



HAL
open science

**Vers la fabrication collective de
micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées à
base de nitrure de vanadium déposé en technologie
couche mince**

Kevin Robert

► **To cite this version:**

Kevin Robert. Vers la fabrication collective de micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées à base de nitrure de vanadium déposé en technologie couche mince. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Lille, 2018. Français. NNT : 2018LILUI082 . tel-03196518

HAL Id: tel-03196518

<https://hal.science/tel-03196518>

Submitted on 28 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat



Etablissement : Université de Lille

Ecole doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur (SPI)

Discipline : Sciences des matériaux

Unité de recherche : Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN)

**Vers la fabrication collective de micro-
supercondensateurs à électrodes interdigitées
à base de nitrure de vanadium déposé en
technologie couche mince**

Thèse préparée et soutenue publiquement par Kévin Robert le 03/12/18, pour
obtenir le grade de Docteur en électronique, microélectronique,
nanoélectronique et micro-ondes

JURY

<i>Rapporteurs :</i>	<i>Thierry DJENIZIAN, Professeur, Ecole des Mines de St Etienne Camélia Ghimbeu, Chargée de recherche CNRS, IS2M, Université de Haute- Alsace</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>Thierry BROUSSE, Professeur des Universités, IMN, Université de Nantes Pascal ROUSSEL, Directeur de recherche CNRS, UCCS, Université de Lille Lionel BUCHAILLOT, Directeur de recherche CNRS, IEMN, Université de Lille</i>
<i>Directeur de thèse :</i>	<i>Christophe LETHIEN, Maitre de conférences HDR, IEMN, Université de Lille</i>



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE	6
<i>I Le stockage électrochimique de l'énergie</i>	<i>7</i>
<i>I.1 Généralité</i>	<i>7</i>
<i>I.2 Les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie</i>	<i>8</i>
<i>II Les supercondensateurs électrochimiques.....</i>	<i>11</i>
<i>II.1 Le collecteur de courant</i>	<i>13</i>
<i>II.2 L'électrolyte</i>	<i>13</i>
<i>II.3 Le séparateur.....</i>	<i>17</i>
<i>II.4 Fonctionnement et matériaux d'électrode de EDLC.....</i>	<i>17</i>
<i>II.5 Fonctionnement et matériaux d'électrodes pseudocapacitives.....</i>	<i>20</i>
<i>II.5 Les dispositifs asymétriques et hybrides</i>	<i>29</i>
<i>III La miniaturisation des supercondensateurs</i>	<i>32</i>
<i>III.1 Applications</i>	<i>32</i>
<i>III.2 Les supercondensateurs à maturité industriel</i>	<i>34</i>
<i>III.3 Etat de l'art des micro-supercondensateurs</i>	<i>34</i>
CHAPITRE 2 : OBJECTIFS DE LA THESE, MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	38
<i>I Objectifs de la thèse</i>	<i>39</i>
<i>II Electrodes de VN pour supercondensateur</i>	<i>39</i>
<i>III Techniques de dépôts utilisées durant cette thèse.....</i>	<i>42</i>
<i>III.1 De la synthèse de poudres pour électrodes massives à la formation de couches minces</i>	<i>42</i>
<i>III.2 La pulvérisation cathodique magnétron</i>	<i>44</i>
<i>III.3 Dépôt par couche atomique (ALD)</i>	<i>48</i>
<i>IV Photolithographie et gravure du nitrure de vanadium</i>	<i>50</i>

IV.1 La photolithographie.....	50
IV.2 La gravure	52
V Techniques de caractérisations.....	54
V.1 Caractérisations morphologiques et structurales.....	54
VI.2 Mesures électriques par courant de Foucault.....	58
VI.3 Mesures électrochimiques.....	59
CHAPITRE 3 : LE NITRURE DE VANADIUM PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON	66
.....	
I Etudes préliminaires.....	67
I.1 Paramètres de dépôt fixes.....	67
I.2 Préparation des substrats	69
I.3 Limite des bornes de potentiel électrochimiques	71
II Etude des performances des films minces en fonction de la température de dépôt	72
II.1 Caractérisations morphologiques	72
II.2 Caractérisations structurales.....	75
II.3 Caractérisations électriques	77
II.4 Caractérisations électrochimiques	77
II.5 Conclusion de l'étude en température	81
III Etude des performances des films minces en fonction de la pression de dépôt.....	81
III.1 Caractérisations morphologiques	82
III.2 Caractérisations structurales.....	84
III.3 Caractérisations électriques	85
III.4 Caractérisations électrochimiques	85
III.5 Conclusion de l'étude en température	87
IV Optimisation de la température et pression de dépôt	87
V Effet de l'augmentation de l'épaisseur	89
V.1 Caractérisation morphologique	89
V.2 Caractérisation électrique	91
V.3 Caractérisation structurale	92
V.4 Caractérisation électrochimique	92

VI Transfert technologique vers un autre bâti	95
VI.1 Etude en pression	96
VI.2 Etude en température	97
VII Conclusion	98
CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM	102
I Détermination de la composition du VN	103
I.1 Description des techniques de caractérisation.....	103
I.2 Déroulement de la mesure	104
I.3 Mesure qualitative de la composition par ToF SIMS.....	105
I.4 Mesure quantitative de la composition par XPS	106
III Caractérisation par spectroscopie d'absorption X en mode operando.....	112
III.1 Principe de la spectroscopie d'absorption X (XAS)	113
III.1 Déroulement de la mesure	114
III.2 Mesure operando sur une couche mince de nitrure de vanadium.....	117
IV Conclusion	120
CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE	124
I Caractérisation de micro-dispositifs en topologie face/face	125
I.1 Cellule et montage pour tests électrochimiques	125
I.2 Déroulement de la mesure.	126
I.3 Influence de la distance entre les électrodes de travail	127
I.4 Amélioration des performances	129
II Réalisation et caractérisation de micro-dispositifs interdigités	132
II.1 Les différentes configurations de micro-supercondensateurs	132
II.2 Cellule de test pour micro-supercondensateurs interdigités.....	134
II.3 Réalisation de micro-supercondensateurs (MSC) à électrodes interdigitées.....	134
II.4 Etude des paramètres géométriques des micro-supercondensateurs interdigités..	136
II.5 Augmentation de l'épaisseur des électrodes.....	141

III Conclusion de ce chapitre	142
CHAPITRE 6 : DEPOT DE NITRURE DE VANADIUM PAR ALD ET REALISATION DE IONOGE	146
I Objectif de cette étude	147
II Dépôt de VN par ALD.....	147
II.1 Réalisation de substrats micro/nanoarchitecturés	147
II.2 Techniques de dépôt utilisées sur des squelettes 3D	151
II.3 Détermination des paramètres de dépôt par ALD	152
II.4 Caractérisations et recuits.....	156
II.5 Test de dépôt de VN par ALD sur micropiliers	161
II.6 Conclusion sur les dépôts de VN par ALD	162
III Utilisation de liquides ioniques et réalisation de ionogels.....	162
III.1 Sélection de liquides ioniques	162
III.2 Réalisation de ionogels.....	167
IV Conclusion	169
CONCLUSION GENERALE	172
PERSPECTIVES.....	176
BIBLIOGRAPHIE.....	184

REMERCIEMENTS

Une thèse n'est jamais réalisée par une personne seule. Ainsi, dans ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé, de près comme de loin, à la réalisation de cette thèse.

Tout d'abord, je souhaite remercier Christophe LETHIEN, mon directeur de thèse, de m'avoir accompagné durant cette thèse. Sa pédagogie, son enthousiasme et sa bonne humeur m'ont permis de progresser dans les meilleures conditions.

Je remercie le président du jury de thèse Lionel BUCHAILLOT, mes rapporteurs Camélia GHIMBEU et Thierry DJENIZIAN ainsi que mes examinateurs Thierry BROUSSE et Pascal ROUSSEL d'avoir accepté de juger mes travaux de thèse et pour leurs questions et remarques constructives lors de la soutenance.

Un grand merci au personnel de la centrale techno de l'IEMN et en particulier Guillaume COCHEZ, Pascal TILMAN, Christophe BOYAVAL, Marc DEWITTE, Dmitri YAREKHA et Laurence MORGENROTH pour les formations sur les différents appareils utilisés lors de cette thèse et le partage de connaissance ainsi que Didier STIEVENARD et Dominique DERESMES pour les mesures AFM.

Je souhaite remercier toutes les personnes extérieures à l'IEMN pour la caractérisation de mes films minces : Pascal ROUSSEL, Florent BLANCHARD, Pardis SIMON et Nicolas NUNS de l'UCCS pour la DRX, ainsi que pour le ToF-SIMS couplé à l'XPS ; Arnaud DEMORTIERE du LRCS pour les analyses TEM et Antonella IADECOLA de Soleil pour les analyses operando XAS couplées à une source synchrotron.

Je tiens à remercier les Nantais de IMN pour leur accueil au sein du laboratoire de la Chantrerie notamment Thierry Brousse, Jean LE BIDEAU et Camille DOUARD pour leur implication dans cette thèse ainsi qu'Olivier Crosnier, Laurence ATHOUËL, Anne-Lise BRISSE, Fanch GUILLOUX et Nicolas GOUBARD d'avoir rendu mes séjours à Nantes mémorable.

Merci à mes collègues et amis pour leur soutien, les sorties, les babyfoots du midi en commençant par mes collègues du groupe CSAM : Etienne que je n'ai pas connu très longtemps, Manon et ses questions aussi surprenantes que drôles, Jeremy le seul pouvant comparer la pseudocapacité avec des dauphins, Maxime pour son premier degré et sa petite femme Pauline au rire effrayant, Botayna et ses écouteurs avec qui j'ai eu de nombreux monologues, Cassandra et ces « wuits », Saliha l'accro du selfie, Clement qui a une grande barbe mais pas beaucoup de cheveux et Bouchra la nouvelle post-doc. Je remercie aussi Astrid, fan de Tryba, à l'ego pas du tout démesuré et son mari Sofiane, Arnaud l'artiste, Ezgi qui confond oreilles et épaules, Fuanki et Riad pour m'avoir accepté dans leur club, Romain le coureur du couloir, Sara au petit bras, Louis le survivant, Kévin mon binôme de babyfoot, Idriss alias Perceval, Léna la stagiaire, Katia à accent de là-bas ainsi que le couple Thibault/Alphonsine, Sarah aux punchlines involontaires et Alexandre « barbe rousse » que je connais depuis la licence.

Enfin, je remercie mes parents, Éric et Carole, mon frère Maxime et l'ensemble de ma famille de m'avoir soutenu durant ces trois années de thèse.

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les technologies sans fil sont au cœur de notre quotidien et sont de plus en plus énergivores. Ces technologies sans fil présente comme avantage de permettre la communication sans contrainte de lieu par l'utilisation d'équipements nomades. Nous pouvons citer par exemple les smartphones possédant de nombreuses fonctionnalités (téléphone, appareil photo, GPS, jeux, ...) et qui, depuis une dizaine d'années sont devenues un élément important dans notre environnement privé et professionnel. D'autres dispositifs, comme les puces RFID ou des capteurs permettent le suivi de produits, la surveillance de l'environnement ou de la santé s'ils sont placés directement dans le corps humain. Toutes ces applications ont été développées grâce à la miniaturisation des différents éléments composant ces systèmes.

Cependant, afin de rendre nomades, ces systèmes doivent être alimentés par des dispositifs de stockage de l'énergie performants tout en ayant des dimensions réduites. Pour cela, les dispositifs de stockage électrochimique sont utilisés mais, occupe un large volume du système. Suivant l'utilisation, une quantité importante d'énergie ou de puissance est nécessaire. Les batteries sont les dispositifs de stockage les plus répandus et permettent de stocker une grande quantité d'énergie. Ces batteries utilisent des mécanismes de stockage faradique, rendant leurs charges et décharges lentes, incompatibles avec des systèmes nécessitant une puissance élevée comme la transmission de données rapide et possède une durée de vie limitée. Les condensateurs permettent d'obtenir des charges et décharge extrêmement rapides, mais la faible densité d'énergie qu'ils sont capables de stocker limite leur utilisation. Un troisième type de dispositif de stockage électrochimique, appelé supercondensateur ou condensateur électrochimique, permet d'allier une densité d'énergie et de puissance modérée tout en ayant une longue durée de vie pourrait être couplé aux batteries afin d'alimenter les systèmes électroniques nomades en permettant de pallier les contraintes des batteries.

Cette thèse a pour objectif l'étude et l'optimisation d'électrode à base de nitrure de vanadium (VN pour Vanadium Nitride) dans le but de réaliser des micro-supercondensateurs permettant de répondre aux besoins énergétiques de micro-systèmes électroniques pour l'Internet des Objets (IoT). Elle a été réalisée au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille dans l'équipe Circuits Systèmes et Application des Micro-ondes (CSAM) sous la direction de Christophe LETHIEN. Ces travaux sont à l'interface de plusieurs domaines scientifiques : celui de la science des matériaux en technologie couche mince, ceux de l'électrochimie et de la microélectronique. Ainsi, pour la réalisation d'électrodes, plusieurs techniques de dépôt (pulvérisation cathodique et dépôt par couche atomique) ont été développées dans le cadre de cette thèse. Le nitrure de vanadium a aussi été structuré en utilisant nos techniques de gravure plasma dans le but de confectionner des micro-supercondensateurs à l'échelle du wafer, fabrication que l'on souhaite collective et non individuelle afin de favoriser un transfert industriel rapide. Les dispositifs et les matériaux ont été caractérisés en profondeur afin d'en déduire les propriétés électroniques, structurales et électrochimiques.

Le premier chapitre définit le contexte de cette thèse. Les différents dispositifs de stockage électrochimiques y sont exposés. Un état de l'art sur les supercondensateurs présente les différents matériaux les composants : collecteurs de courants, séparateur, électrolyte et les électrodes. Deux catégories de supercondensateurs se différenciant par leur mécanisme de stockage de charge et les

INTRODUCTION GENERALE

matériaux composant leurs électrodes seront détaillées. A la fin de ce chapitre, l'intérêt de la miniaturisation des dispositifs de stockage de l'énergie sera expliqué.

Le chapitre deux détaille le matériau utilisé, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées durant cette thèse. Les principes de la pulvérisation cathodique ainsi que le dépôt par couche atomique (ALD) sont présentés. Les principales techniques de caractérisation électronique, structurale et électrochimiques seront expliquées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du dépôt de VN par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive. En s'inspirant des travaux de Thornton dans le domaine des couches minces métalliques, l'influence de la pression de dépôt, de la température de dépôt et de l'épaisseur de la couche mince déposée sur les propriétés électroniques, structurales et électrochimiques ont été étudiées. Le but de cette étude est d'optimiser ces trois paramètres afin d'augmenter la porosité, la capacité surfacique et/ou la conductivité électronique des dépôts. La capacité surfacique des couches de VN a donc été améliorée en augmentant la quantité de matériau. Suite à une panne de bâti, un transfert technologique sur un second bâti a été effectué afin d'obtenir des résultats similaires au premier bâti.

Une caractérisation avancée des dépôts sera présentée dans le quatrième chapitre. L'utilisation d'un cluster d'analyse de surface couplant la spectrométrie de masse à ionisation secondaire temps de vol (abrégé par ToF-SIMS pour Time-of-Flight Secondary Ion Spectrometry) avec la spectrométrie photoélectronique X (ou XPS pour X-ray Photoelectrons Spectrometry) a permis de déterminer la composition chimique d'une couche de 100 nm de VN dont nous avons sondé la totalité du volume. Lors de cette thèse, j'ai eu la chance de pouvoir effectuer des mesures operando par spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS) au synchrotron SOLEIL sur la ligne ROCK. Des échantillons de VN ont donc été caractérisés en environnement liquide pendant le cyclage sur cette ligne de lumière afin de déterminer le mécanisme de stockage de charge de ce matériau.

Utilisant les paramètres déterminés lors de l'étude présentée dans le chapitre trois, des dispositifs ont été réalisés et seront exposés dans le chapitre cinq. Deux électrodes mises face à face permettent la réalisation simple et rapide de dispositif. Cette configuration n'étant pas propice à un transfert industriel rapide, les micro-dispositifs composés de doigts interdigités ont été fabriqués par la gravure plasma d'un film mince de VN. Les paramètres géométriques (largeur de doigt et écart entre les doigts) ont été modulés pour étudier leurs influences sur les performances des micro-dispositifs. Enfin, l'épaisseur des films utilisés pour former les micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées a été augmentée fin d'améliorer la densité d'énergie de ces dispositifs miniatures.

Le dernier chapitre ouvre la voie l'amélioration les performances des micro-dispositifs par le développement de surface de dépôt et l'utilisation d'électrolyte ne contenant pas d'eau. La pulvérisation cathodique n'étant pas adaptée au dépôt sur des structures à hauts rapport d'aspects, le dépôt de VN par ALD a été développé. L'utilisation de liquides ioniques, des sels fondus à température ambiante permet d'augmenter la fenêtre de potentiel des dispositifs a été testé en collaboration avec l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN). L'avantage de ces électrolytes est la possibilité de les enfermer dans une matrice de silice permettant la réalisation d'électrolyte solide appelé ionogels. Cela permet de résoudre la problématique de la réalisation de composants étanches tout en gardant les propriétés d'un électrolyte liquide.

INTRODUCTION GENERALE

Une conclusion générale rappelle les travaux et résultats obtenus durant cette thèse. Au regard de ces résultats, des perspectives sont exposées.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO- ECHELLE

Ce premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du stockage électrochimique de l'énergie électrique.

Dans un premier temps, une description des différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie seront présentés ainsi que les raisons qui ont poussées leurs développements.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à une présentation plus approfondie des supercondensateurs avec une description des différents éléments composant les supercondensateurs. Les supercondensateurs double couche électrochimique (EDLC) et les supercondensateurs pseudocapacitifs seront développés.

Enfin, j'introduirai le contexte de la miniaturisation des supercondensateurs pour certaines applications dans le domaine de l'Internet des Objets (IoT) et présenterai un état de l'art des supercondensateurs disponibles dans l'industrie ainsi que la nécessité de la miniaturisation.

I Le stockage électrochimique de l'énergie

I.1 Généralité

Suite aux dérèglements climatiques et l'appauvrissement des ressources terrestres, un effort international est adopté par les accords de Paris signé en 2016 visant à réduire la production de gaz à effet de serre (Fig I.1). Bien que cela n'apparaisse pas dans ces accords, l'extraction des énergies fossiles est une des principales causes d'émission de gaz à effet de serre. Afin de résoudre ce problème, la transition énergétique visant à diminuer voire remplacer la production d'énergie fossile et nucléaire par des énergies renouvelables (solaire, éolien, géothermie, hydroélectricité et biomasse) semble être la meilleure solution. La production d'énergie et sa consommation étant intermittente (ex : pas de production d'énergie solaire la nuit et pas d'éclairage la journée), l'énergie produite doit être stockée puis redistribuée lors des demandes. Pour cela, le stockage de l'énergie doit être efficace en présentant le meilleur rendement de conversion tout en minimisant la pollution générée. Le stockage de l'énergie est donc un des thèmes majeurs de la transition énergétique.

