(12) :2895-2905, dec 2017. ISSN 0001-4842. URL <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00450>. 2
- Joseph S Logan. RF diode sputtering. *Thin solid films*, 188 (2) :307-321, 1990. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060909090293M>. 51
- Zhijiong Luo, T P Ma, Abstract The, et C V. A New Method to Extract EOT of Ultrathin Gate Dielectric With High Leakage Current. 25(9) :655-657, 2004.
- Oleg Lupan, Thierry Pauporté, V V Ursaki, et I M Tiginyanu. Highly luminescent columnar ZnO films grown directly on n-Si and p-Si substrates by low-temperature electrochemical deposition. *Optical Materials*, 33(6) :914-919, 2011. ISSN 0925-3467. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346711000589>. 31

- T Mahalingam, V S John, M Raja, Y K Su, et P J Sebastian. Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88(2) :227–235, 2005. ISSN 0927-0248. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024804004799>.
- Gary A Malek. Conformal Coating of Three-Dimensional Nanostructures via Atomic Layer Deposition for Development of Advanced Energy Storage Devices and Plasmonic Transparent Conductors Conformal Coating of Three-Dimensional Nanostructures via Atomic Layer Deposition for Development of Advanced Energy Storage Devices and Plasmonic Transparent Conductors. 2015.
- Diana Marculescu, Radu Marculescu, Nicholas H. Zamora, Philip Stanley-Marbell, Pradeep K. Khosla, Sungmee Park, Sundaresan Jayaraman, Stefan Jung, Christl Lauterbach, Werner Weber, Tunde Kirstein, Didier Cottet, Janusz Grzyb, Gerhard Troster, Mark Jones, Tom Martin, et Zahi Nakad. Electronic textiles : A platform for pervasive computing. *Proceedings of the IEEE*, 91(12) : 1995–2016, 2003. ISSN 00189219. 2, 10
- Pascal Marotel. Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc, 2011. 32
- A Marty et S Andrieu. Croissance et structure des couches minces. *Le Journal de Physique IV*, 6(C7) :C7—3, 1996. URL <https://jp4.journaldephysique.org/articles/jp4/abs/1996/07/jp4199606C701/jp4199606C701.html>. 57
- D Mattox et V Mattox. Review of transparent conductive oxides (TCO). Dans *Society of Vacuum Coaters*, 2007. URL https://www.svc.org/DigitalLibrary/documents/2008_Fall_CIBright.pdf.
- J. E. Medvedeva et A. J. Freeman. Combining high conductivity with complete optical transparency : A band structure approach. *Europhysics Letters*, 69(4) :583, jan 2005. URL <https://dx.doi.org/10.1209/epl/i2004-10386-y>. 13

- Adrien Mery. Oxydes de Manganese et ses Composites a Base de Nanotubes de Carbone ou de Graphene Pour la Realisation de Supercondensateurs, 2016. 66
- Mouna Messaoud. *Fonctionnalisation anti-bacterienne passive ou active de tissus textiles par voie sol-gel ou photochimique-L'association du TiO₂ et de la chimie douce*. PhD thesis, Universite de Grenoble, 2011. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00584376>. 54
- Tadatsugu Minami. New n-Type Transparent Conducting Oxides. *MRS Bulletin*, 25(8) :38-44, 2000. ISSN 0883-7694. URL <https://www.cambridge.org/core/article/new-ntype-transparent-conducting-oxides/FFA121D1B28B388914BA7D5F801A4A18>. 1, 27
- N I Mohd Ali, N Misran, M F Mansor, et M F Jamlos. Transparent solar antenna of 28 GHz using transparent conductive oxides (TCO) thin film. *Journal of Physics : Conference Series*, 852(1) :12036, 2017. ISSN 1742-6596. URL <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/852/1/012036>. 26
- Monica Morales-Masis, Stefaan De Wolf, Rachel Woods-Robinson, Joel Ager, et Christophe Ballif. Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics. *Advanced Electronic Materials*, 2017. 24
- Rosalba Moretta, Luca De Stefano, Monica Terracciano, et Ilaria Rea. Porous Silicon Optical Devices : Recent Advances in Biosensing Applications, 2021. 44
- N F Mott. ON THE TRANSITION TO METALLIC CONDUCTION IN SEMICONDUCTORS. *Canadian Journal of Physics*, 34(12A) : 1356-1368, dec 1956. ISSN 0008-4204. URL <https://doi.org/10.1139/p56-151>. 17
- Yunyong Nam, Jong-Heon Yang, Pilseong Jeong, Oh-Sang Kwon, Jae-Eun Pi, Sung Haeng Cho, Chi-Sun Hwang, Jeahan Ahn, Sanghyun Ji, et Sang-Hee Ko Park. Effect of a rapid thermal annealing process on the electrical properties of an aluminum-