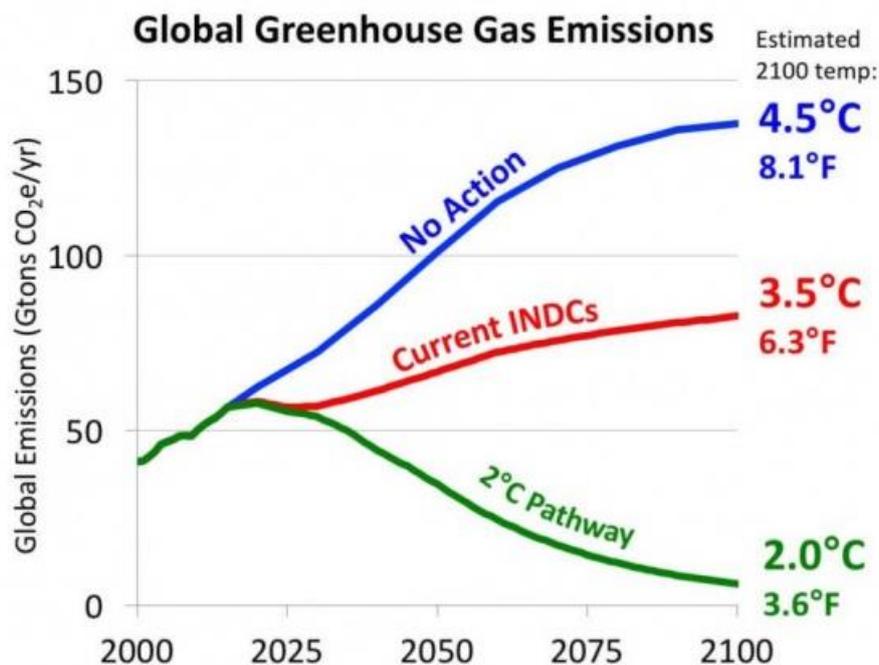


Figure I.1 Prédiction de l'évolution de l'émission des gaz à effet de serre et de la température

Il existe de nombreuses façons de stocker l'énergie : hydraulique, mécanique, hydrogène, ... Parmi toutes ces solutions, le stockage électrochimique semble être une voie séduisante. Alessandro Volta présenta en 1800 la première pile composée de tissus imbibés de chlorure de sodium (NaCl) séparant des disques de zinc et de cuivre (Fig I.2), montrant pour la première fois la possibilité de créer des dispositifs de stockage de l'énergie utilisant des procédés électrochimiques. Depuis, de nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre ce type de stockage et d'en améliorer d'efficacité.



Figure I.2 Pile de Volta

I.2 Les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie

Il existe plusieurs types de dispositifs de stockage de l'énergie, dont les performances peuvent être comparées sur un diagramme appelé diagramme de Ragone (Fig I.3) sur lequel les axes représentent la densité de puissance et la densité d'énergie¹ normalisée par unité de masse. Nous pouvons voir les trois familles de dispositifs : les batteries, possédant une densité de puissance faible mais une grande densité d'énergie ; les condensateurs diélectriques, à l'inverse ont une grande densité de puissance pour une faible densité d'énergie ; et les supercondensateurs, démontrant des performances intermédiaires. Sur ce graphique ont été ajoutés les temps de décharge des dispositifs où nous voyons que plus le composant aura une densité de puissance élevée, plus les temps de charge/décharge seront faibles.

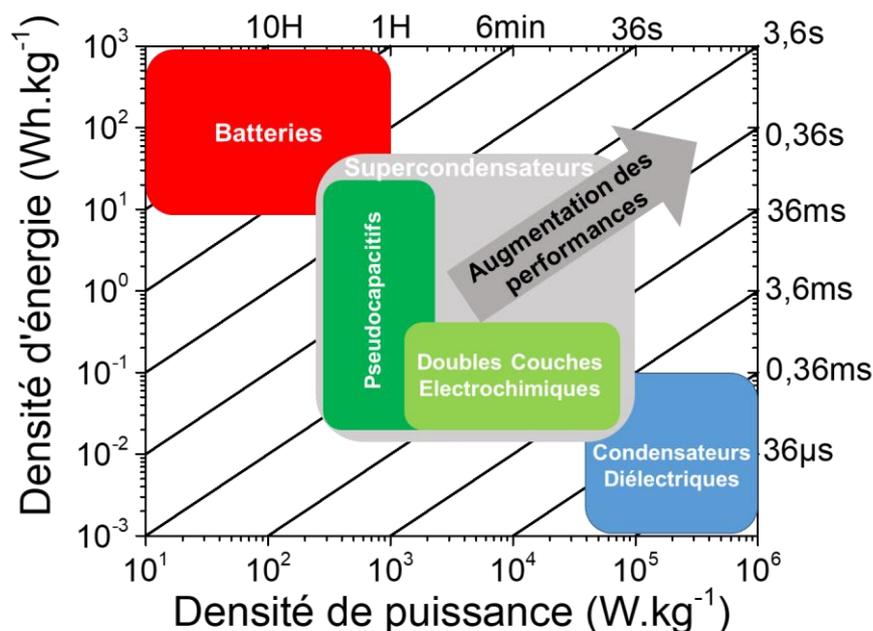


Figure I.3 Diagramme de Ragone simplifié représentant les différents dispositifs de stockage de l'énergie en fonction de leur densité d'énergie et de puissance

1.2-1 Les condensateurs diélectriques

Les condensateurs diélectriques sont des dispositifs composés de deux électrodes séparées par un diélectrique. Le stockage de l'énergie dans ce type de dispositif est dit électrostatique car l'application d'une différence de potentiel sur les électrodes permet l'accumulation de charges à l'interface électrode/diélectrique et n'implique pas de réactions chimiques (Fig I.4a). Durant la décharge, les charges vont se déplacer vers l'électrode opposée (Fig I.4b) jusqu'à obtenir un équilibre à la décharge totale du condensateur diélectrique (Fig I.4c).

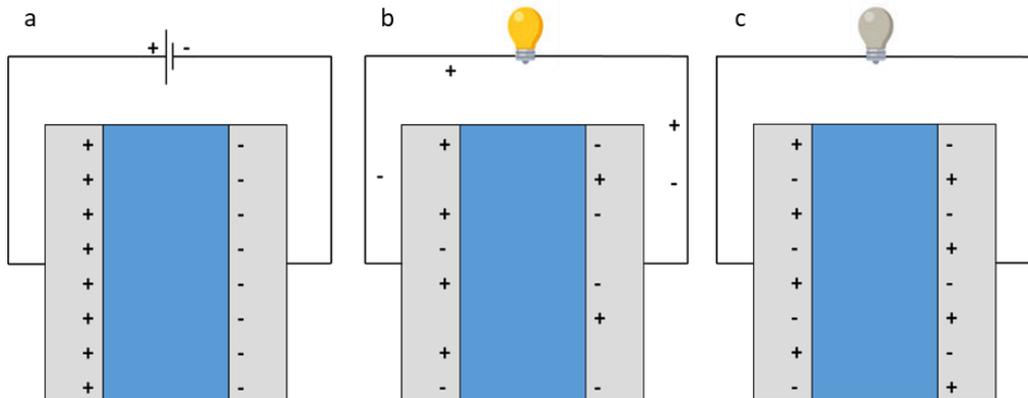


Figure I.4 Structure et fonctionnement d'un condensateur diélectrique, (a) condensateur diélectrique complètement chargé, (b) condensateur se déchargeant et (c) condensateur complètement déchargé

La quantité de charges électriques Q (en Coulomb, $1\text{ C} = 1\text{ A.s}$) pouvant être stockée dans ce type de dispositif est en fonction de la capacité C (en Farad) et de la différence de potentiel E (en Volt) appliquée aux électrodes suivant l'équation suivante :

$$Q = C \cdot E \quad \text{Equation I.1}$$

La capacité quant à elle peut être déterminée par les constantes diélectriques relatives (ϵ_R) et absolue (ϵ_0), l'épaisseur de diélectrique (d) séparant les deux électrodes ainsi que l'interface électrode/diélectrique (S) :

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_R \cdot S}{d} \quad \text{Equation I.2}$$

Avec :

- C = capacité du condensateur diélectrique, en F
- ϵ_0 = constante diélectrique absolue = $8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m
- ϵ_R = permittivité relative du diélectrique, sans unité
- S = surface électrode/diélectrique, en m^2
- d = distance entre les deux électrodes, en m

Les matériaux les plus utilisés dans la composition des condensateurs diélectriques sont le tantale et l'aluminium comme électrode ainsi que les oxydes de tantale (Ta_2O_5) ou d'aluminium (Al_2O_3) comme

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

diélectrique (permittivité relative ϵ_R de 9 et 25 respectivement). Le stockage de charge étant électrostatique, les phases de charges et décharges sont très rapides (< 1 ms) et réversibles, générant une grande densité de puissance ($< 10^5$ W.kg⁻¹) au détriment d'une faible densité d'énergie ($>10^{-1}$ Wh.kg⁻¹) sur un très grand nombre de cycles. Les condensateurs diélectriques sont utilisés pour des applications de puissance, comme capacité de découplage, comme élément de filtrage ou dans le cadre de résonateurs² ... En plus de la faible densité d'énergie pouvant être délivrée par ces dispositifs, ils sont limités en tension par leur tension de claquage. Cette tension représente la limite pour laquelle a lieu la perte irréversible des propriétés isolant du diélectrique. Si la tension appliquée aux bornes des électrodes est supérieure au potentiel de claquage du diélectrique, celui-ci devient alors conducteur, ce qui a pour effet de détruire le condensateur. La tension de claquage dépend de la rigidité diélectrique du matériau. Par exemple, la rigidité du Al₂O₃ est de 11-16 kV.mm⁻¹.

1.2-2 Les accumulateurs électrochimiques

Un accumulateur électrochimique (batterie secondaire) est composé de deux électrodes et d'un électrolyte liquide, le plus souvent organique, qui sépare les électrodes. Cet électrolyte a pour but de permettre la conduction des ions de l'électrolyte qui circuleront entre les électrodes. Contrairement aux condensateurs diélectriques, le stockage de charge dans une batterie ne n'est pas électrostatique mais électrochimique. Le transfert de charges s'effectue par réactions d'oxydoréduction simultanées entre les ions contenus dans l'électrolyte et les deux électrodes. Lors de la décharge, l'oxydation de l'anode va libérer des électrons alors que la cathode va subir une réaction de réduction. Pour la charge, les phénomènes sont inversés.

L'exemple le plus connu de ce type de système sont les batteries lithium-ion, largement utilisées dans de nombreuses applications (automobiles, smartphones, ordinateurs portables, ...) dont les réactions d'oxydoréduction à la décharge sont décrites en figure I.5. Le plus souvent, ce type de batterie est composée d'oxyde de métal de transition (ex : LiCoO₂) comme cathode et de graphite (C) à l'anode.

Les réactions d'oxydoréductions ayant lieu dans l'ensemble du matériau, les batteries possèdent une densité d'énergie élevée mais une faible densité de puissance dû à la lenteur de ces réactions. De plus, les réactions d'oxydoréduction impliquent des phénomènes d'irréversibilités, dégradant les performances de la batterie et la durée de vie.

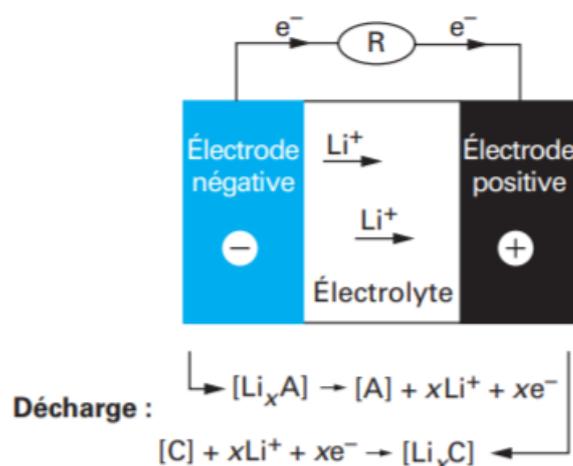


Figure I.5 Illustration du processus de décharge d'une batterie Lithium-Ion³

1.2-3 Les supercondensateurs électrochimiques

Les supercondensateurs sont des dispositifs intermédiaires aux batteries et condensateurs diélectriques. Tout comme les batteries secondaires, les supercondensateurs sont formés de deux électrodes séparées par un électrolyte liquide. Sur le diagramme de Ragone (Fig 1.3), nous pouvons voir qu'il existe deux types de supercondensateurs suivant le type de réaction utilisée pour permettre le stockage de charges. Ces supercondensateurs constituant la pierre angulaire de mon doctorat, le prochain paragraphe sera entièrement dédié à l'étude de ces systèmes.

+

II Les supercondensateurs électrochimiques

Plusieurs caractéristiques fondamentales sont à connaître afin de comparer les différents systèmes de stockage de l'énergie.

Il existe plusieurs critères importants à prendre en compte dans la réalisation de supercondensateurs :

- La densité d'énergie (en Wh), représentant l'énergie pouvant être stockée dans le supercondensateur dépend de la capacité du dispositif (en Farad) et de la tension de cellule (V) (Equation 1.3).
- La densité de puissance (en W) est la faculté qu'a le supercondensateur à délivrer l'énergie stockée en un temps Δt (en s) (équation 1.4), la puissance maximale pouvant être délivrée est calculée en fonction de la résistance série équivalente (ESR pour Equivalent Serie Resistance) (Equation 1.5).
- L'ESR représente pas résistance totale du dispositif. Elle regroupe la résistance du matériau d'électrode, du collecteur de courant ainsi que les résistances d'interfaces. Afin d'obtenir la plus grande densité de puissance et puissance maximale, l'ESR doit être le plus faible possible.
- Le temps de charge/décharge étant court, les supercondensateurs doivent posséder de longue durée de vie (>1 000 000 cycles).
- La capacité de rétention, le rapport de la capacité de décharge sur la capacité de charge, doit être proche de 1 afin de permettre une longue durée de vie du supercondensateur.
- Lorsqu'un dispositif chargé n'est pas utilisé, il subit des effets d'autodécharges. Cela peut être dû à la redistribution de charge à la surface de l'électrode, la présence d'impuretés ou à la température⁴.

$$E = \frac{C \cdot V^2}{2} \text{ avec } C = \frac{\int I \cdot dt}{V} \quad \text{Equation 1.3}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad \text{Equation 1.4}$$

$$P_{max} = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad \text{Equation 1.5}$$

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

A des fins de comparaison, la densité d'énergie et de puissance sont normalisées par la masse de matériau (m en kg ou g) pour des dispositifs massifs.

Les supercondensateurs sont des dispositifs capables de délivrer une énergie et une puissance intermédiaire aux batteries et condensateurs diélectriques. Deux types de supercondensateurs peuvent être différenciés sur le diagramme de Ragone : les EDLC (Electrical Double Layer Capacitor) et les supercondensateurs pseudocapacitifs. Ces deux familles se différencient leurs mécanismes de stockage de charges.

Dans des supercondensateurs, le stockage des charges est assuré en surface des matériaux actifs. Une 1^{ère} famille de supercondensateurs utilise aujourd'hui comme matériaux actifs du carbone de grande surface spécifique ; on les appelle les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC). Ils fonctionnent par accumulation sous courant électrique des ions de l'électrolyte à la surface d'électrodes de carbone qui ne sont pas le siège de réactions d'oxydoréduction. Dans les supercondensateurs à base de matériaux pseudocapacitifs, le mécanisme de stockage est différent car l'énergie est stockée en surface du matériau par des réactions redox rapides. Les capacités faradiques sont toujours plus élevées que les capacités d'adsorption des ions.

Les supercondensateurs ont leur place dans les véhicules électriques et hybrides (voitures, tramway, métro, bus) dans lesquels, ils sont couplés aux batteries pour prendre en charge l'accélération et le démarrage puis sont rechargés lors du freinage, permettant d'augmenter la durée de vie de la batterie. Ils sont aussi utilisés en tant qu'alimentation de secours pour la sauvegarde des données dans les smartphones ou ordinateurs. Grace à cela, le développement de supercondensateurs prend chaque année plus d'ampleur (Fig I.6).

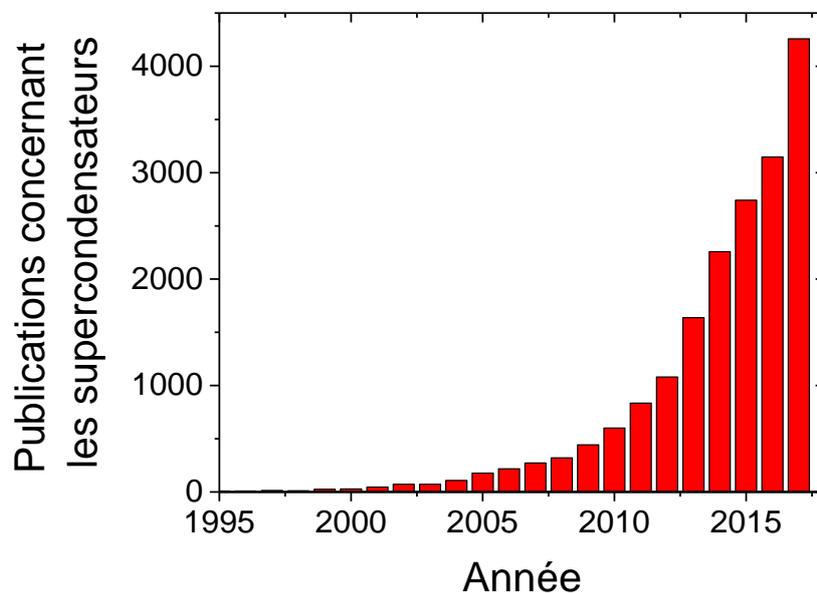


Figure I.6 Evolution du nombre de publications concernant les supercondensateurs (d'après Scopus)

Tout comme les autres dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie, un supercondensateur est composé de deux électrodes séparées par un conducteur ionique mais isolant électrique appelé

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

électrolyte ainsi qu'un séparateur. Afin d'alimenter un circuit extérieur, des collecteurs de courant sont placés sur les électrodes (Fig I.7).

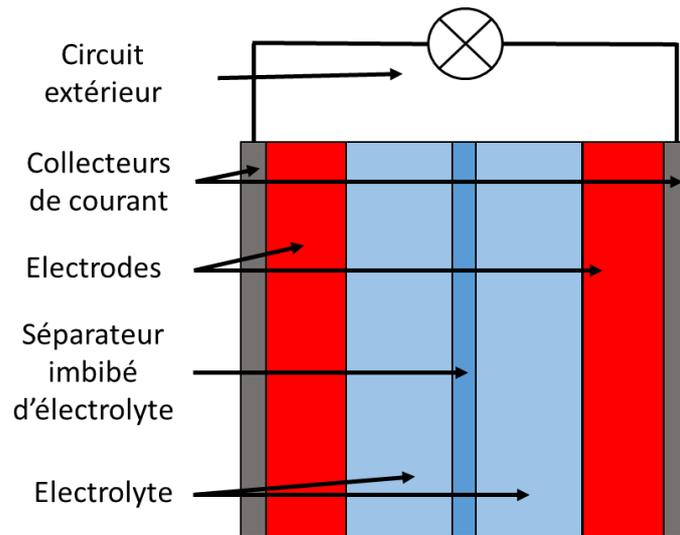


Figure I.7 Schéma représentant la composition d'un supercondensateur

II.1 Le collecteur de courant

Le but du collecteur de courant est de permettre la circulation des électrons vers un circuit extérieur pour l'alimenter ou pour se recharger. Pour cela, le collecteur de courant est composé d'un matériau très conducteur et permettant un bon contact avec l'électrode pour minimiser la résistance totale du supercondensateur. De plus, le collecteur de courant doit être stable chimiquement pour ne pas réagir avec l'électrolyte et stable électrochimiquement dans la fenêtre de potentiel utilisée pour la charge et la décharge du dispositif. L'aluminium est souvent utilisé comme collecteur de courant dans les supercondensateurs utilisant des électrolytes organiques car il répond à l'ensemble de ces critères. Cependant, dans le cas de supercondensateurs opérant avec des électrolytes aqueux, l'aluminium n'est pas utilisé principalement à cause de soucis de stabilité (corrosion, passivation ou dissolution). Dans ce cas, d'autres matériaux peuvent être utilisés, comme le platine, titane, ...

II.2 L'électrolyte

L'électrolyte est un matériau, en général un sel dissout dans un solvant, constitué d'ions mobiles et possédant une conductivité ionique élevée pour une conductivité électrique faible. Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, les électrolytes sont un élément essentiel car ils permettent le transfert de charges entre l'anode et la cathode. L'électrolyte utilisé dans un dispositif de stockage de l'énergie doit être sélectionné selon plus critère (Fig I.8), comme sa composition ionique, sa conductivité ionique, sa viscosité, ...

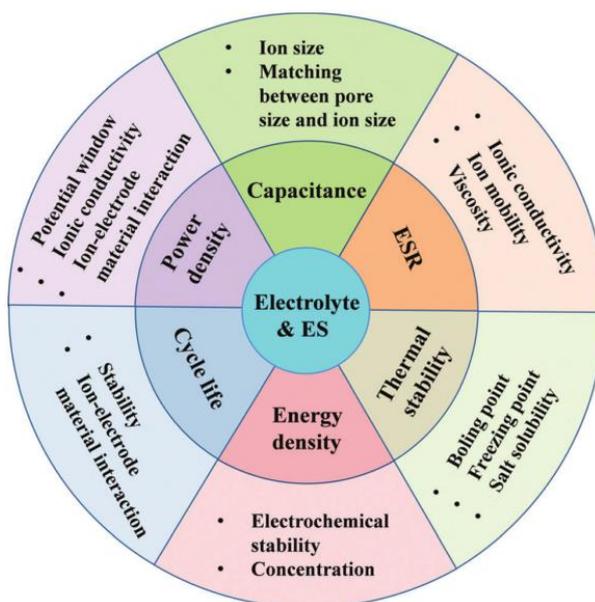


Figure I.8 Influence des caractéristiques des électrolytes sur les supercondensateurs⁵

D'après la loi de Kohlrausch (équation I.6), la conductivité ionique d'une solution est égale à la somme de la conductivité de chaque ion. Le tableau I.1 présente la conductivité ionique molaire de plusieurs cations et anions

$$\sigma = F \sum_i [Z_i \cdot C_i \cdot \mu_i] \quad \text{Equation I.6}$$

Où :

- σ = conductivité ionique de l'électrolyte, en $\text{mS}\cdot\text{m}^2$
- F = constante de Faraday $\approx 96\,485.33289 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Z_i = charge de l'espèce i , sans unité
- C_i = concentration de l'espèce i , en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- μ_i = mobilité de l'espèce i , en $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Tableau I.1 Conductivité ionique molaire de différents cations et d'anions⁵⁶

Cation	Conductivité ionique ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	Anion	Conductivité ionique ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{H}^+ (\text{H}_3\text{O}^+)$	34.96	OH^-	19.91
Li^+	3.87	F^-	5.54
Na^+	5.01	Cl^-	7.64
K^+	7.35	Br^-	7.81
Rb^+	7.78	I^-	7.68
Cs^+	7.72	CO_3^{2-}	13.86
Mg^{2+}	10.6	NO_3^-	7.15
Ca^{2+}	11.9	SO_4^{2-}	16
Sr^{2+}	11.9	CH_3CO_2^-	4.09

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

NH_4^+	7.35		HCO_2^-	5.46
$[N(CH_3)_4]^+$	4.49			
$[N(CH_2CH_3)_4]^+$	3.26			

La mobilité quant à elle, varie (Equation I.7) en fonction de la charge des ions (q en C), de la viscosité (η en Pa.s) et du rayon de Stokes représentant le rayon des ions solvatés (R_i en m). Nous allons voir par la suite que l'augmentation de la surface des électrodes par l'utilisation de pores permet l'augmentation des performances des supercondensateurs. Avoir un électrolyte avec une faible viscosité permettrait à l'électrolyte de pénétrer dans la totalité des pores, utilisant ainsi la totalité de la surface tout en augmentant la conductivité ionique. D'un point de vue performance, la mobilité ionique va influencer la résistance totale du supercondensateur et donc, d'après l'équation I.3, sa densité de puissance.

$$\mu_i = \frac{|q|}{6.\pi.\eta.R_i} \quad \text{Equation I.7}$$

Le domaine de stabilité de l'électrolyte est un autre choix très important car il est directement lié à la fenêtre de potentiel sur laquelle opère le supercondensateur. La densité de puissance et d'énergie étant proportionnelle au carré dans du potentiel, l'électrolyte doit être sélectionné afin que le matériau d'électrode soit stable sur une grande plage de potentiel.

Autre critère important, la plage de température d'utilisation doit, d'un point de vue commercial, être comprise entre -30 à +70 °C. Dans cette plage, il faut vérifier que l'électrolyte ne change pas d'état (solidification ou évaporation).

Le prix, la toxicité et la sécurité d'utilisation des électrolytes font aussi partie des critères de sélection de l'électrolyte.

Les électrolytes sont séparés en plusieurs catégories présentant chacune des avantages et inconvénients.

II.2-1 Electrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux sont composés de sels dissouts dans de l'eau. Ce sont les premiers électrolytes à avoir été étudiés. Il existe de nombreux électrolytes pouvant être acides (H_2SO_4), neutres (NaCl) ou basiques (KOH) en fonction de leur composition en anion et cation. Augmenter la concentration du sel dans l'électrolyte permet, d'après l'équation I.6, d'augmenter la conductivité ionique, pouvant dépassée 400 $mS.cm^{-1}$, et ainsi grandement diminuer la résistance totale du dispositif, ce qui revient à augmenter la densité de puissance des systèmes⁷⁻¹¹. Les électrolytes aqueux sont peu chers, ont un faible impact environnemental et sont non inflammables même en cas de surchauffe. Leur fenêtre de fonctionnement en température se situe entre -20 °C (solidification) à +90°C (évaporation), ce qui correspond à peu près à la plage de température souhaitée. L'inconvénient majeur de ce type d'électrolyte est la faible fenêtre de stabilité électrochimique de 1.23 V dû à la décomposition de l'eau mais qui, pour des raisons de durée de vie du dispositif¹¹ est souvent inférieure à 1 V.

II.2-2 Electrolytes organiques

Dans les électrolytes organiques, les sels ne sont pas dissous dans de l'eau mais dans un solvant comme de l'acétonitrile (ACN) ou du propylène carbonate (PC). Ainsi, la fenêtre de stabilité n'est plus limitée par la stabilité électrochimique de l'eau, ce qui permet d'atteindre des fenêtres de stabilités proches de 3 V suivant le sel et le solvant choisis. Cependant, les électrolytes organiques ont plusieurs inconvénients majeurs qui rendent leurs utilisations délicates. D'une part, la dissolution de sel dans un solvant est plus difficile, rendant l'électrolyte plus visqueux, ayant pour effet d'abaisser la conductivité ionique ($< 100 \text{ mS.cm}^{-1}$). Cela a pour conséquence de grandement augmenter la résistance série équivalente (ESR) et de diminuer la capacité. De plus, ces électrolytes ont un coût nettement supérieur aux électrolytes aqueux et doivent souvent être utilisés en boîte à gant à cause de leur volatilité. Ils sont aussi toxiques et inflammables, rendant leur utilisation compliquée. La plage de température des électrolytes organiques est comprise entre $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $+70 \text{ }^\circ\text{C}$

II.2-3 Liquides ioniques

Autre type d'électrolyte, les liquides ioniques sont des sels fondus à des températures inférieures à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Du fait du nombre imposant de cations et anions, il a été estimé qu'il existerait 10^{18} combinaisons d'ions pour faire des liquides ioniques¹². Pour certaines combinaisons de cations (organiques) et anions (organiques ou inorganiques) le liquide ionique peut avoir un point de fusion à température ambiante, permettant d'éviter l'utilisation de solvant. Ne pas dissoudre les sels dans un solvant implique une grande viscosité, donc une conductivité ionique plus faible que celle des électrolytes aqueux ou organiques (de 1 à 15 mS.cm^{-1}) à température ambiante. En contrepartie, la fenêtre de potentiel des liquides ioniques est supérieure^{10,13-15} à 3 V. Il est possible de diminuer la viscosité des liquides ioniques en ajoutant un solvant (PC ou ACN). La taille importante des ions composant les liquides ioniques empêche l'utilisation d'électrodes trop poreuses, réduisant ainsi la capacité du dispositif.

II.2-4 Electrolytes solides

Le fait d'utiliser un électrolyte liquide amène plusieurs problèmes. Tout d'abord, la production de composants incorporant un liquide nécessite une encapsulation adaptée, évitant les fuites. De plus afin d'empêcher le contact des électrodes, un séparateur est indispensable. L'utilisation d'électrolytes solides permet de ne plus prendre en compte ces inconvénients. Dans le domaine des supercondensateurs, l'utilisation de polymère encapsulant les électrolytes pour former des électrolytes polymère en gel est courant. Les polymères les utilisés sont le poly(vinyl alcohol)(PVA), poly(vinyl chloride)(PVC) ou le poly(acrylic acid)(PAA)¹⁶. L'avantage des électrolytes solide à base de polymère est qu'ils sont simples à préparer et permettent de créer des dispositifs flexibles.

Plus récemment, les ionogels ont été développés¹⁷. Il s'agit de liquides ioniques emprisonnés dans une matrice de silice poreuse. Plus difficile et coûteux à préparer, les ionogels ont des caractéristiques quasi-identiques aux liquides ioniques (conductivité, capacité, stabilité en température et électrochimique, ...) et, suivant le type de précurseur du réseau confinant, peuvent être flexibles.

II.3 Le séparateur

Constitué d'un matériau poreux imbibé d'électrolyte et isolant électrique, le séparateur permet d'éviter que l'anode et la cathode entre en contact, créant un court-circuit, tout en permettant la diffusion des ions. Le séparateur ajoute une résistance dans le système, qui sera plus ou moins élevée en fonction de la porosité et tortuosité du séparateur. Ils sont généralement composés de cellulose, polypropylène (PP), ou de polyfluorure de vinylidène (PVdF) et d'une épaisseur allant jusqu'à 50 μm .

II.4 Fonctionnement et matériaux d'électrode de EDLC

II.4-1 La double couche électrochimique

Lorsqu'un matériau conducteur polarisé est en contact avec un électrolyte, les ions de charges opposées à la polarisation contenues dans l'électrolyte seront attirés vers la surface de l'électrode alors que les ions de charges identiques à l'électrode seront repoussés. Finalement, deux couches de charges opposées se forment à l'interface électrode/électrolyte distante d'une épaisseur H ou couche d'Helmholtz, le nom du premier scientifique à avoir décrit et modélisé (Fig I.9A) ce phénomène en 1853, et sont appelées double couche électrochimique (DL). D'après Helmholtz¹⁸, la double couche électrochimique peut être modélisée par un condensateur diélectrique ou l'épaisseur du diélectrique serait représenté par l'épaisseur de la couche Helmholtz (H). Depuis, le modèle a évolué, en 1913 avec le modèle de Gouy-Chapman (Fig I.9B), ou la double couche n'est plus située à l'interface mais dans une couche diffuse dans l'électrolyte^{19,20}. Par la suite, Stern reprend le modèle d'Helmholtz (Fig I.9C) pour y ajouter la couche diffuse du modèle Gouy-Chapman²¹. Dernièrement, en 1940, Grahame a déterminé que la couche de Helmholtz pouvait être décomposée en deux parties, les plans interne et externe. Les cations étant souvent plus petits que les anions, amenant une différence de proximité à la surface de l'électrode^{22,23}.

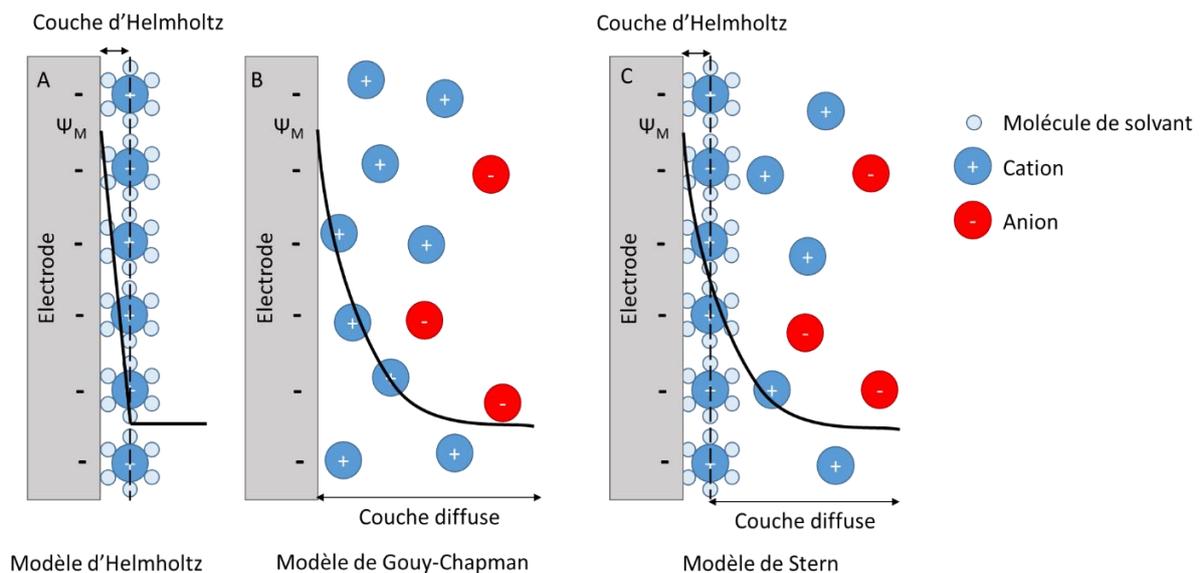


Figure 1.9 Représentation schématique de différents modèles de la double couche électrochimique avec (A) modèle de Helmholtz, (B) modèle de Gouy-Chapman, (C) modèle de Stern

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

Tout comme pour les condensateurs diélectriques, la capacité des supercondensateurs utilisant la double couche électrochimique peut-être calculée suivant l'équation I.7 où cette fois, d est représenté par la couche de Helmholtz d'une épaisseur de quelque angström (Å).

Nous pouvons donc assimiler la double couche à deux capacités en série représentant la couche d'Helmholtz (C_H) et la couche diffuse (C_D) dont la capacité totale (C_{DC}) peut être exprimée selon d'équation I.8. La capacité dépend du nombre d'ions à la surface de l'électrode, ainsi que de l'électrolyte utilisé et est comprise entre 5 à 20 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ²⁴.

$$\frac{1}{C_{DC}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad \text{Equation I.8}$$

Un EDLC complet est composé de deux électrodes séparées par l'électrolyte (Fig I.10) dont la capacité totale peut être calculée grâce à l'équation I.9. Si les deux électrodes sont identiques, la capacité totale sera donc $C/2$.

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \text{ ou } C_{tot} = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \quad \text{Equation I.9}$$

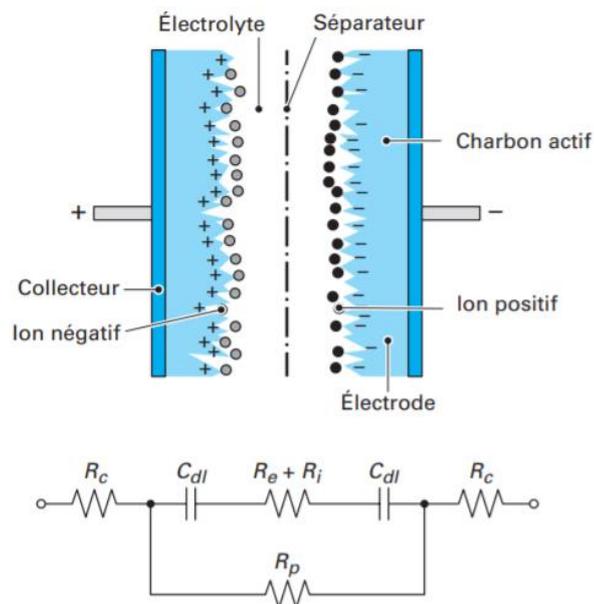


Figure I.10 Schéma d'un condensateur à double couche électrochimique à base de carbone ²⁵

Ce type de stockage électrostatique permet d'obtenir des vitesses de charges/décharges rapides (< 1 s) résultant une grande puissance. L'inconvénient est que la quantité d'énergie stockée à la surface d'une électrode dense est trop faible pour en faire un composant viable industriellement. Afin de remédier à ce problème, des études sont menées afin d'augmenter l'énergie pouvant être stockée en cherchant des matériaux où la surface est très élevée grâce à une grande porosité au sein du matériau.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

11.4-2 Le carbone et ses dérivés

Tout comme les condensateurs diélectriques, le stockage de charge dans les condensateurs à double couche électrochimique se trouve à la surface des électrodes. Ainsi, des matériaux possédant une surface spécifique très grande sont utilisés dans ce genre de dispositif.

Le carbone est le matériau par excellence pour électrode de condensateurs à double couche électrochimique grâce à son faible coût, sa bonne conductivité électronique, sa stabilité électrochimique sur une large fenêtre de potentiel en électrolytes organiques (≈ 3 V) et non toxique. Suivant son mode de préparation, le carbone peut avoir plusieurs formes. La figure I.11 présente les structures de carbones les plus utilisées dans le stockage électrochimique de l'énergie. Nous pouvons voir que les structures influencent la conductivité ainsi que la capacité volumique.

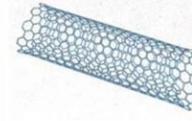
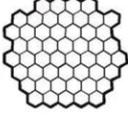
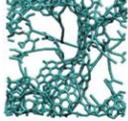
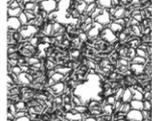
Material	Carbon onions	Carbon nanotubes	Graphene	Activated carbon	Carbide derived carbon	Templated carbon
Dimensionality	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
Conductivity	High	High	High	Low	Moderate	Low
Volumetric Capacitance	Low	Low	Moderate	High	High	Low
Cost	High	High	Moderate	Low	Moderate	High
Structure						

Figure I.11 Différents types de carbones utilisés comme électrode de condensateur à double couche électrochimique²⁶

Les « oignons » de carbone ainsi que les nanotubes de carbones possèdent des conductivités électriques élevées (10^3 à 10^5 S.cm⁻¹), mais présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de 500 à 1000 m².g⁻¹, limitant la capacité de double couche. Les nanotubes de carbone sont souvent utilisés comme collecteur de courant support pour augmenter la surface spécifique des matériaux, pseudocapacitifs ou de batteries, déposés dessus.

Découvert plus récemment, le graphène a été une structure très en vogue dans le domaine de la micro/nanoélectronique. Tout comme les structures précédentes, le graphène a une excellente conductivité électronique ainsi que thermique. De plus, la surface spécifique développée par un plan de graphène peut théoriquement atteindre les 2630 m².g⁻¹, largement supérieures à celle des oignons et nanotubes de carbones, permettant d'avoir une capacité volumique plus importante. Cependant, afin de garder une surface spécifique élevée, les feuilles de graphène ne doivent pas se ré-empiler entre elles, rendant difficile l'utilisation du graphène pour la fabrication d'électrodes.

Les carbones activés sont préparés par carbonisation de précurseurs de carbone (ex : coque de noix de coco, bois, ...) dans une atmosphère neutre puis activés par oxydation physique (chauffé sous gaz oxydant) ou chimique (acides ou alcalins)²⁷. De ce fait, ils sont simples à synthétiser et ont un coût de production faible. La méthode de production des carbones activés permet d'avoir un grand contrôle sur la taille des pores. Nous pouvons différencier plusieurs types de pores au sein de la particule de carbone (Fig I.12).