- doped indium zinc tin oxide thin film transistor. *physica status solidi (a)*, 214(1) :1600490, jan 2017. ISSN 1862-6300. URL <https://doi.org/10.1002/pssa.201600490>. 45
- Ryota Nezasa, Kazuhiro Gotoh, Shinya Kato, Satoru Miyamoto, Noritaka Usami, et Yasuyoshi Kurokawa. Fabrication of Silicon Nanowire Metal-Oxide-Semiconductor the Application to Energy Storage Devices. (1) :1–14, 2021.
- E. H. Nicollian et A. Goetzberger. The si-sio, interface – electrical properties as determined by the metal-insulator-silicon conductance technique. *The Bell System Technical Journal*, 46(6) :1055–1033, 1967.
- Ralph M Nyffenegger, Ben Craft, Mohammed Shaaban, Sasha Gorer, Georg Erley, et Reginald M Penner. A Hybrid Electrochemical/Chemical Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Optically Intrinsic Thin Films. *Chemistry of Materials*, 10(4) :1120–1129, apr 1998. ISSN 0897-4756. URL <https://doi.org/10.1021/cm970718m>. 34
- Hikomichi Ohta et Hideo Hosono. Transparent oxide optoelectronics. *Materials Today*, 7(6) :42–51, 2004. ISSN 1369-7021. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702104002883>. 24
- Chin Boon Ong, Law Yong Ng, et Abdul Wahab Mohammad. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts : Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 :536–551, 2018. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117311656>. 28, 29
- Shigeaki Ono, Æ John P Brodholt, et Æ G David Price. First-principles simulation of high-pressure polymorphs. pages 381–386, 2008.
- Mikael Ottosson et Calle Rosengren. Who can you trust? The Swedish Confederation for Professional Employees (TCO) and trust-

- based working time 1950-1970. *Management Revue*, 26(1) :52–68, aug 2015. ISSN 09359915, 18619908. URL <http://www.jstor.org/stable/24331309>. 11
- U Ozgur, Ya. I Alivov, C Liu, A Teke, M A Reshchikov, S Doğan, V Avrutin, S.-J. Cho, et H Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4) :41301, aug 2005. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.1992666>. 27
- Claudia Pacholski. Photonic Crystal Sensors Based on Porous Silicon, 2013. 44
- C A Pan et T P Ma. Highly transparent conductive films of thermally evaporated In₂O₃. *Journal of Electronic Materials*, 10(1) :43–57, 1981. ISSN 1543-186X. URL <https://doi.org/10.1007/BF02654901>. 57
- Sreedevi Panky, Kavitha Thandavan, Durgajanani Sivalingam, Swaminathan Sethuraman, Uma Maheswari Krishnan, Beri Gopalakrishnan Jeyaprakash, et John Bosco Balaguru Rayappan. Lipase immobilized on nanostructured cerium oxide thin film coated on transparent conducting oxide electrode for butyric sensing. *Materials Chemistry and Physics*, 137(3) :892–897, 2013. ISSN 0254-0584. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058412009182>. 22, 23
- Helen Hejin Park. Transparent electrode techniques for semitransparent and tandem perovskite solar cells. *Electronic Materials Letters*, 17(1) :18–32, 2021. ISSN 2093-6788. URL <https://doi.org/10.1007/s13391-020-00259-4>. 25, 55
- Robert M. Pasquarelli, David S. Ginley, et Ryan O’hayre. Solution processing of transparent conductors : From flask to film. *Chemical Society Reviews*, 40(11) :5406–5441, 2011. ISSN 14604744. 1, 10
- Malkeshkumar Patel, Sangho Kim, Thanh Tai Nguyen, Joondong Kim, et Ching-Ping Wong. Transparent sustainable energy platform : Closed-loop energy chain of solar-electric-hydrogen

- by transparent photovoltaics, photo-electro-chemical cells and fuel system. *Nano Energy*, 90 :106496, 2021. ISSN 2211-2855. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285521007497>. 26
- Guillaume Perillat-Merceroz. *Mecanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures a nanofils de ZnO pour les LED*. PhD thesis, Universite de Grenoble, 2011. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00673255>. 27, 28, 29, 30, 31, 32
- Walfried Plieth. *Electrochemistry for materials science*. Elsevier, Plieth2008, 2008. ISBN 0080556256. 65
- Ekaterina Pomerantseva, Francesco Bonaccorso, Xinliang Feng, Yi Cui, et Yury Gogotsi. Energy storage : The future enabled by nanomaterials. *Science*, 366(6468), 2019. ISSN 10959203. 2
- Preeti et Sushil Kumar. Extraction and analysis of TCO coated glass from waste amorphous silicon thin film solar module. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 253 :112227, 2023. ISSN 0927-0248. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702482300048X>. 23, 24, 25
- J Puetz et M A Aegerter. Dip coating technique. Dans *Sol-gel technologies for glass producers and users*, pages 37–48. Springer, 2004. 55
- R E Presley, C L Munsee, C-H Park, D Hong, J F Wager, et D A Keszler. Tin oxide transparent thin-film transistors. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 37(20) :2810, 2004. ISSN 0022-3727. URL <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/37/20/006>. 22
- V Rajeswari, R Jayavel, et A Clara Dhanemozhi. ScienceDirect Synthesis And Characterization Of Graphene-Zinc Oxide Nanocomposite Electrode Material For Supercapacitor Applications. *Materials Today : Proceedings*, 4(2) :645–652, 2017. ISSN 2214-7853. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.068>.

- Jaspreet Kaur Rajput et Gagandeep Kaur. CoFe₂O₄ nanoparticles : An efficient heterogeneous magnetically separable catalyst for “click” synthesis of arylidene barbituric acid derivatives at room temperature. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(9) :1697–1704, 2013. ISSN 1872-2067. 34, 35
- R Ramarajan, D Paul Joseph, K Thangaraju, et M Kovendhan. 13 - Role of defects on the transparent conducting properties of binary metal oxide thin film electrodes. Dans Vijay Kumar, Sudipta Som, Vishal Sharma, et Hendrik C Swart, éditeurs, *Metal Oxide Defects*, Metal Oxides, pages 387–420. Elsevier, 2023. ISBN 978-0-323-85588-4. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323855884000039>. 11
- Francisco Ramirez-Gonzalez, Godofredo Garcia-Salgado, Enrique Rosendo, Tomas Diaz, Fabiola Nieto-Caballero, Antonio Coyopol, Roman Romano, Alberto Luna, Karim Monfil, et Erick Gastellou. Porous Silicon Gas Sensors : The Role of the Layer Thickness and the Silicon Conductivity, 2020. 44
- Edward P Randviir et Craig E Banks. Electrochemical impedance spectroscopy : an overview of bioanalytical applications. *Analytical Methods*, 5(5) :1098–1115, 2013. ISSN 1759-9660. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C3AY26476A>.
- D Raviendra et J K Sharma. Electroless deposition of SnO₂ and antimony doped SnO₂ films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(8) :945–950, 1985. ISSN 0022-3697. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369785900976>. 16
- Seyed Mohammad Rozati et Seyed Ashkan Moghadam Ziabari. A review of various single layer, bilayer, and multilayer TCO materials and their applications. *Materials Chemistry and Physics*, 292 :126789, 2022. ISSN 0254-0584. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058422010951>. 12