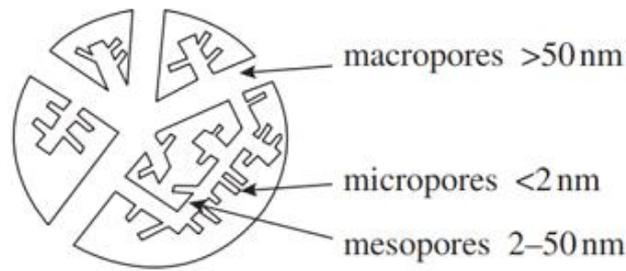


Figure I.12 Distribution des pores au sein d'un grain de carbone activé de 10 μm de diamètre ²⁸

Les carbones dérivés de carbures permettent d'avoir des capacités surfaciques similaires aux carbones activés tout en n'ayant une conductivité électrique plus élevée. Les carbures utilisés sont le carbure de titane (TiC)^{29,30}, de zirconium (ZrC)²⁹ ou de silicium (SiC)³¹. Le carbone est formé par élimination des molécules métalliques contenues dans le carbure par chloration³⁰. Tout comme pour les carbones activés, il est possible de contrôler la taille des pores en ajustant la température lors de la chloration.

De nombreuses études ont été menées quant à la taille idéale de diamètre des pores afin d'avoir la capacité la plus élevée possible. Il a été constaté que le diamètre idéal des pores doit être similaire aux diamètres des ions non solvatés dont est composé l'électrolyte ^{26,32-34}

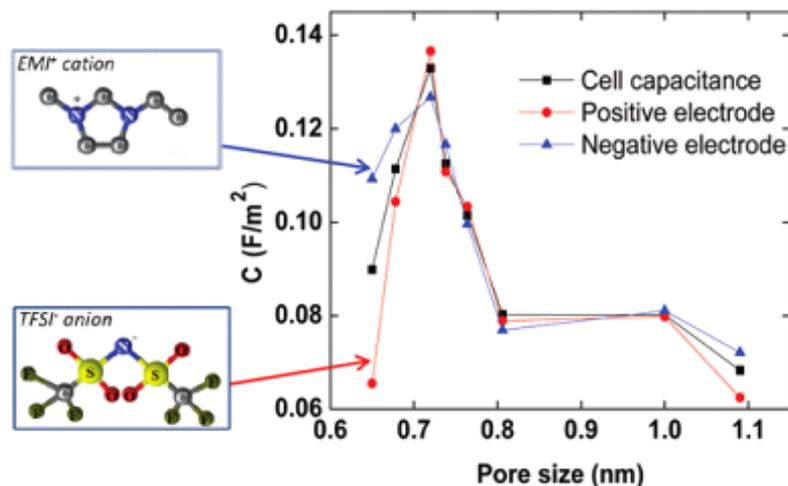


Figure I.13 Capacité en fonction de la taille des pores composant le carbone²⁶

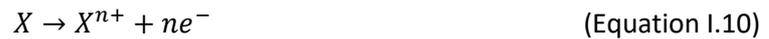
Enfin, il existe des carbones poreux créés par réplique d'une matrice le plus souvent en silice. Cette matrice sera sacrifiée après avoir été recouverte de carbone par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par carbonisation d'un précurseur imprégné sur la matrice. Les résultats obtenus avec ce type de carbones n'égalisent pas ceux obtenus avec du carbone activé pour un procédé plus difficile et plus coûteux³⁵.

II.5 Fonctionnement et matériaux d'électrodes pseudocapacitives

Les supercondensateurs pseudocapacitifs sont un autre genre de supercondensateurs qui, en plus d'utiliser la double couche électrochimique, subissent des réactions d'oxydo-réduction rapides et réversibles à la surface des électrodes appelée pseudocapacité.

11.5-2 La pseudocapacité

Les réactions d'oxydo-réduction expriment un transfert d'électrons entre deux molécules. Ce type de réaction est très utilisée en électrochimie pour la formation de matériaux ou en dépôt électrolytique. Lors d'une oxydation, un élément va perdre des électrons, augmentant ainsi sa charge (équation I.10). A l'inverse un élément qui va capter un électron va voir sa charge diminuer et donc subir une réduction (équation I.11).



Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, ce type de réaction est utilisée dans les batteries par transfert de charges avec l'électrolyte. Un grand nombre d'états d'oxydation implique un grand nombre de réactions ce qui a pour conséquence d'augmenter la charge stockée. Ainsi, des matériaux possédant un grand nombre d'états d'oxydation sont préférables pour leur utilisation dans le domaine du stockage de l'énergie.

Lorsqu'une électrode d'une batterie subit une oxydation, l'autre électrode subit une réduction, permettant ainsi une différence de potentiel représentant la décharge. Les électrodes des batteries subissent des réactions d'oxydo-réduction lentes, leur permettant de stocker une grande quantité de charge au détriment d'une faible vitesse de cyclage.

Les supercondensateurs pseudocapacitifs quant à eux subissent des réactions d'oxydo-réduction rapides et réversibles au voisinage de la surface (quelques nanomètres) des électrodes. Bien que ce comportement soit similaire aux réactions faradiques des batteries, l'évolution de la charge est linéaire au potentiel, typique d'un supercondensateur (Fig I.14) et sans changement de phase du matériau. C'est pour cela qu'en 1962, Conway utilisa le terme « pseudocapacitif » pour décrire ce comportement capacitif bien qu'il soit d'origine faradique³⁶⁻³⁹.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

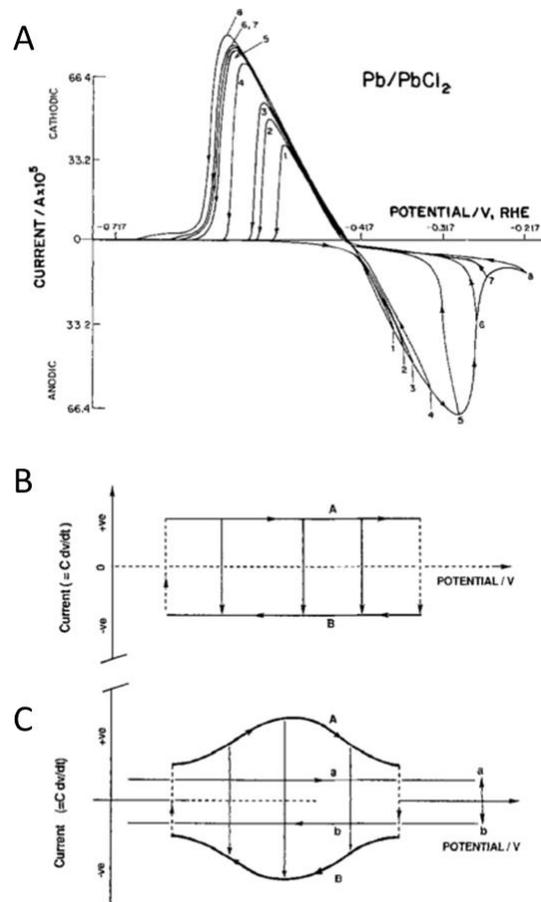


Figure 1.14 Profil de différentes signatures électrochimiques d'électrodes : (A) batterie Pb/PbCl₂, (B) EDLC idéal et (C) supercondensateur pseudocapacitif ³⁸

Grâce à ces réactions, les supercondensateurs pseudocapacitifs possèdent généralement une capacité plus importante, supérieure aux capacités d'absorption des ions des EDLC, mais un temps de charge/décharge plus importants induit par les réactions rapides sur les quelques nanomètres de profondeur et non pas uniquement à la surface.

Les électrodes de supercondensateurs pseudocapacitifs sont en général composées de polymères conducteurs voire d'oxydes de métaux (Fig 1.15) nobles ou de transition. Plus récemment, les nitrures de métaux de transition ont été étudiés et montrent des capacités comparables aux oxydes.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

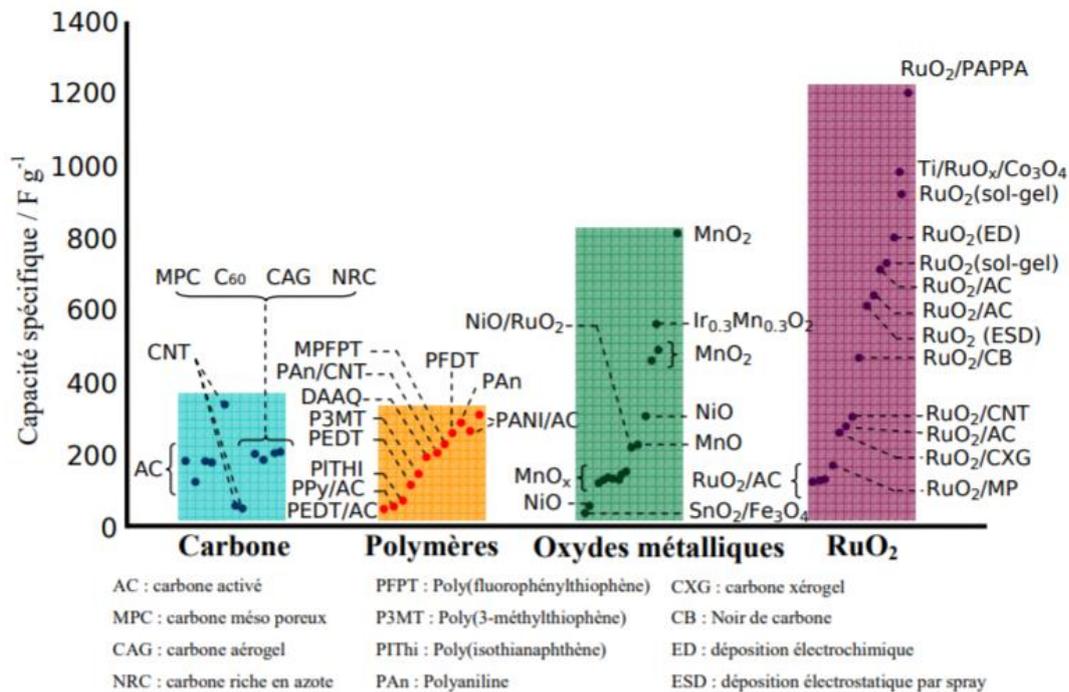


Figure I.15 Comparaison des capacités de plusieurs matériaux capacitifs et pseudocapacitifs ⁴⁰

II.5-3 Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs électriques sont des polymères dont la conductivité est comprise entre 1 et 100 S.cm⁻¹. Cette conductivité est due à l'alternance de liaisons simples et doubles de la chaîne principale du polymère, permettant de délocaliser l'excès de charges de la chaîne. Lors des charges/décharges dans les dispositifs de stockage de l'énergie, les électrodes composées de polymères conducteurs seront dopées ou dé-dopées. Ce phénomène réversible est à l'origine de réactions faradiques et la raison pour laquelle les polymères conducteurs sont considérés comme matériaux pseudocapacitifs.

Les dispositifs formés à partir de polymères conducteurs sont répartis en trois catégories (Fig I.16) :

- Les **types I** sont composés d'une électrode de polymère dopée -p et une deuxième électrode non dopée.
- Le **type II** rassemblent les dispositifs dont les deux électrodes sont dopées -p mais avec des potentiels d'oxydation différents.
- Les électrodes d'un **type III** sont composées du même polymère mais dopé -n pour l'une des électrodes et -p pour l'autre.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ÉNERGIE A LA MICRO-ÉCHELLE

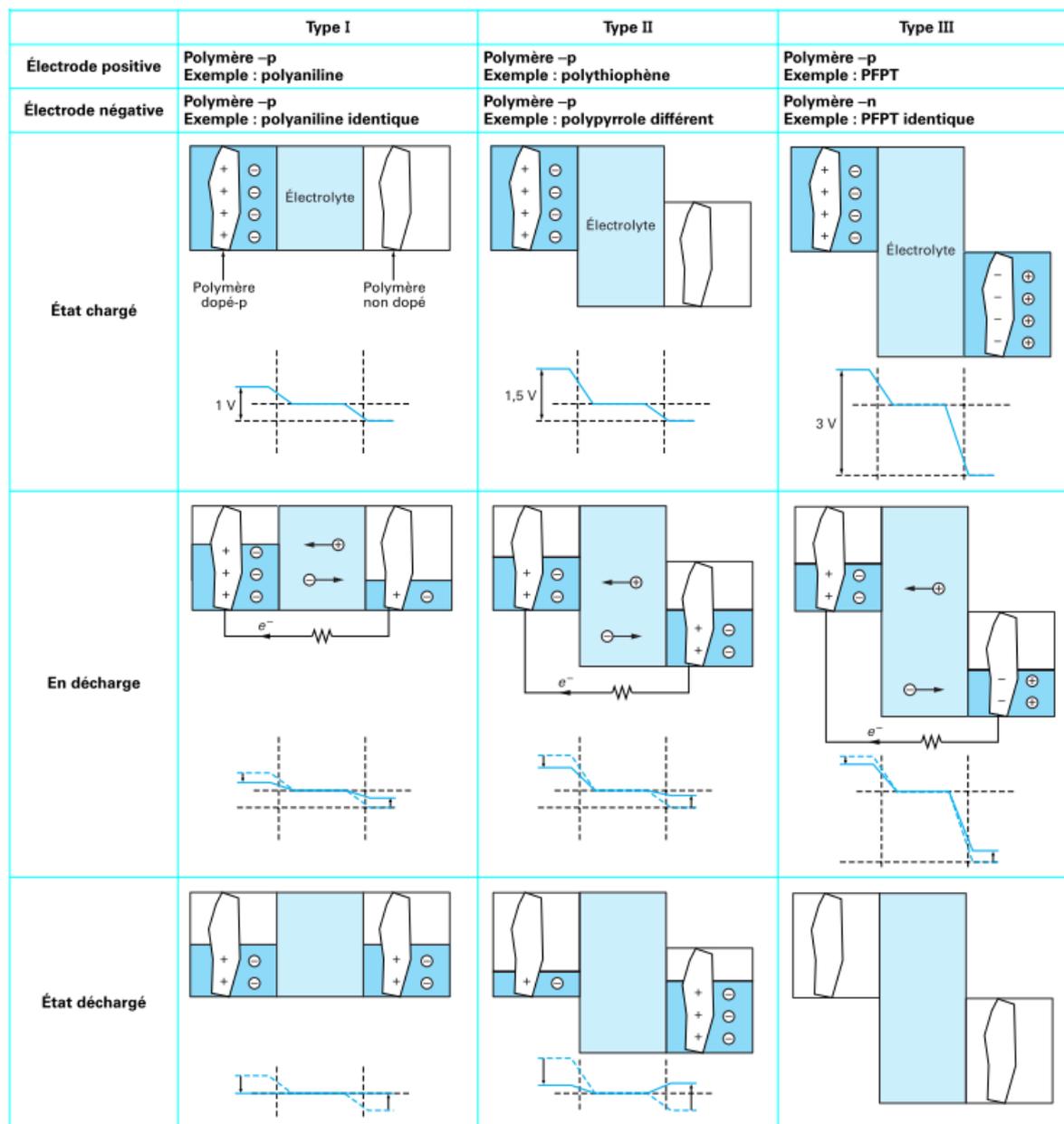


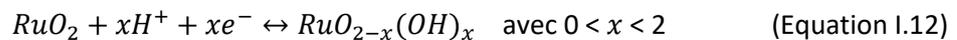
Figure I.16 Illustration des différents types de dispositifs composés de polymères conducteurs⁴¹

Les types I et II offrent une plage de potentiel limitée (1.5 V maximum) alors que le type III permet d'étendre à 3 V la fenêtre de potentiel, augmentant l'énergie et la puissance. L'inconvénient du type III est que lors des charges et décharges, les cations et anions contenus dans l'électrolyte viendront compenser les charges négatives et positives des électrodes, résultant à un « charge-trapping », un phénomène où les ions restent partiellement piégés dans le polymère et empêchent le dé-dopage. A cause de cela, les dispositifs à base de polymères conducteurs perdent à peu près 10 % de leur capacité au bout de 1000 cycles.

11.5-4 L'oxyde de ruthénium

Les oxydes de métaux sont des matériaux très étudiés dans les domaines des batteries et supercondensateurs du fait de leur grand nombre d'états d'oxydation et une grande surface spécifique suivant le mode de préparation. Parmi les oxydes de métaux les plus étudiés ces dernières années ⁴² dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, nous pouvons citer les oxydes de ruthénium (RuO_2)⁴³⁻⁴⁷ et les oxydes de manganèse (MnO_2)⁴⁸⁻⁵¹. Ces dernières années, des études ont été menées sur l'oxyde de cobalt (Co_3O_4)⁴⁹, les oxydes de vanadium (V_2O_5)^{52,53} ou les oxydes de niobium (Nb_2O_5)⁵⁴⁻⁵⁶. Ces trois matériaux sont envisagés comme électrodes de supercondensateurs mais le mécanisme de stockage de charges dépend essentiellement de la dimension des particules utilisées et de la porosité de l'électrodes. Ces considérations sont très importantes pour différencier un matériau pseudocapacitif d'un comportement faradique où les mécanismes d'intercalation sont responsables de la quantité de charges stockées dans l'électrode.

Le dioxyde de ruthénium (RuO_2) est un composé de forme cristalline rutil ou amorphe. Il existe deux types de RuO_2 , l'anhydre et l'hydraté. Le RuO_2 anhydre possède une conductivité électronique de $1.25 \times 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$, proche de la conductivité des métaux et est obtenu après traitement à haute température (400 - 450 °C) par oxydation sous flux d'oxygène d'un métal, d'un précurseur chloré ou soufré ou la déshydratation d'un hydroxyde ruthénique. La forme hydratée, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, est la forme privilégiée dans le domaine du stockage de l'énergie malgré une diminution de la conductivité électrique à 3.10^2 S.cm^{-1} . Cela est dû au fait que le mécanisme de stockage de charge implique les liaisons O-H à la surface et à la proche-surface du RuO_2 . Le RuO_2 hydraté est parfois appelé condensateur à protons⁵⁷ car le processus de charge et de décharge est attribué à des transferts d'électrons par électro-adsorption de protons suivant l'équation suivante :



La capacité théorique de RuO_2 est de 2000 F.g^{-1} due au changement du degré d'oxydation du ruthénium de + II à + VI sur une plage de potentiel de 1 V en électrolyte aqueux (Fig I.17). En pratique, la capacité du RuO_2 varie de 400 de 1000 F.g^{-1} car la totalité du matériau n'est pas électrochimiquement actif.

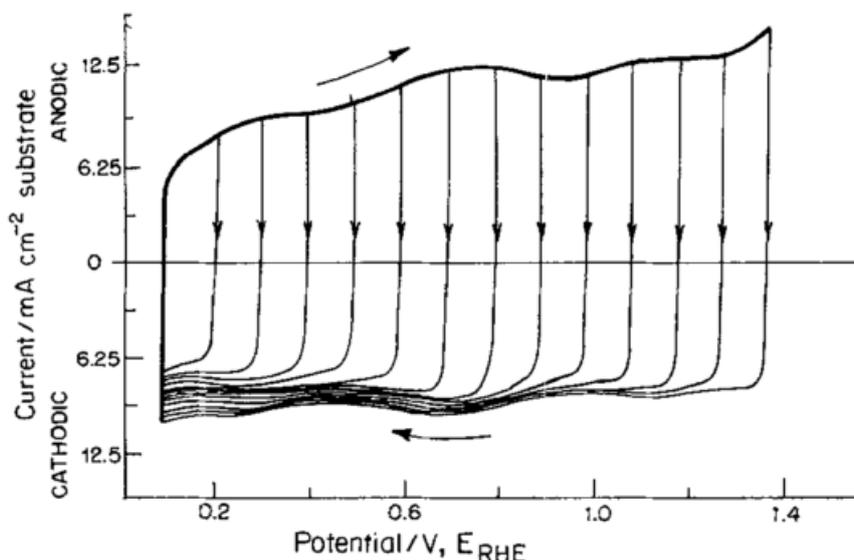


Figure I.17 Voltampérométrie d'une électrode pseudocapacitive composée de RuO_2 cyclée à 50 mV.s^{-1} dans du H_2SO_4 ^{11,38}

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

Des capacités de l'ordre de 720 F.g^{-1} ont été obtenus avec du RuO_2 amorphe dans de l'acide sulfurique⁴⁴, mais en développant de la surface par nano-structuration, une équipe⁵⁸ est parvenue à obtenir une capacité de l'ordre de 1300 F.g^{-1} .

Du fait de son coût élevé et de sa toxicité, l'utilisation de RuO_2 comme électrode de supercondensateur massif dans l'industrie reste très limitée. Cependant, la faible quantité de matériau utilisé pour la fabrication de micro-supercondensateurs en font un matériau de choix^{59,60}.

II.5-5 L'oxyde de manganèse

En 1999, Goodenough met en évidence le comportement pseudocapacitif du dioxyde de manganèse (MnO_2) dans une solution de chlorure de sodium⁶¹ (NaCl) avec une voltamétrie cyclique quasiment rectangulaire¹ sur une plage de potentiel de 0,8 à 1V (Fig I.18A). Il possède une capacité théorique proche de celle du RuO_2 dû à un changement du degré d'oxydation du Mn en surface de +III à +IV décrite dans l'équation I.13 ou C^+ peut être attribué à des protons ou des cations^{62,63}.



Le manganèse est plus abondant que le ruthénium, ce qui diminue grandement le prix du MnO_2 par rapport au RuO_2 . De plus, il peut être cyclé en électrolyte aqueux neutre et non acide ou basique, rendant son utilisation plus sûre et moins polluante.

Le MnO_2 existe sous différente forme, chacune ayant ces propres caractéristiques (Fig I.18B).

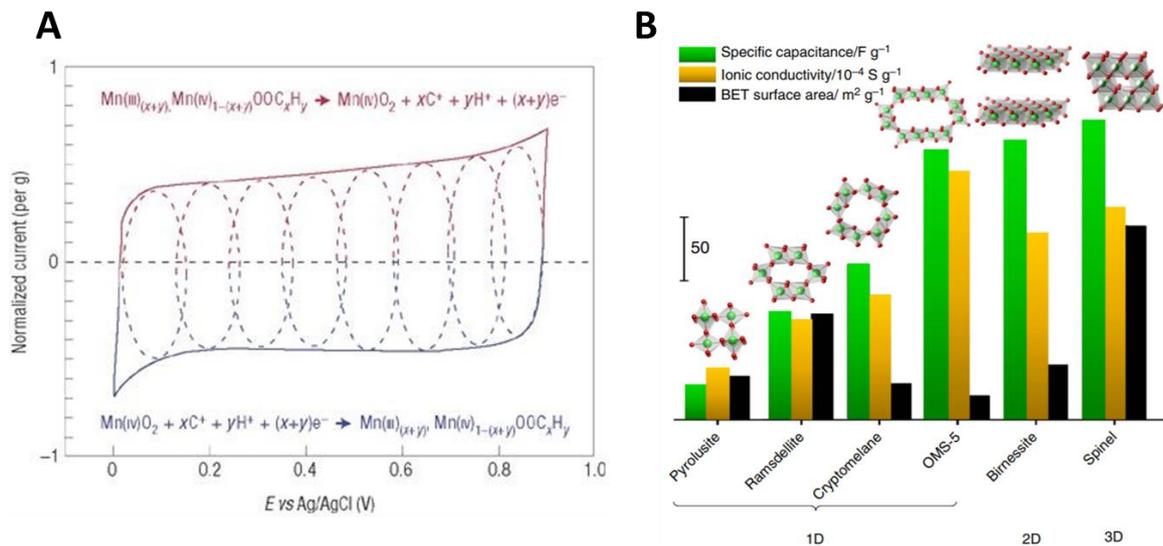


Figure I.18 (A) Caractérisation¹ électrochimique du MnO_2 cyclé en milieu K_2SO_4 concentré à 0.1 M et (B) caractéristiques des différentes formes de MnO_2 ^{64,65}

11.5-4 Les nitrures de métaux de transition

Lors de la formation d'un nitrure métallique, l'azote est inséré entre les atomes métalliques formant des composés du type MN ou M₂N. Ce type de matériau associe les caractéristiques des métaux avec celles des céramiques.

Tout comme les métaux, les nitrures de métaux de transition ont une résistivité électrique faible (entre 10-100 μΩ.cm), une capacité thermique similaire et ont des propriétés magnétiques. Mais, comme pour des céramiques, les nitrures de métaux de transition possèdent une température de fusion et une résistance à l'abrasion élevées, ainsi qu'une très bonne résistance à la corrosion faisant d'eux des matériaux de choix pour le revêtement d'outils de coupe⁶⁶ mais s'oxydant facilement à l'air. Le tableau I.2 présente les caractéristiques de plusieurs métaux et leurs nitrures.

Tableau I.2 Caractéristiques de plusieurs métaux et nitrures de métaux⁶⁶

Matériau	Conductivité électrique (μΩ.cm)	Température de fusion (K)	Capacité thermique (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Ti - TiN	39 - 25	1933 - 3220	25 - 37
V - VN	20.1 - 85	2190 - 2619	24.9 - 38
Mo - Mo ₂ N	5.47 - 19.8	2883 - 2223	24.1 - 62.2

Alliant une bonne conductivité électrique et une grande résistance à la corrosion, les nitrures de métaux de transition ont été étudiés pour des applications électrochimiques^{67,68}.

Dans la fin des années 90, plusieurs nitrures de métaux de transition ont été étudiés comme matériaux potentiels d'électrodes de supercondensateur. Parmi eux, le Mo_xN fut proposé afin de remplacer le RuO₂ car moins cher⁶⁹.

En 1998, Conway montre que le Mo_xN peut être chargé et déchargé en milieu H₂SO₄ (0.5M) (Fig I.19). Kherani et al calcule par la suite une capacité surfacique de 16 mF.cm⁻² dans ce même électrolyte. La même année, Windisch étudia le TiN dans une solution basique de KOH concentrée à 6M⁷⁰. Très peu d'études sur les nitrures de métaux de transition sont menées par la suite.

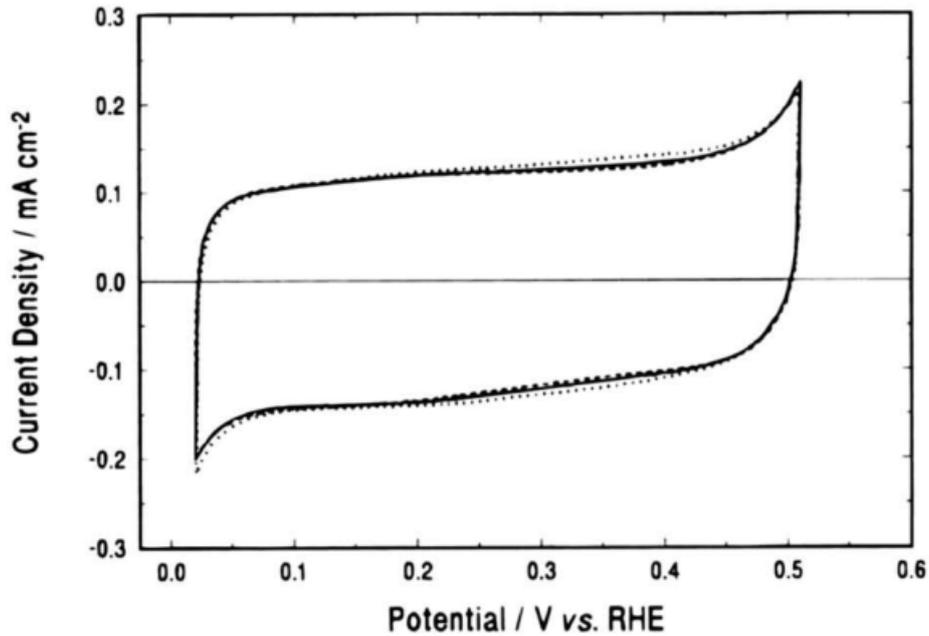


Figure I.19 Voltamétrie cyclique de Mo_xN dans $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ⁷¹

Ce n'est qu'en 2006 que l'engouement pour les nitrures de métaux de transition dans le domaine du stockage de l'énergie prend de l'ampleur par la publication de Choi dans laquelle il rapporte une capacité massique de 1340 F.g^{-1} d'une électrode de nitrure de vanadium (VN) cyclée dans du KOH 1M entre -1.2 et 0 V vs Hg/HgO. Cette capacité rivalisant avec celle du RuO_2 a par la suite inspirée de nombreuses recherches concernant les nitrures de métaux de transition. Une étude réalisée par les équipes de T. Brousse (IMN Nantes) et D. Bélanger (UQAM Montréal) a montré que l'utilisation de la plage de potentiel optimale pour l'utilisation d'une couche mince de VN (épaisseur = 280 nm) comme électrode de supercondensateurs est limité à 0.6 V leur permettant d'obtenir une capacité de 19 mF.cm^{-2} avec 96 % de rétention sur 10 000 cycles⁷².

La figure I.20⁷³ rapporte la capacité surface de quelques nitrures de métaux de transition mesuré à une vitesse de cyclage de 100 mV.s^{-1} . D'après ces résultats, nous pouvons voir que le nitrure de vanadium se démarque des autres nitrures de métaux de transition par sa grande capacité surfacique.

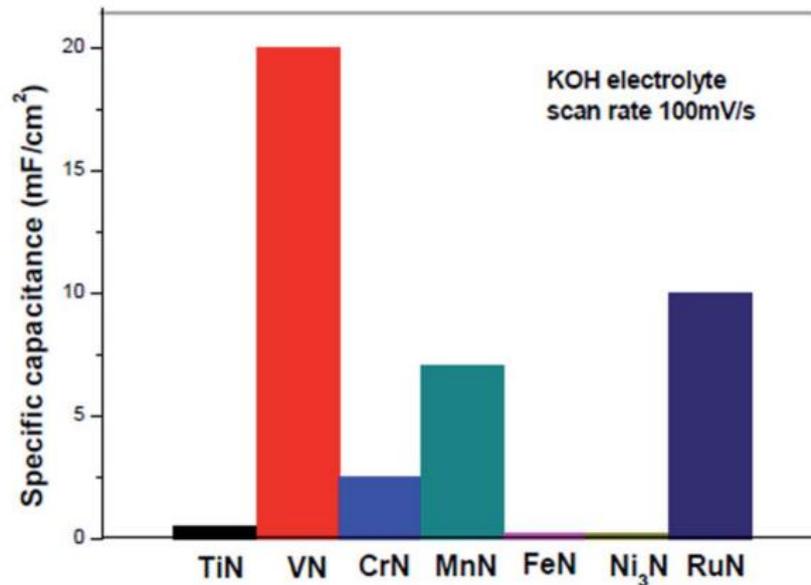


Figure I.20 Capacité de différents nitrures de métaux de transition ⁷³

II.5 Les dispositifs asymétriques et hybrides

Les électrolytes aqueux présentent de nombreux avantages par rapport aux électrolytes organiques. La meilleure conductivité ionique des électrolytes aqueux facilite les cinétiques des réactions, ce qui permet d'avoir des dispositifs de fortes puissances. De plus, les électrolytes aqueux sont moins soumis aux emballages thermiques, ce qui entraîne moins de problèmes de sécurité et permet de diminuer les coûts de fabrication. Le souci majeur des électrolytes aqueux est leur faible plage de potentiel, limitée à 1.23 V à cause de la décomposition de l'eau. Certains dispositifs, comme les batteries Pb-Acide, arrivent à augmenter leur plage de potentiel en électrolyte aqueux par des surtensions lors des réactions⁷⁴ de dégagement gazeux (hydrogène ou oxygène) jusque 2.1 V.

Les supercondensateurs symétriques (SCS), c'est-à-dire composé de deux électrodes identiques, sont limités par la fenêtre de stabilité du matériau formant les électrodes dans l'électrolyte. Dans le cas de SCS en électrolytes aqueux, la faible fenêtre fait que les dispositifs possèdent une faible densité d'énergie comparé aux SCS en électrolytes organiques. Chaque électrode est cyclée sur la moitié de la fenêtre de potentiel. La capacité surfacique totale d'un dispositif symétrique est deux fois plus petite que la capacité surfacique d'une électrode mesurée en montage trois électrodes.

Une des possibilités pour créer des dispositifs de hautes performances est d'utiliser des électrodes composées de matériaux différents pouvant être cyclées avec le même électrolyte et de capacités similaires. L'intérêt de ce type de système est que les deux électrodes cyclent sur des fenêtres de potentiel différentes, la fenêtre de potentiel du système entière est alors la somme des deux fenêtres. Afin d'assurer une longue durée de vie, les deux électrodes doivent posséder des capacités similaires. La densité d'énergie étant proportionnelle au carré de la tension, bien que la capacité totale soit toujours la moitié de la capacité des électrodes, la densité d'énergie augmente. Pour que ces systèmes soient vraiment efficaces, la plage de potentiel doit être augmentée d'au moins 30 %. La vitesse de cyclage maximale de ce type de dispositif sera déterminée par l'électrode procédant la cinétique la plus lente.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

Suivant la nature des électrodes, deux différenciations peuvent être faites. Si les deux électrodes sont composées de matériaux présentant un stockage capacitif ou pseudocapacitif, le dispositif est dit asymétrique (ASC). Dans le cas où une des deux électrodes a un comportement faradique, on parle alors de dispositif hybride (HSC).

11.5-1 Les dispositifs asymétriques

Les faibles fenêtres de potentiel utilisables par les matériaux capacitifs ou pseudocapacitifs en électrolyte aqueux ont poussées les recherches sur les dispositifs asymétriques. Les dispositifs détaillés ici sont composés des trois matériaux connus pour leur grande capacité de stockage, à savoir de MnO_2 , RuO_2 et VN.

Au regard de sa grande capacité de stockage et de sa fenêtre de potentiel réduite en électrolyte aqueux, la création de supercondensateurs asymétriques à base de MnO_2 a été largement explorée^{9,75-77}. L'utilisation d'une électrode de carbone activée permet d'étendre la fenêtre de potentiel à 2 V (Fig I.21). Grâce à cela, des ASC C / MnO_2 présentant des densités d'énergie de 28 Wh.kg^{-1} sont rapportées avec du KCl 1M comme électrolyte, soit une valeur dix fois supérieure à celle d'un dispositif symétrique $\text{MnO}_2 / \text{MnO}_2$ ⁷⁸.

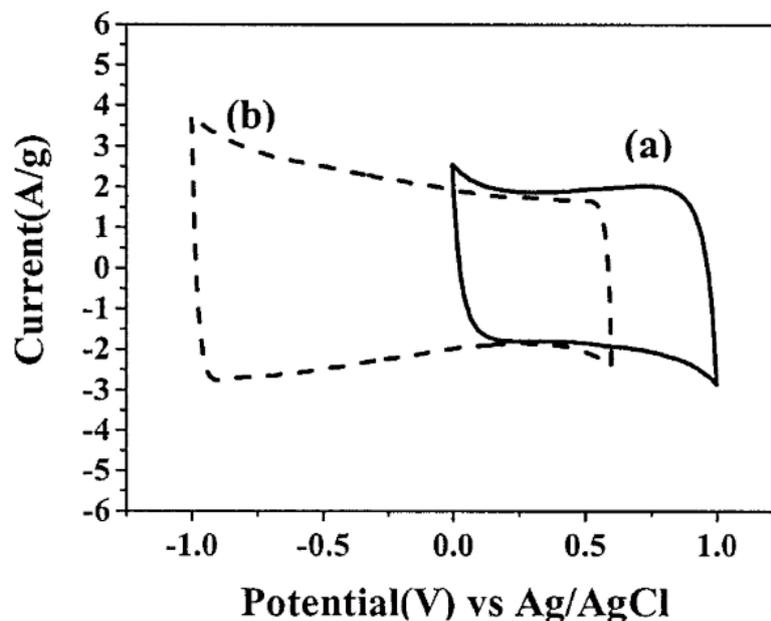


Figure I.21 Fenêtre de potentiel du MnO_2 (a) et du carbone activé (b) permettant d'atteindre une fenêtre de 2 V⁷⁹

D'autres matériaux ont été utilisés afin de créer des dispositifs asymétriques dont au moins une des électrodes est à base de MnO_2 (tableau I.3)⁸⁰. Nous pouvons voir que l'utilisation d'une électrode de carbone activé permet d'avoir une plus grande densité d'énergie, de puissance et une durée de vie supérieures par rapport à une électrode de Fe_3O_4 ou des électrodes de polymères conducteurs.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

Tableau I.3 : Performances de dispositifs asymétrique à base de MnO₂⁸⁰

Negative electrode	Positive electrode	Current collector	Electrolyte salt	Cell voltage V	C* F g ⁻¹	ESR* Ω cm ²	Energy Density* Wh kg ⁻¹	Power Density* kW kg ⁻¹	Number of cycles	Ref.
AC	MnO ₂	Titanium	KCl	2.0	52	—	28.8	0.5	100	22
MnO ₂	MnO ₂	SS	K ₂ SO ₄	1.0	36	—	3.3	3.08	—	23
Fe ₃ O ₄	MnO ₂	SS	K ₂ SO ₄	1.8	21.5	—	8.1	10.2	5,000	23
AC	MnO ₂	SS	K ₂ SO ₄	2.2	31	—	17.3	19	10,000	23
AC	MnO ₂	Titanium	K ₂ SO ₄	1.5	—	—	7.0	10	23,000	24
MnO ₂	MnO ₂	Gold	KNO ₃	0.6	160	1.56	1.9	3.8	—	25
AC	MnO ₂	Gold	KNO ₃	2.0	140	0.54	21	123	1,000	25
PANI	MnO ₂	Gold	KNO ₃	1.2	—	0.57	5.86	42.1	500	26
Ppy	MnO ₂	Gold	H ₂ SO ₄	1.4	—	0.52	7.37	62.8	500	26
PEDOT	MnO ₂	Gold	KNO ₃	1.8	—	0.48	13.5	120.1	500	26
AC	MnO ₂	Ni foam	LiOH	1.5	62.4	—	19.5	—	1,500	27
AC	LiMn ₂ O ₄	Ni grid	Li ₂ SO ₄	1.8	56	3.3	10.0	2	20,000	28
AC	MnO ₂	SS	K ₂ SO ₄	2.0	21	1.3	11.7	—	195,000	29

En s'inspirant de ces études, d'autres électrodes pseudocapacitives ont été choisi pour assembler un ASC (tableau I.4). Le RuO₂ a été associé avec des électrodes de carbone⁸¹, du Fe₂O₃⁸² ou du Co₉S₈⁸³. Des ASC RuO₂ / Fe₂O₃ ont été fabriqués ce qui a permis d'augmenter la fenêtre de potentiel de 50 % par rapport au dispositif symétrique RuO₂ / RuO₂. Ces ASC ont démontré une rétention de 95 % de la capacité initiale à 5 000 cycles. Des électrodes de VN ont aussi été utilisées pour former des ASC à base de ZnCo₂O₄⁸⁴, NiO^{85,86}, VO⁸⁷, MnO₂⁸⁸, et Co₃O₄⁸⁹. L'étude du système VN/NiO réalisé par l'équipe de T. Brousse⁸⁶ montre des tensions de cellule de 1,3V soit le double du potentiel du VN en condition optimale⁷². L'utilisant de la tension de cellule maximale réduit, après 10 000 cycles, à 40% de la capacité de rétention du ASC. En diminuant la tension de cellule à 1V, 99% de la capacité initiale est obtenue après 10 000 cycles.