- A J Ruys. *Alumina Ceramics : Biomedical and Clinical Applications*. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Elsevier Science, Ruys2018, 2018. ISBN 9780081024430. URL <https://books.google.dz/books?id=Ygx0DwAAQBAJ>. 46
- S A Agnihotry, K K Saini, T K Saxena, K C Nagpal, et S Chandra. Studies on e-beam deposited transparent conductive films of In₂O₃ :Sn at moderate substrate temperatures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 18(10) :2087, 1985. ISSN 0022-3727. URL <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/18/10/019>. 57
- S Samson et C G Fonstad. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. *Journal of Applied Physics*, 44(10) : 4618–4621, oct 2003. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.1662011>. 16
- A Sarkar, S Ghosh, S Chaudhuri, et A K Pal. Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films. *Thin Solid Films*, 204(2) :255–264, 1991. ISSN 0040-6090. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609091900678>. 57
- Zachary Sechrist, Donald Bowling, Denise Canadas, et Pamela Overfelt. Increased visible and infrared transmission through radio frequency EMI shields, 2018. URL <https://patents.google.com/patent/US9910200B1/en>. 23
- E Shanthi, A Banerjee, V Dutta, et K L Chopra. Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F). *Journal of Applied Physics*, 53(3) :1615–1621, mar 1982. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.330619>. 57
- Deepali Sharma, Jaspreet Rajput, B S Kaith, Mohinder Kaur, et Sapna Sharma. Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties. *Thin solid films*, 519(3) : 1224–1229, 2010. ISSN 0040-6090. 35

- W. Shockley. Energy band structures in semiconductors. *Phys. Rev.*, 78 :173–174, Apr 1950. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.78.173>. 12
- Navjot Kaur Sidhu et Alok C Rastogi. Vertically aligned ZnO nanorod core-polypyrrole conducting polymer sheath and nanotube arrays for electrochemical supercapacitor energy storage. *Nanoscale Research Letters*, 9(1) :453, 2014. ISSN 1556-276X. URL <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-453>. 26
- Ju Yong Sim, Kook Hyun Yu, Sang Yeup Park, Jun Ho Song, et Byung Chul Kim. Two-Dimensional Planar Supercapacitor Based on Zinc Oxide / Manganese. *Electrochimica Acta*, 2017. ISSN 0013-4686. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.009>.
- Gagandeep Singh, Eadaoin M Joyce, James Beddow, et Timothy J Mason. Evaluation of antibacterial activity of ZnO nanoparticles coated sonochemically onto textile fabrics. *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences*, 2(1) :106–120, 2012. ISSN 1338-5178. 34
- R L Smith et S D Collins. Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 71(8) :R1–R22, apr 1992. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.350839>. 41
- K Sreenivas, T Sudersena Rao, Abhai Mansingh, et Subhash Chandra. Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, 57(2) :384–392, jan 1985. ISSN 0021-8979. URL <https://doi.org/10.1063/1.335481>. 57
- Andreas Stadler. Transparent conducting oxides-an up-to-date overview. *Materials*, 5(4) :661–683, 2012. URL <https://www.mdpi.com/1996-1944/5/4/661>. 1, 10, 11, 13
- Zhen Su, Manwen Yao, Jianwen Chen, et Xi Yao. Effects of annealing temperature, ambient humidity and temperature on dielectric properties of sol-gel-derived amorphous alumina thin film.

- Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 28(16) :12356–12362, 2017. ISSN 1573-482X. URL <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7055-7>. 46
- Sumetha Suwanboon, Pongsaton Amornpitoksuk, Apinya Sukolrat, et Nantakan Muensit. Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method. *Ceramics International*, 39(3) :2811–2819, 2013. ISSN 0272-8842. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212009005>. 34
- Nasreddine TAMACHA. Caracterisation des couches minces de nitrure de titane obtenus par pvd diagnostic du plasma. Master's thesis, Universite d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2008. URL <https://theses.univ-oran1.dz/document/TH2615.pdf>. 52
- F Thissandier, P Gentile, N Pauc, T Brousse, G Bidan, et S Sadki. Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient. *Nano Energy*, 5 :20–27, 2014. ISSN 2211-2855. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.01.005>. 2
- Fleur Thissandier, Annaïg Le Comte, Olivier Crosnier, Pascal Gentile, Gérard Bidan, Emmanuel Hadji, Thierry Brousse, et Saïd Sadki. Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications. *Electrochemistry Communications*, 25(1) :109–111, 2012. ISSN 13882481. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2012.09.019>. 2
- Julien Tranchant. *Etude de couches minces deposees par pulverisation magnetron postionisee pour l'ingenierie de contraintes-cas du MoCr et de nano-canaux de carbone*. PhD thesis, Universite de Nantes, 2007. URL <http://www.theses.fr/2007NANT2118>. 57, 58
- A Turut, H Doğan, et N Yıldırım. The interface state density characterization by temperature-dependent capacitance–conductance–frequency measurements in Au/Ni/n-GaN structures. *Materials Research Express*, 2(9) :96304, sep 2015. URL <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/2/9/096304>.

- Ebru Şenadım Tuzemen, Ali Ozer, İlkay Demir, İsmail Altuntaş, et Mehmet Şimşir. ZnO/Al₂O₃ layered structures deposited by RF magnetron sputtering on glass : growth characteristics, optical properties, and microstructural analysis. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57(5) :1379–1388, 2021. ISSN 25101579.
- Lorenzo Vaiani, Antonio Boccaccio, Antonio E Uva, Gianfranco Palumbo, Antonio Piccininni, Pasquale Guglielmi, Stefania Cantore, Luigi Santacroce, Ioannis A Charitos, et Andrea Ballini. *Ceramic Materials for Biomedical Applications : An Overview on Properties and Fabrication Processes*, 2023. 46
- Ritesh Verma, Ankush Chauhan, Mamta Shandilya, Xiangkai Li, Rajesh Kumar, et Saurabh Kulshrestha. Antimicrobial potential of Ag-doped ZnO nanostructure synthesized by the green method using Moringa oleifera extract. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3) :103730, 2020. ISSN 2213-3437. 34
- Zhewei Wang, Chaonan Chen, Ke Wu, Haining Chong, et Hui Ye. Transparent conductive oxides and their applications in near infrared Plasmonics. *physica status solidi (a)*, 216(5) :1700794, 2019. 26
- Chao Wu, Fengmin Wu, Haizheng Hu, Shunli Wang, Aiping Liu, et Daoyou Guo. Review of self-powered solar-blind photodetectors based on Ga₂O₃. *Materials Today Physics*, 28 :100883, 2022. ISSN 2542-5293. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542529322002814>. 1
- Elisabet Xifre-Perez, Josep Ferre-Borrull, Josep Pallares, et Lluís F Marsal. *Methods, Properties and Applications of Porous Silicon BT - Electrochemically Engineered Nanoporous Materials : Methods, Properties and Applications*. pages 37–63. Springer International Publishing, Cham2015, 2015a. ISBN 978-3-319-20346-1. URL https://doi.org/10.1007/978-3-319-20346-1_2. 43
- Elisabet Xifre-Perez, Josep Ferre-Borrull, Josep Pallares, et Lluís F

- Marsal. Mesoporous alumina as a biomaterial for biomedical applications. 2(1) :13–32, 2015b. URL <https://doi.org/10.1515/mesbi-2015-0004>. 46
- B Yao, Z B Fang, Y Y Zhu, T Ji, et G He. capacitance in accumulation A model for the frequency dispersion of the high- k metal-oxide-semiconductor capacitance in accumulation. 222903(2012) :1–5, 2014. 3
- Fayssal Ynineb. Contribution a l'elaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO). Master's thesis, Université Freres Mentouri, Constantine, 2010. URL <https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/YNI5646.pdf>. 31, 55
- Tsukasa Yoshida, Masashi Tochimoto, Derck Schlettwein, Dieter Wöhrle, Takashi Sugiura, et Hideki Minoura. Self-Assembly of Zinc Oxide Thin Films Modified with Tetrasulfonated Metallophthalocyanines by One-Step Electrodeposition. *Chemistry of Materials*, 11(10) :2657–2667, oct 1999. ISSN 0897-4756. URL <https://doi.org/10.1021/cm980619o>.
- Emir Zehani. *Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc*. PhD thesis, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, jul 2015. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01252833>. 29, 33
- Juan Zeng, Liubing Dong, Lulu Sun, Wen Wang, Yinhua Zhou, Lu Wei, et Xin Guo. Printable Zinc-Ion Hybrid Micro-Capacitors for Flexible Self-Powered Integrated Units. *Nano-Micro Letters*, 13(1) :19, 2020. ISSN 2150-5551. URL <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00546-7>.
- Dongzhi Zhang, Zhimin Yang, Peng Li, et Xiaoyan Zhou. Ozone gas sensing properties of metal-organic frameworks-derived In₂O₃ hollow microtubes decorated with ZnO nanoparticles. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 301 :127081, 2019. ISSN 0925-4005. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400519312808>. 21, 22