Tableau I.4 : Performances de dispositifs asymétrique à base de RuO₂ ou de VN

Système	Electrolyte	Potentiel	Densité d'énergie	Densité de puissance	Ref
AC//RuO ₂	KOH 1M	1,4 V	12 Wh.kg ⁻¹	1,2 kW.kg ⁻¹	81
Fe ₂ O ₃ //RuO ₂	Na ₂ SO ₄ 1M	1,5 V	18 μWh.cm ⁻²	4 mW.cm ⁻²	82
Co ₉ S ₈ //RuO ₂	KOH 3M	1,6 V	8 μWh.cm ⁻²	80 mW.cm ⁻²	83
ZnCo ₂ O ₄ //VN	KOH 1M	1,6 V	1 mWh.cm ⁻²	1 W.cm ⁻²	84
NiO//VN	KOH 1M	1 V	1 μWh.cm ⁻²	10 mW.cm ⁻²	85
NiO//VN	KOH 1M	1,3 V	1,3 μWh.cm ⁻²	15 mW.cm ⁻²	86
VO _x //VN	LiCl PVA	1,8 V	0,8 mWh.cm ⁻³	0,9 W.cm ⁻³	87
MnO ₂ //VN	0,5 M Na ₂ SO ₄	1,8 V	19,4 mWh.cm ⁻³	3,7 mW.cm ⁻³	88
Co ₃ O ₄ //VN	KOH 1M	0,65 V	2 μWh.cm ⁻²	1 mW.cm ⁻²	89

II.5-2 Les dispositifs hybrides

Comme expliqué précédemment, les dispositifs hybrides (HSC)^{90,91} sont composés d'une électrode capacitive ou pseudocapacitives possédant une forte densité de puissance, alliée à une électrode

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

faradique ayant une grande densité d'énergie^{92,93}. Contrairement aux ASC, les électrodes des HSC ne sont pas équilibrées. En effet, la capacité issue d'une électrode faradique (C_f) est considérée infiniment grande par rapport à la capacité d'une électrode capacitive ou pseudocapacitive (C_c). Les deux électrodes agissant comme deux capacités en série, la capacité totale (C_{tot}) du système sera assimilée à la capacité de l'électrode capacitive ou faradique (équation I.14), alors que dans un ASC, cette capacité est divisée par deux car les deux capacités sont identiques. De ce fait, en plus d'augmenter la plage de potentiel, les HSC présentent une capacité plus élevée. Ces deux points permettent une augmentation significative de la densité d'énergie.

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_f} + \frac{1}{C_c} \approx \frac{1}{C_c} \quad (\text{Equation I.14})$$

Les électrodes faradiques ont une cinétique beaucoup plus lente que celle des électrodes capacitatives ou pseudocapacitive. Tout comme pour les ASC, les HSC sont limités en puissance par l'électrode faradique et sont donc des dispositifs intermédiaires entre des batteries de puissances et des supercondensateurs.

En utilisant ce concept, des HSC composés de PbO_2/AC en milieu acide (H_2SO_4)⁹⁴ et $AC/Ni(OH)_2$ en milieu basique (KOH)^{95,96} permettent d'obtenir des densités d'énergie de 25 Wh.kg^{-1} et 1 kW.kg^{-1} en densité de puissance et sont disponibles dans l'industrie.

III La miniaturisation des supercondensateurs

III.1 Applications

Avec la rapide évolution de technologies sans fils autonomes, de nouveaux dispositifs font leur apparition : internet des objets (IoT), réseau de capteurs autonomes (WSN), ... D'après le cabinet d'étude Gartner, le nombre de ces dispositifs passerait de 8.4 milliards en 2017 à plus de 20 milliards pour 2020 générant près de 3 milliards de dollars. Ces réseaux de capteurs pouvant être placés dans des endroits difficiles d'accès, le stockage électrochimique de l'énergie doit répondre à plusieurs besoins : pour conférer de l'autonomie à ces capteurs miniatures, les dispositifs de stockage de l'énergie doivent pouvoir stocker et restituer de manière efficace l'énergie prélevée de l'environnement (photovoltaïque, thermique ou mécanique) et convertit en énergie électrique.; Les capteurs doivent être de petite taille pour limiter l'impact sur l'écosystème et le composant doit être le plus compact possible tout en gardant de bonnes performances. Enfin, dû à la difficulté d'accès, les dispositifs ne pourront pas être changé régulièrement, ils doivent donc avoir une longue durée de vie. De ce fait, le développement de microdispositifs de stockage de l'énergie est une discipline en plein essor. La figure I.22A montre le tout premier WSN⁹⁷ fabriqué par l'équipe de S.J. Pister en 2002 ne dépassant pas 16 mm^3 ainsi qu'un schéma (Fig I.22B) montrant les différents modules contenus dans un WSN. Plus récemment, un WSN de 1.5 mm^2 a été développé par Ghaed⁹⁸.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

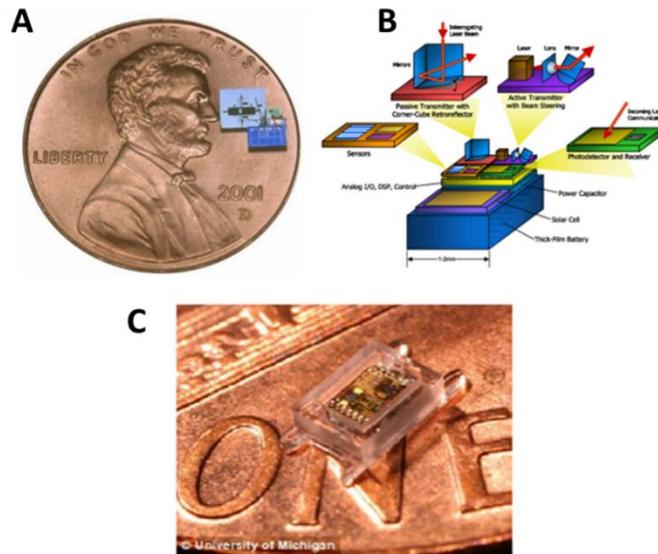


Figure 1.22 Exemple de capteur autonome : (A et B) capteur⁹⁷ de 16 mm² composé d'émetteur/récepteur, d'un capteur et alimenté par un panneau photovoltaïque et (C) capteur⁹⁸ de 1.5 mm² pouvant être implanté dans le corps afin de mesurer la pression intraoculaire

Afin de répondre au problème de compacité, les techniques de fabrication microélectronique sont idéales car elles permettent la fabrication de composants de taille microscopique tel que les transistors, les lasers... Des techniques de dépôt comme la pulvérisation cathodique ou l'ALD (dépôt par couche atomique) sont de nos jours très utilisées dans l'industrie pour la fabrication de composants de couches minces qui sont par la suite gravées, recuit, empilées, ... Développer des matériaux pour le stockage de l'énergie grâce à ces techniques permettrait une intégration simple au niveau industriel.

D'après le schéma présentant la composition d'un nœud de WSN (Fig 1.23A), nous pouvons voir que deux types de stockage complémentaires sont envisagés pour le stockage électrochimique de l'énergie : les micro-batteries et les micro-supercondensateurs. Les micro-batteries ayant une grande densité d'énergie et de long temps de décharge, elles permettront de fournir l'énergie nécessaire au fonctionnement des capteurs et microprocesseurs, leur permettant de faire des relevés sur des temps d'intégration importants. Les micro-supercondensateurs quant à eux seraient utilisés pour l'envoi de données, qui requière une puissance importante sur un temps assez court (Fig 1.23B).

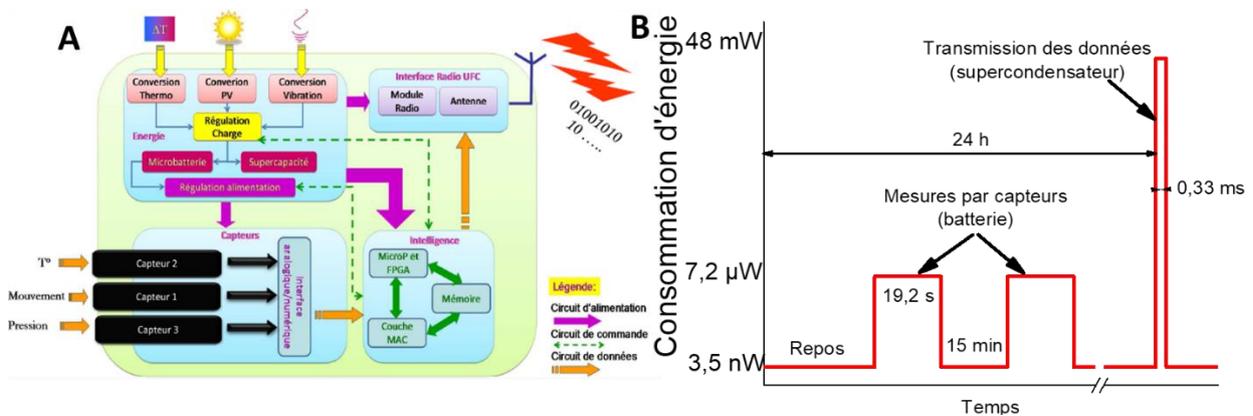


Figure 1.23 (A) Composition d'un WSN et (B) exemple de consommation permettant le mesure de la pression intraoculaire d'un WSN en suivant le mode de fonctionnement⁹⁸

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

Une autre application pour les micro-dispositifs de stockage de l'énergie sont les marqueurs RFID (Radio Frequency Identification)⁹⁹ utilisés dans de nombreux secteurs : transport en commun, traçage de produits, badges d'accès, passeports biométriques, ... L'avancé des technologies de microstockage de l'énergie couplées à des micro-systèmes de récupérations de l'énergie de l'environnement permettraient d'augmenter la durée de vie de ces marqueurs et les rendre autonomes.

L'électronique nomade est un autre exemple d'application où les microdispositifs de stockage de l'énergie ont leur place. Que ce soit pour une application de géolocalisation (GPS), le textile intelligent, l'affichage des smartphones, ..., l'utilisation de dispositifs de stockage de l'énergie peu encombrant est nécessaire.

III.2 Les supercondensateurs à maturité industrielle

Depuis 1994, le marché des supercondensateurs est en pleine expansion. Le tableau I.5 rapporte les performances de quelques systèmes disponibles dans l'industrie.

Tableau I.5 Exemple de dispositif disponible dans l'industrie

Fabricant	Capacité (F)	Tension (V)	ESR (kΩ)	Energie (Wh.kg ⁻¹)	Puissance (W. kg ⁻¹)	Poids (kg)
Ioxus	3150	2.85	0.17	7	21	0.510
Ningbo RSE	7500	2.7	0.27	5.71	6.85	1.33
Maxwell	3000	2.7	0.29	6	12	0.510
SPS Cap	5000	2.7	0.28	6.3	6.5	0.801
Skelecap	3200	2.85	0.09	6.8	42	0.533
Kemet	3000	2.7	0.26	6	6.6	0.51
Bats Cap	3000	2.7	0.35	6	10	0.5
Yunasco	4000	2.7	0.25	4.8	4.1	0.085

Tous les supercondensateurs industriels sont fabriqués à base de charbon actif poreux et utilisent un électrolyte organique. Malheureusement, les supercondensateurs disponibles dans l'industrie sont massifs et ne peuvent pas être intégrés à des systèmes de très petite taille comme les WDS.

III.3 Etat de l'art des micro-supercondensateurs

Actuellement, de nombreuses recherches se focalisent sur la réalisation de supercondensateurs miniaturisés appelés micro-supercondensateurs (MSC)^{91,100-104}. La quantité de matériau utilisée pour la réalisation de ces MSC est alors grandement diminuée comparativement aux supercondensateurs massifs, ce qui permet de réduire les coûts en matériau, rendant, par exemple, l'utilisation du RuO₂ pertinent pour des systèmes miniaturisés. L'encombrement surfacique devient alors un critère important des MSC, et de ce fait, les unités ne sont plus normalisées par la masse du composant mais par sa surface (W.cm⁻², Wh.cm⁻², F.cm⁻², ...).

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

Plusieurs problématiques se posent pour la réalisation de MSC :

- La quantité de matériaux étant faible, il faut donc développer des électrodes permettant d'obtenir les meilleures performances possibles. Pour cela, le choix des matériaux et des techniques de dépôts et structurations (micro-fabrication) est primordial (Fig I.24)⁹¹.
- L'intégration sur puce de silicium est nécessaire dès lors qu'un transfert industriel est souhaité. Dans ce cas, l'intégration de MSC au sein de circuits électroniques est facilitée.
- L'utilisation d'électrolyte liquide requiert une encapsulation étanche et empêche l'empilement des matériaux : il s'agit à ce jour du principal verrou technologique freinant le développement industriel de micro-supercondensateurs. L'utilisation d'électrolytes solides permettrait de résoudre ces problèmes.

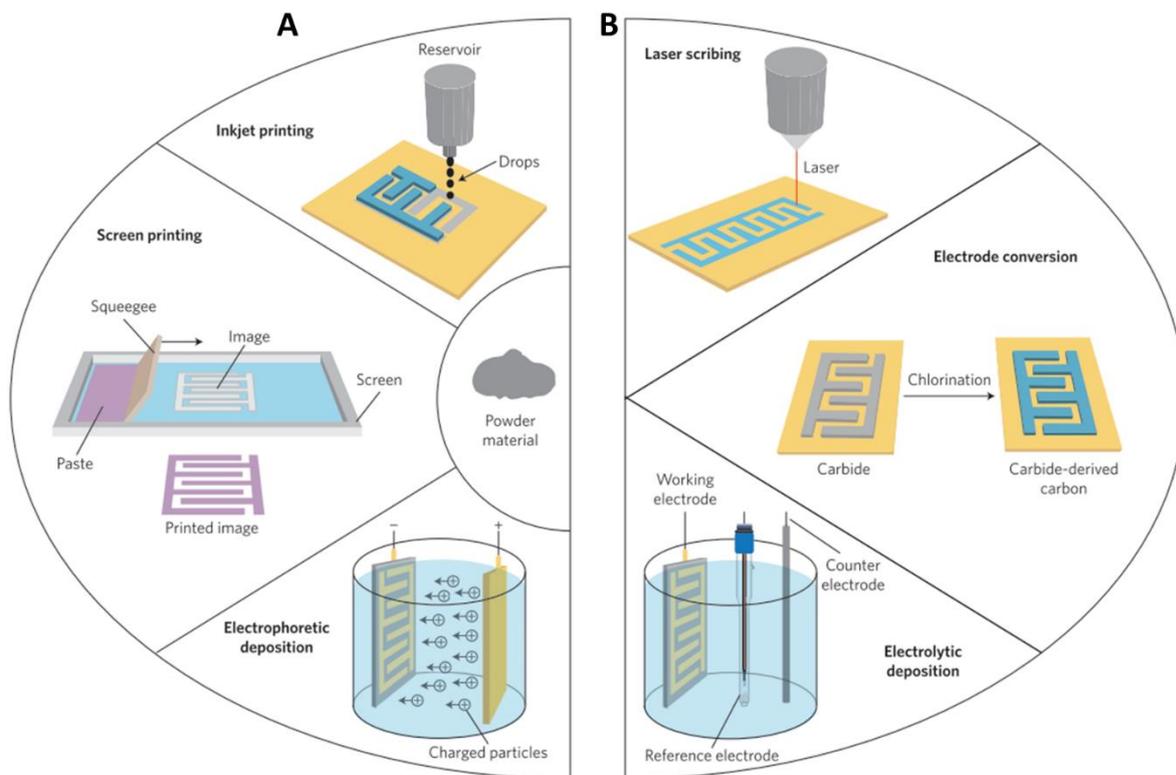


Figure I.24 Exemples de différentes techniques utilisées pour la réalisation de MSC en configuration planaire⁹¹

Les premiers MSCs, datant de 2001 et conçu par Y.S Yoon, étaient composés d'un empilement de films minces de RuO_2 ^{105,106} ou de Co_3O_4 ¹⁰⁷, utilisés comme électrodes, et de LIPON, utilisé comme électrolyte. Les matériaux étaient déposés par pulvérisation cathodique et permettaient d'obtenir une capacité surfacique plafonnant à 54.2 mF.cm^{-2} pour un MSC $\text{RuO}_2/\text{RuO}_2$ symétrique^{105,106}. Cependant, ce dispositif a montré une perte rapide de capacité lors du cyclage, attribuée à la faible mobilité des ions dans le LIPON, électrolyte solide largement utilisé dans le domaine des micro-batteries au lithium.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE A LA MICRO-ECHELLE

Une autre topologie¹⁰⁸, imaginée dès 1985, apparaît comme une solution de choix pour la réalisation de MSC. Elle comporte deux électrodes composées de doigts interdigités sur un même plan, permettant cette fois l'utilisation d'un électrolyte liquide et réduisant l'écart entre les électrodes, augmentant de ce fait la densité de puissance¹⁰⁹. Dès 2006, de nombreuses études ont par la suite utilisées cette configuration pour la réalisation de MSC interdigité à base de carbone poreux utilisant l'impression jet d'encre¹¹⁰, l'écriture laser^{111,112}, la sérigraphie¹¹¹ ou l'électrophorèse¹⁰⁰. L'utilisation de carbone ou de ces dérivés permet la fabrication de MSC possédant une grande densité de puissance tout en présentant une faible densité d'énergie. Afin d'obtenir des MSCs ayant de meilleure densité d'énergie, des matériaux pseudocapacitifs ont été utilisés pour la formation d'électrodes interdigités. Ainsi, des MSCs à base de RuO_2 ^{109,113}, MnO_2 ^{114,115}, VN ^{86,116} sont étudiés par de nombreux groupes de recherche.

Les stratégies utilisées pour l'amélioration des MSC ainsi que des performances de certains de ces systèmes seront présentés dans le chapitre consacré à la réalisation de MSCs symétriques à base de VN (chapitre 5).

CHAPITRE 2 : OBJECTIFS DE LA THESE, MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la description du sujet de thèse, du matériau étudié et des techniques expérimentales.

Dans la première partie, les différents objectifs de la thèse seront présentés.

La deuxième partie décrit le matériau étudié durant cette thèse : le nitrure de vanadium. Ce matériau est, depuis 2006, grandement étudié pour son utilisation en qualité d'électrodes de supercondensateurs permettant d'atteindre des capacités de plus de 1000 F.g^{-1} . Plusieurs études, visant à déterminer le mécanisme de stockage de charge du VN seront citées.

Le dernier paragraphe présente les différentes techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse. Une description des techniques de dépôt et de caractérisations (morphologique, structurale, électrique et électrochimique) est faite.

I Objectifs de la thèse

Comme il a été exposé dans le chapitre 1, de plus en plus d'applications requièrent une autonomie énergétique. Afin de permettre cette autonomie, l'énergie issue de l'environnement (photovoltaïque, thermique, mécanique, ...) doit être stockée dans différents types de dispositifs, l'un d'eux étant donc les supercondensateurs. A l'heure actuelle, de nombreuses expérimentations sont menées dans le but d'améliorer la capacité des dispositifs à stocker l'énergie par l'étude des matériaux composants les supercondensateurs (électrodes et électrolytes).

Depuis les résultats publiés par Choi en 2006¹¹⁷, le nitrure de vanadium est devenu un matériau très étudié dans le domaine des supercondensateurs. Cette thèse a comme premier objectif l'étude du VN comme électrode de supercondensateurs. Elle se propose d'investiguer en détail les propriétés du VN en couche mince pour micro-supercondensateurs. Elle fait suite aux premières conclusions obtenues lors de la thèse d'Alban Morel codirigée par Thierry Brousse, Professeur des universités à l'Institut des Matériaux de Nantes et Daniel Belanger^{89,118}, Professeur à l'université du Québec à Montréal. Dans la littérature, de nombreux auteurs utilisent des techniques de synthèse d'électrodes massives (poudres) pour former le VN. Ces méthodes, bien que séduisantes pour la formulation d'électrodes de supercondensateurs massifs, ne sont pas adaptées à la conception de micro-dispositifs. Des techniques issues de la microélectronique sont donc utilisées car en plus de permettre la réalisation de micro-dispositifs, elles ont une grande reproductibilité, sans ajout de conducteur électronique (ex : noir de carbone) ou liant (ex : Polytétrafluoroéthylène (PTFE)) dans la formulation d'électrode.

Cette thèse est donc consacrée à la réalisation de micro-dispositifs symétriques à base de nitrure de vanadium. Les différents objectifs sont :

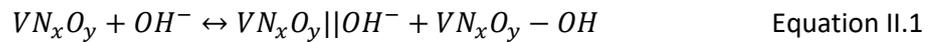
- La mise au point de couches minces de VN en utilisant les techniques de dépôt issues de la microélectronique : la pulvérisation cathodique et le dépôt par couche atomique (ALD) sur substrat structuré
- La gravure du VN afin de former des micro-supercondensateurs 2D et la gravure du substrat de silicium afin d'augmenter la surface de dépôt et ainsi faire des micro-supercondensateurs 3D
- L'utilisation de liquides ioniques pour remplacer les électrolytes aqueux ne permettant pas d'atteindre de larges fenêtres de potentiel
- L'étude du mécanisme de stockage de charges dans le VN. Pour mener à bien cette étude, trois techniques seront couplées : une analyse XPS (spectrométrie photoélectronique X) sur la surface du VN et au sein de cratères creusés par TOF-SIMS pour Time-of-Flight Secondary Ion Spectrometry) ainsi que des mesures de l'absorption de rayonnement X synchrotron operando en milieu aqueux.

II Electrodes de VN pour supercondensateur

Comme vu dans le chapitre 1, depuis les résultats de Choi et al¹¹⁷ parus en 2006, (capacité = 1340 F.g⁻¹), l'utilisation du VN comme électrode de supercondensateur est devenu un sujet d'étude important dans le domaine des supercondensateurs⁴⁻¹¹. Cette capacité impressionnante n'a depuis, jamais été atteinte par d'autres équipes, obtenant au maximum 500 F.g⁻¹.

CHAPITRE 2 : OBJECTIFS DE LA THESE, MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans la plupart des revues consacrées à l'utilisation d'électrodes de VN en milieu basique (souvent KOH) pour supercondensateur, le mécanisme de stockage de charges est expliqué selon l'équation suivante proposée par Choi et al¹¹⁷ :



D'après cette équation, la grande capacité du VN serait principalement due à des réactions d'oxydoréductions de surface entre les ions hydroxydes OH^- et l'oxynitride de vanadium couplé à une capacité de double couche. Cette hypothèse est appuyée par la présence d'oxydes mesurés par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons-X (XPS) ainsi que la voltamétrie cyclique (CV) du VN dans 1M KOH (Fig.II.1A)¹¹⁷. Sur cette CV, trois paires de réactions d'oxydoréduction centrées à -0.27 V, -0.61 V, et -0.91 V par rapport à une électrode de référence Hg/HgO peuvent être identifiées. D'après le diagramme de Pourbaix, ces pics correspondraient à des changements d'états d'oxydation de +III vers +V du vanadium (Fig II.1B) pris à pH basique¹²⁷.

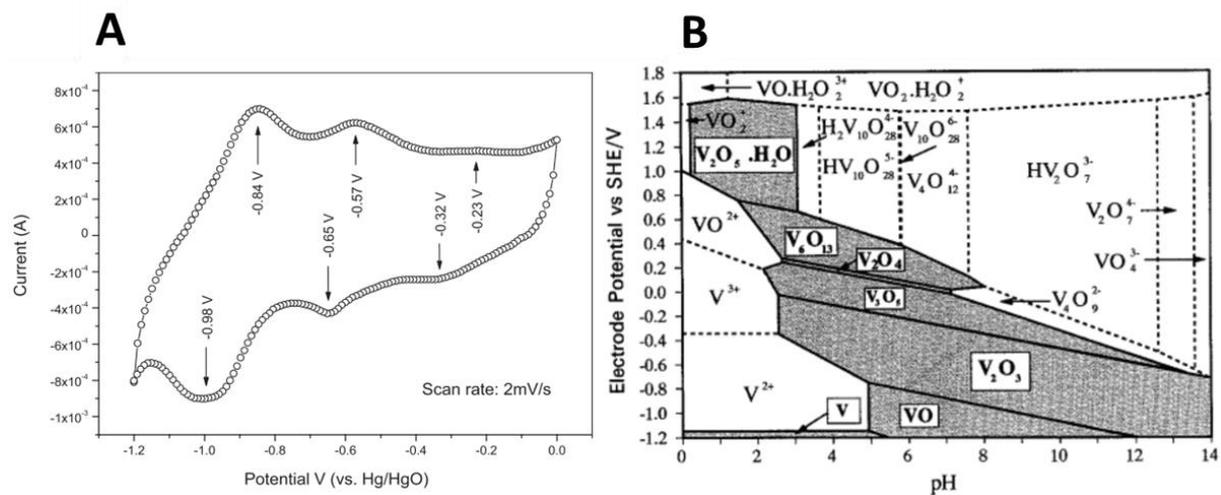


Figure II.1 (A) Voltamétrie cyclique d'une électrode de VN dans 1M KOH et (B) diagramme de Pourbaix du vanadium¹²⁷

Une faible rétention de capacité du VN indique une dégradation lorsqu'il est cyclé dans la plage de potentiel maximale de -1.2 à 0 V vs Hg/HgO. Choi et al mesurent, par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES), une augmentation de la concentration d'ions vanadium dans l'électrolyte, montrant une dissolution de vanadium d'état d'oxydation +V, ce qui est en accord avec le diagramme de Pourbaix indiquant l'instabilité de cet état d'oxydation.

Malgré des capacités mesurées assez élevées (tableau II.1), la capacité de 1340 F.g^{-1} atteint par Choi et al n'a jamais été obtenue par d'autres équipes et elle est obtenue en utilisant des électrodes présentant un faible grammage, i.e. une faible quantité de matériaux. Dans la majorité de ces études, le VN est synthétisé via une calcination à haute température d'un précurseur de vanadium sous ammoniac (NH_3) ou azote (N_2). Le précurseur de vanadium le plus utilisé est l'oxyde de vanadium V_2O_5 sous forme de poudre^{85,119,124,128,129} ou xerogel¹²⁰⁻¹²² pouvant favoriser la formation d'oxynitride. Ainsi, le VN n'a jamais la même composition (VN_xO_y), la même structure cristalline et la capacité obtenue est très disparate. Pande démontre que la capacité du VN dépend fortement de la façon dont le VN est préparé et de la quantité de matière¹³⁰. Pour un VN préparé par ammonolyse d'un précurseur de

CHAPITRE 2 : OBJECTIFS DE LA THESE, MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

vanadium (VCl_4), la capacité passe de 100 F.g^{-1} pour une quantité de matière de 0.008 mg.cm^{-2} à 150 F.g^{-1} pour 0.8 mg.cm^{-2} . Un VN commercial à quant à lui une capacité de 20 à 100 F.g^{-1} s'il est simplement broyé.

Tableau II.1 Capacité massique obtenue dans la littérature dans du KOH 1M

Référence	Fenêtre de potentiel (V vs Hg/HgO)	Capacité massique (F.g^{-1})
131	[- 1.2 ; 0]	850
117		430
132		120
130		150
129		105
123		89
124		60
119	[- 1.1 ; 0.1]	225
122	[- 1.1 ; 0]	413
121		273
133	[- 1 ; 0.1]	170
134	[- 1 ; 0]	360
133		289
120	[- 0.95 ; 0.15]	161
135	[- 0.9 ; 0.1]	47
117	[- 1.2 ; -0.3]	400
116	[-1 ; -0.4]	319

Afin de vérifier le rôle des ions OH^- dans le mécanisme de stockage de charge, Pande et al¹³⁶ ont utilisés des contres-ions inactifs des ions K^+ et OH^- composant le KOH respectivement $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ et CF_3SO_3^- . Le tableau II.2 montre les résultats obtenus dans ces différents électrolytes à une vitesse de balayage de 2 mV.s^{-1} pour une fenêtre de potentiel comprise entre -1.1 et 0 V vs ref. Ces résultats démontrent que l'anion OH^- contribue principalement au mécanisme de stockage de charges.

Tableau II.2 Capacité d'une électrode de VN cyclée dans différents électrolytes à 2 mV.s^{-1}

Electrolyte	pH	Capacité (F.g^{-1})
KOH 0.1M	12,8	234
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$ 0.1M	9,3	228
$\text{K}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 0.1M	12,9	65
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}] (\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 0.1M	8,1	61

Afin de déterminer le mécanisme de stockage du VN sans contamination d'oxyde, Bondarchuk et al ont réalisés des nitrurations de dépôts de vanadium à 800°C durant 30 min sous 1 bar d'azote¹²⁵ dans une chambre à haute pression (HPC) placée dans un bâti sous ultra vide (UHV). Afin de ne pas avoir de contamination, la chambre est mise à une pression de 10^{-9} mbar avant la nitruration. Les échantillons de vanadium ont été préparés via un dépôt physique en phase gazeuse par faisceau d'électron (e-beam) sous haute pression ou par pulvérisation cathodique pour des dépôts supérieur à 30 nm. Pour éviter que le vanadium s'oxyde entre le bâti de pulvérisation cathodique et la HPC, une fine couche de carbone servant à protéger le vanadium de l'air est déposée par pulvérisation cathodique avant de sortir l'échantillon du bâti. Lors de l'introduction de l'échantillon dans la HPC, cette couche de carbone est retirée dans une chambre UHV. Ainsi, plusieurs films minces denses de VN de différentes épaisseurs ont été caractérisés dans la chambre UHV.

La capacité maximale obtenue est de 2.5 mF.cm^{-2} pour un film de 100 nm. Or d'après la littérature, le stockage de charges se fait grâce aux oxydes présents en surface du VN. Le VN préparé ici étant pure, il ne contient pas d'oxydes et la capacité devant être obtenue, par double couche, devrait être de $0,02 \text{ mF.cm}^{-2}$. Cela montre que le stockage de charge n'est pas uniquement dû aux oxydes de surfaces. De plus, la capacité pour des films de plus de 100 nm d'épaisseur n'augmente pas. Les films étant denses, cela indique que le mécanisme de stockage de charges n'est pas uniquement de surface. La conclusion de cette étude est que le VN n'utilise pas les mécanismes de stockage de charge habituellement présents dans les supercondensateurs (double couche électrochimique ou réactions d'oxydoréduction) mais serait un mécanisme d'accumulation d'espace de charges que ne nous pouvons retrouver à la jonction de matériaux dopés -p et -n dans le domaine des semi-conducteurs¹²⁵.

III Techniques de dépôts utilisées durant cette thèse

III.1 De la synthèse de poudres pour électrodes massives à la formation de couches minces

Les techniques de synthèse de matériaux (sol gel, synthèse hydrothermale, mécanosynthèses, ...) sont très utilisées dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie afin de créer des poudres qui seront par la suite mélangées à du carbone conducteur afin d'augmenter la conductivité du matériau et un liant pour former une pâte (Fig II.2A). Cette pâte sera par la suite pressée sous forme de pastille (Fig II.2B) sur une feuille métallique utilisée comme collecteur de courant (Fig II.2C).



Figure II.2 Synthèse de MnO_2 . (A) mélange de poudre de MnO_2 avec du carbone conducteur et un liant ;(B) pâte composite étalée et séché puis découpé à l'emporte-pièce pour former l'électrode et (C) électrode pressée sur une grille d'inox utilisée comme collecteur de courant

Afin de faire des micro-supercondensateurs, le contrôle de l'épaisseur de la couche de matériau est nécessaire. Ainsi, la synthèse de poudres n'est pas adaptée à la création de micro-dispositifs. Il existe plusieurs techniques utilisées dans le domaine de la microélectronique permettant le dépôt de matériau avec un bon contrôle de l'épaisseur (du nanomètre à plusieurs micromètres), de la morphologie du film et des propriétés structurales, électriques et électrochimiques.

Il y a deux grand type de dépôt (Fig II.3) utilisé dans la microélectronique : le dépôt physique en phase vapeur (PVD = Physical Vapor Deposition) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD = Chemical Vapor Deposition). Lors de dépôt physique, les atomes du matériau à déposer sont arrachés d'une cible ou de lingots sous vide par effet thermique (évaporation sous vide, MBE, ...) ou par pulvérisation et se déposent sur un substrat. Pour ce qui est des dépôts chimiques, le film mince est déposé sur un substrat à partir de précurseurs gazeux qui vont réagir entre eux afin de former le matériau désiré.

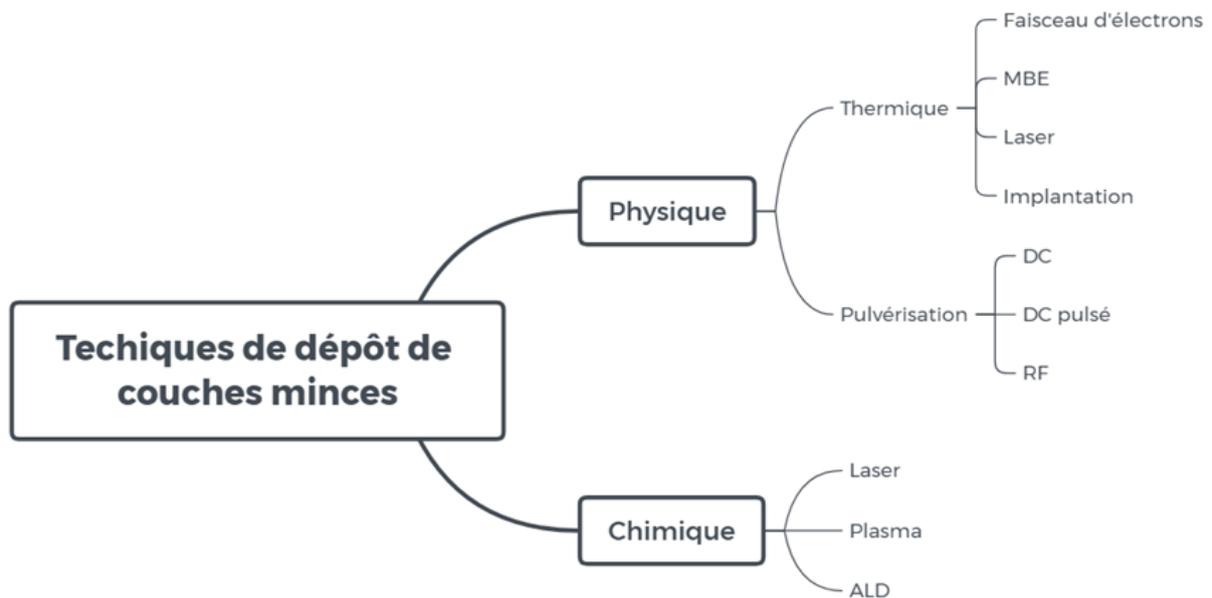


Figure II.3 Liste non exhaustive des différentes méthodes de dépôt de couches minces

Lors de cette thèse, deux techniques de dépôt ont été sélectionnées afin de déposer le nitrure de vanadium : la pulvérisation cathodique magnétron et le dépôt par couche atomique (ALD).

III.2 La pulvérisation cathodique magnétron

III.2-1 Principe de la pulvérisation cathodique

Lorsqu'une décharge électrique est appliquée entre une anode et une cathode sous pression réduite de gaz inerte, un film mince composé du matériau de la cathode se dépose sur l'anode. Ce phénomène appelé pulvérisation cathodique a été décrit pour la première fois par Grove en 1853. Ce n'est que durant les quarante dernières années que de vrais progrès dans la compréhension des phénomènes mis en cause durant les dépôts ont été faits. Depuis, la pulvérisation cathodique est devenue une des techniques de dépôts les plus utilisées dans l'industrie de la microélectronique.

Dans les premières années, les bâtis de pulvérisation cathodique étaient simplement constitués d'une cathode (cible composée du matériau à déposer) et d'une anode (substrat sur lequel le film mince doit être déposé) distantes de quelques centimètres (Fig II.4). Une différence de potentiel appliquée entre la cible (tension négative) et l'ossature du bâti (reliée à la masse) va permettre l'ionisation d'un gaz neutre, en général de l'argon (Ar), afin de former un plasma contenant, en général, des ions Ar^+ . Les cations ainsi générés seront alors attirés vers la cathode polarisée négativement et bombarderont la cible afin d'arracher des atomes électriquement neutres composant cette cible. Ces atomes pourront par la suite se déposer sur toute la surface intérieure du bâti ainsi que sur le substrat. Lors de dépôt d'un matériau isolant, les ions du plasma recouvrent petit à petit la surface de la cible, formant un champ électrique repoussant les ions et réduisant drastiquement le rendement de pulvérisation ou éteignant le plasma. Pour éviter cela, un générateur radio fréquence (RF) peut être utilisé à la place d'un générateur à courant continu (DC) pour alimenter la cathode afin d'attirer les ions pendant une demi-période, permettant la pulvérisation, puis de repousser les ions accumulés à la surface durant la demi période suivante, réduisant de moitié la vitesse de dépôt par rapport à une alimentation DC.

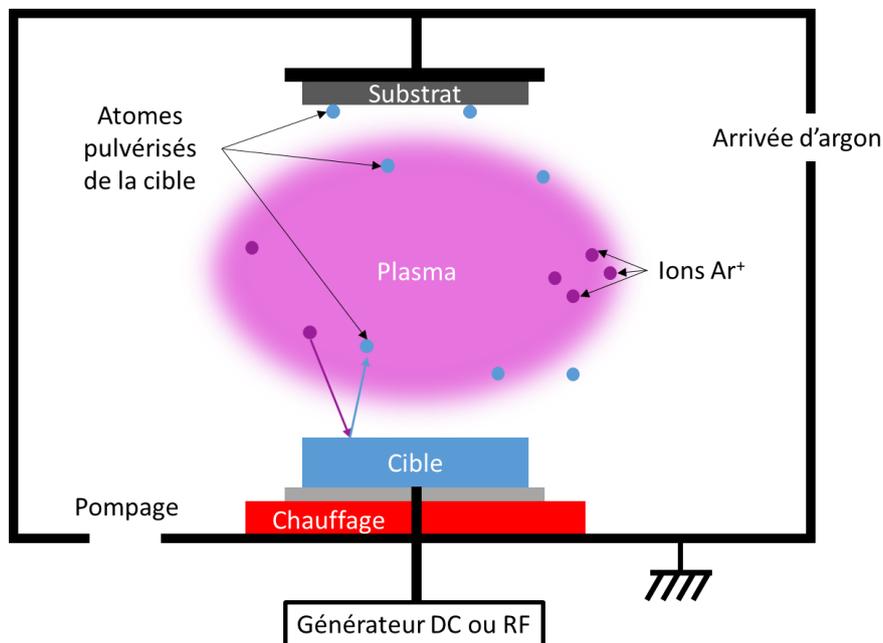


Figure II.4 Représentation d'un bâti de pulvérisation cathodique

Cette configuration très simple à mettre en œuvre amène deux problèmes. Dans un premier temps, afin de générer et d'entretenir le plasma entre les deux électrodes, la tension et la pression doivent être élevées (10^{-1} à 10^{-2} mbar) formant des films très poreux avec un taux d'impuretés non négligeable provenant du gaz utilisé pour générer le plasma (argon dans la plupart des cas) ou de l'atmosphère résiduelle (vapeur d'eau, oxygène, ...). De plus, le faible taux d'ionisation du plasma entraîne une faible vitesse de dépôt ($< 100 \text{ nm.h}^{-1}$). Afin de remédier à cela, un dispositif magnétron peut être placé sous la cathode.