- Lu Zhang, Yacine Mazouzi, Michele Salmain, Bo Liedberg, et Souhir Boujday. Antibody-Gold Nanoparticle Bioconjugates for Biosensors : Synthesis, Characterization and Selected Applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 165 :112370, 2020. ISSN 0956-5663. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095656632030364X>. 22, 23
- Z B Zhou, R Q Cui, Q J Pang, Y D Wang, F Y Meng, T T Sun, Z M Ding, et X B Yu. Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process. *Applied Surface Science*, 172(3) :245–252, 2001. ISSN 0169-4332. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943320000862X>. 57
- Al O Zno, Liu Chen, Zhang Yu-ming, et Zhang Yi-men. Interfacial characteristics of Al/Al₂O₃/ZnO/n-GaAs MOS capacitor. 076701, 2013. 4
- Nabila Zouadi. Effet de la temperature et de la pression de gaz sur les performances d'une structure Al (CHx) SiP/Si (P), 2006. 42

ملخص

دراسة الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات الأكسيد الموصلة الشفافة لتطبيقات محددة في مجالات الطاقة، التخزين، الطب الحيوي والبيئة

تبحث الأطروحة في الأكاسيد الموصلة الشفافة، وهي مواد تكتسب اهتمامًا متزايدًا نظرًا لإمكاناتها في مجال التكنولوجيا المستدامة وقد تضمن البحث دراسة تفصيلية لهذه المواد، مع التركيز على خصائصها البنوية والكهربائية والبصرية. كان جزء كبير من العمل هو تطوير وترسيب الأغشية الرقيقة على ركائز مختارة بعناية، مع اختيار السيليكون المسامي لمساحة سطحه الكبيرة. أسفرت الدراسة عن إنشاء مكثف صغير مسطح باستخدام $mPSi/Al_2O_3/ZnO$ ، أظهر الجهاز أداءً كهربائيًا ممتازًا ومتانة، مع كفاءة تقرب من 60%.

Résumé

Étude des Propriétés Optiques et Électriques de couches d'Oxydes Conducteurs Transparents (TCO) en vue d'Applications Spécifiques dans les Domaines Énergétique, Stockage, Biomédical et Environnemental.

La thèse porte sur les TCO, un domaine qui gagne en intérêt en raison de son potentiel en matière de technologie durable. La recherche a impliqué une étude détaillée de ces matériaux, en se concentrant sur leurs propriétés structurales, électriques et optiques. Une part importante du travail a consisté à développer et à déposer des couches minces sur des substrats soigneusement choisis, le silicium poreux ayant été retenu pour sa grande surface spécifique. L'étude a abouti à un microcondensateur plat utilisant le $mPSi/Al_2O_3/ZnO$. Le dispositif a démontré d'excellentes performances électriques, une grande durabilité, et un rendement proche de 60 %.

Abstract

Study of the Optical and Electrical Properties of Transparent Conductive Oxide (TCO) layers for Specific Applications in the Energy, Storage, Biomedical and Environmental Fields.

The thesis investigates TCO, an area gaining interest due to its potential in sustainable technology. The research involved a detailed study of these materials, focusing on their structural, electrical, and optical properties. A significant part of the work was the development and deposition of thin films on carefully chosen substrates, with porous silicon being selected for its high specific surface area. The study resulted in the creation of a flat microcapacitor using $mPSi/Al_2O_3/ZnO$. The device demonstrated excellent electrical performance, durability and efficiency close to 60%.