III.2-2 Effet magnétron

Un dispositif magnétron (Fig II.5) est constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses, est placé autour de la cible amagnétique. Cela a pour effet de générer des lignes de champs au-dessus de la cible qui piègent les électrons secondaires arrachés à la cible lors de la pulvérisation pour permettre la génération d'un plasma plus dense à proximité de la cible. Grâce à l'effet magnétron, la pression de maintien du plasma peut être diminuée aux alentours de 10^{-3} mbar pour former des films plus denses et contenant moins de contamination, mais permet aussi l'augmentation significative de la vitesse de dépôt pouvant atteindre $10 \text{ } \mu\text{m.h}^{-1}$ selon les paramètres de dépôt et le matériau à déposer.

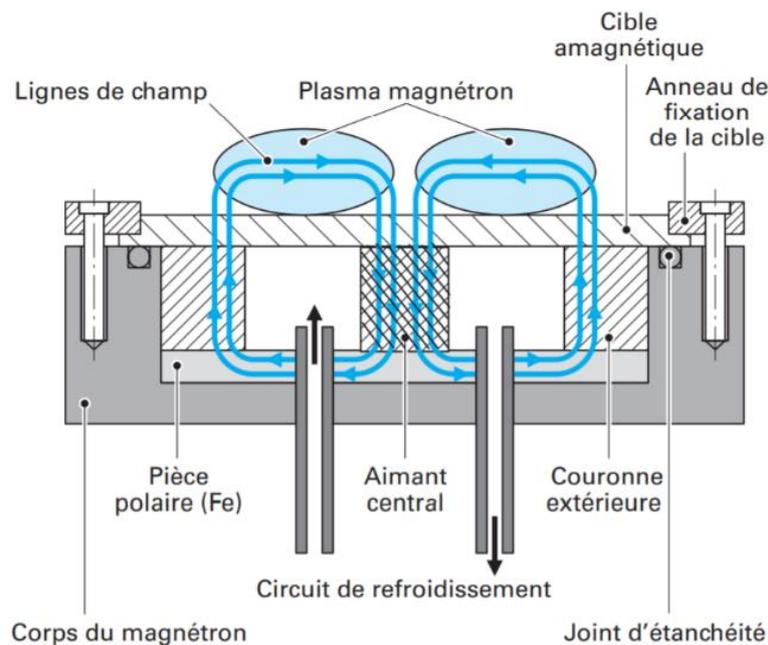


Figure II.5 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron ¹³⁷

III.2-3 Pulvérisation cathodique réactive

Afin de déposer des matériaux composites, deux méthodes peuvent être utilisées : la pulvérisation cathodique à partir d'une cible du matériau composite, ou l'utilisation d'un gaz réactif avec une cible métallique.

La pulvérisation à partir d'une cible formée d'un matériau composite permet une pulvérisation simple. Mais elle présente l'inconvénient de ne pas permettre le contrôle de la stœchiométrie du film mince.

déposé. On pourrait penser que pour une cible d'une stœchiométrie définie, un film mince de même stœchiométrie serait déposé. Or, chaque matériau présente un taux de pulvérisation différent, ce qui entraîne une sous-stœchiométrie du film mince. Dans certains cas, le matériau composite étant isolant, l'utilisation d'une alimentation RF est requise, réduisant la vitesse de dépôt.

La deuxième solution est celle utilisée dans la majorité des cas. Lorsque l'on introduit un gaz réactif dans un bâti de pulvérisation cathodique, une partie du gaz va interagir sur les parois ainsi qu'à la surface de la cible et du substrat, le reste du gaz sera alors évacué par le pompage (Fig II.6). Les molécules du gaz restantes vont alors permettre la formation d'un film composite.

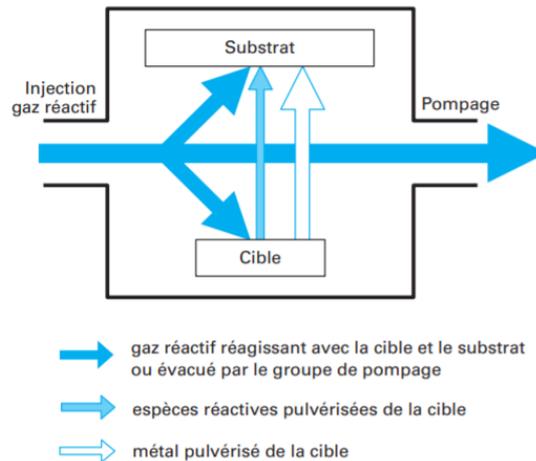


Figure II.6 Trajet suivi par le gaz réactif et le métal lors d'une pulvérisation cathodique en atmosphère réactive ¹³⁷

Le gaz réactif à introduire dans le réacteur dépend du matériau composite que l'on souhaite former :

- Pour un oxyde, de l'oxygène (O_2) est introduit
- On utilisera de l'azote (N_2) pour former un nitrure.
- Les sulfures seront formés par de l'hydrogène sulfuré (H_2S)
- Le méthane (CH_4) servira pour le dépôt de carbures

III.2-4 modes de croissance

En 1974, Thornton étudia la morphologie de plusieurs dépôts de cuivre, aluminium, molybdène, titane, chrome et fer en faisant varier la pression et température de dépôt. Il résuma ces résultats dans un graphique ¹³⁸ que l'on utilise encore de nos jours appelé diagramme de Thornton (Fig II.7) dont les axes représentent la pression de dépôt (en mTorr) ainsi que la température de dépôt normalisée par la température de fusion du matériau (en °K). Depuis ce modèle a été complété par Mahieu ¹³⁹.

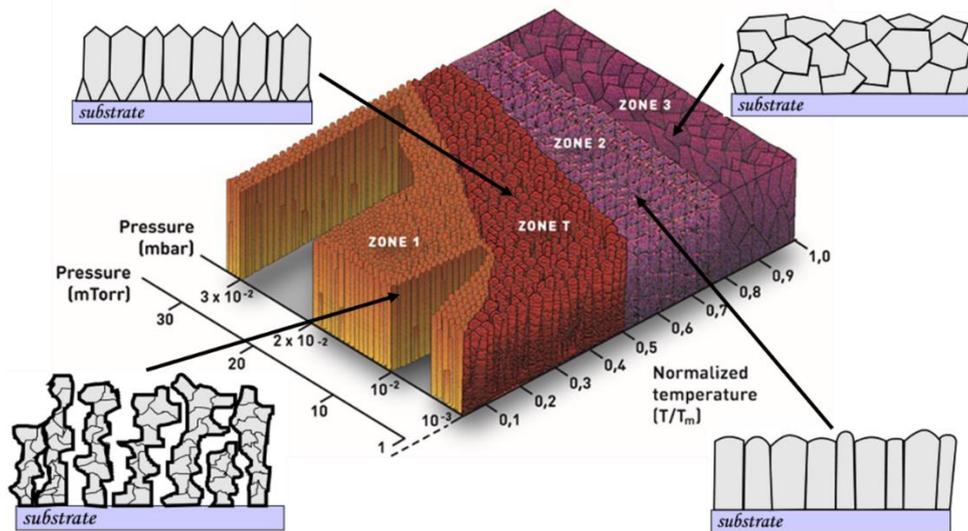


Figure II.7 Diagramme de Thornton représentant l'évolution de la morphologie de films minces réalisés par pulvérisation cathodique en fonction de la pression et température de dépôt ¹³⁸⁻¹⁴⁰

Ce graphique est séparé en plusieurs zones :

- La **zone 1** est parfois appelée régime « hit-and-stick ». Les adatoms, i.e. les atomes adsorbés, n'ont pas assez d'énergie pour se diffuser à la surface et se fixent directement. Cela a pour effet de former des colonnes fibreuses, non cristallines. Ce type de structure présente la porosité la plus élevée.
- En **zone T**, les adatoms vont avoir assez d'énergie pour se déplacer et former des grains, mais ils ne possèdent pas encore assez d'énergie pour rassembler les gains. Ces gains ont une orientation aléatoire lors de leur croissance. Lors du dépôt, les grains ayant des faces inclinées croient plus rapide et recouvrent les autres grains. Finalement, une orientation préférentielle est obtenue. Des formes pyramidales se forment alors à la surface du dépôt.
- En augmentant la température de dépôt (chauffage du porte substrat), les adatoms gagnent davantage d'énergie et le dépôt se fait dans la **zone 2**. Dans cette zone, les adatoms ont une énergie suffisamment grande pour permettre la recombinaison des grains. Il n'y a plus apparition des pyramides à la surface des films déposés.
- Enfin, en **zone 3**, les adatoms ont tellement d'énergie qu'en plus de pouvoir diffuser à la surface, ils peuvent diffuser au sein du matériau et ainsi combler le vide. Le dépôt perd alors son aspect colonnaire.

La pulvérisation cathodique est une technique permettant, par le grand nombre de paramètres ajustables, d'avoir des dépôts de différentes morphologies. De plus, c'est une méthode de dépôt fiable ayant une grande reproductibilité des dépôts et pouvant être facilement intégré dans une chaîne de production industrielle. Lors de cette thèse, une étude centrée sur le dépôt de films minces de nitrure de vanadium a été menée, étude dont nous avons fait varier les paramètres de dépôt pour obtenir les propriétés désirées. Cette étude sera présentée dans le chapitre trois de ce manuscrit. Le bâti utilisé pour cela est un équipement DP650 provenant d'Alliance concept (Fig II.8A) et les dépôts ont été

réalisés sous atmosphère réactive à partir d'une cible de vanadium métallique (99 % de pureté, diamètre = 10 cm, épaisseur = 6 mm) provenant de chez Neyco (Fig II.8B). Un transfert technologique a été réalisé dans la dernière année de thèse sur un bâti alliance concept CT 200, plus récent (Fig II.8C) dans le but de développer des films minces de nitrures bimétalliques (M_yV_xN , $M = Mo$ ou W).

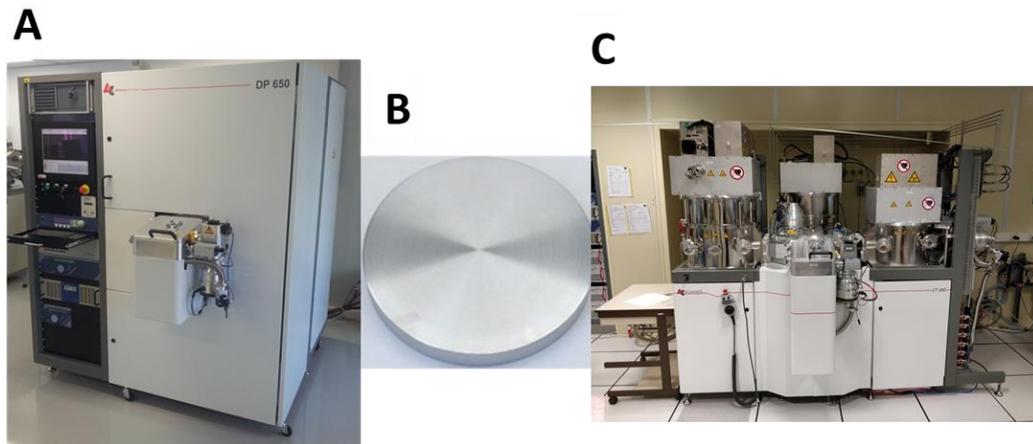


Figure II.8 Bâti de pulvérisation cathodique Alliance Concept DP 650, (B) cible de vanadium métallique et (C) bâti Alliance Concept CT200

III.3 Dépôt par couche atomique (ALD)

Le principe de l'ALD (Atomic Layer Deposition) a été décrit pour la première fois en 1960 appelée à l'époque « molecular layering ». Ce n'est qu'à partir de 1973 que cette technique, alors appelée ALE (Atomic Layer Epitaxy) fut utilisée pour le dépôt de matériaux électroluminescents. Depuis 2000, l'expression Atomic Layer Deposition est utilisée.

Lors de dépôt chimique en phase gazeuse (CVD), les précurseurs et réactants utilisés pour former la couche mince de matériau souhaité réagissent simultanément dans le réacteur, puis le produit se dépose sur le substrat. L'ALD est dérivée de la CVD mais cette fois, les précurseurs ne sont pas injectés simultanément dans le réacteur, mais tour à tour suivant un cycle bien précis (Fig II.9)¹⁴¹⁻¹⁴⁴. Le premier précurseur inséré dans la chambre va réagir avec toutes les surfaces de la chambre ainsi qu'avec le substrat. Cette réaction étant auto limitante, une fois qu'une monocouche du précurseur sera formée, le reste du précurseur ne réagira plus et sera évacué par un système de pompage. Une fois le premier précurseur totalement évacué, le second précurseur est injecté. Une réaction chimique entre le premier précurseur sur les surfaces et le second va alors former une monocouche du matériau souhaité et un sous-produit qui sera évacué avec le précurseur non utilisé dans le système de pompage. Ceci termine le premier cycle, puis de nouveau le premier précurseur est inséré pour reprendre un nouveau cycle. Les cycles seront répétés jusqu'à obtenir un film de l'épaisseur souhaitée.

Si les précurseurs utilisés ont une température de décomposition basse, il est possible de réaliser un dépôt ALD assisté par plasma (PE-ALD, plasma enhanced ALD) afin de diminuer la température de dépôt^{145,146} ; ce mode de dépôt n'étant pas favorable à l'obtention de couches conformes sur des substrats micro ou nanostructurés.

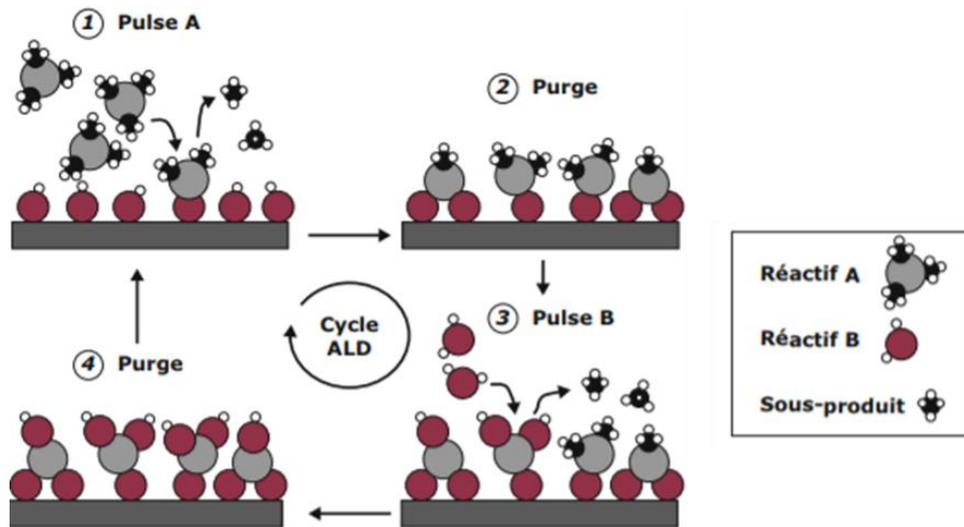


Figure II.9 Description des différentes étapes d'un cycle de dépôt ALD¹⁴²

Le dépôt ALD thermique présente l'avantage de former des couches minces conformes sur des surfaces planes, très poreuses ou avec un rapport d'aspect élevé (Fig II.10). De plus, le fait d'avoir des réactions auto-limitantes nous permet d'avoir un grand contrôle sur l'épaisseur de la couche à déposer. Mais cela implique aussi des vitesses de dépôt très basses, de l'ordre de l'angström par cycle ($\text{\AA} / \text{cycle}$) pour des durées de cycle de quelques centaines de millisecondes à plusieurs secondes.

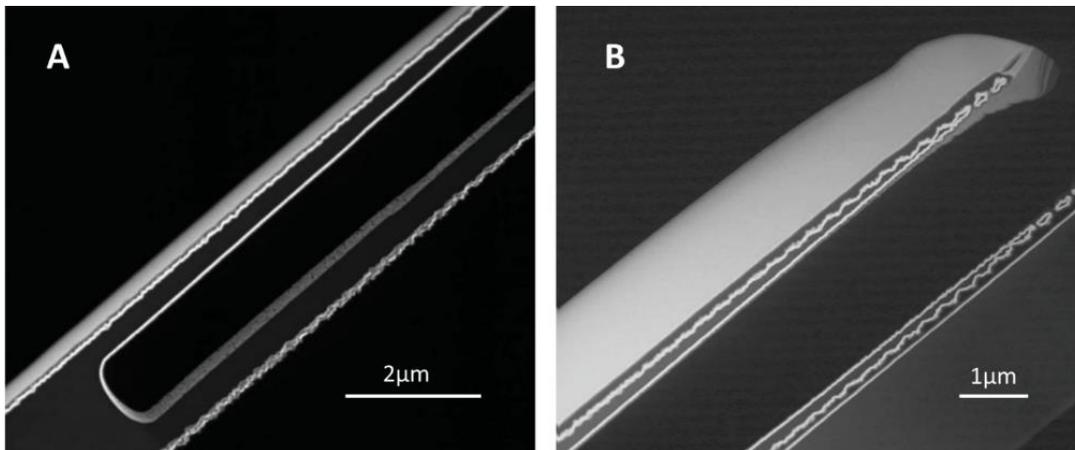


Figure II.10 Dépôts ALD montrant la conformité d'un film mince de Pt sur des microtubes usinés dans un substrat de silicium¹⁴⁷

Lors de cette thèse, le bâti de dépôt ALD Beneq TFS 200 a été utilisé. Ce bâti permet l'introduction d'échantillon dans la chambre de dépôt via un sas d'introduction placé en boîte à gant (Fig II.11).



Figure II.11 Bâti de dépôt ALD Beneq TFS 200

IV Photolithographie et gravure du nitrure de vanadium

Afin de développer des micro-supercondensateurs, deux choix s'offrent à nous pour assembler les électrodes.

- (i) Mettre face à face deux échantillons. Chaque échantillon est alors considéré comme une électrode.
- (ii) Graver un échantillon afin de former les deux électrodes sur le même plan. La deuxième possibilité est la plus adaptée pour le développement de micro-dispositifs mais requière plusieurs étapes de fabrication issues du domaine de la microélectronique. Les techniques exposées dans ce paragraphe sont la lithographie optique et la gravure sèche par plasma. Elles permettent le contrôle ainsi qu'une bonne reproductibilité de fabrication des micro-dispositifs et sont, tout comme la pulvérisation cathodique, très utilisées dans l'industrie.

IV.1 La photolithographie

La photolithographie est un procédé utilisant le principe de lithographie qui consiste à reporter sur un autre support les motifs d'un masque. La photolithographie est utilisée dans l'industrie du semi-conducteur depuis 1952, notamment pour la fabrication de transistors ¹⁴⁸. La fabrication de dispositifs peut parfois utiliser plusieurs dizaines d'étapes de lithographie. La lithographie est constituée de plusieurs étapes (Fig II.11).

Dans un premier temps, de la résine polymère photosensible est déposée sur un substrat par « spin-coating » (Fig II.12A). Cette étape a pour but de contrôler l'épaisseur et l'uniformité de la résine. Après l'enduction de la résine, celle-ci est visqueuse. Afin de polymériser la résine, le substrat est recuit afin d'évaporer les solvants pour obtenir un film solide (Fig II.12B).

L'étape suivante est l'insolation de la résine (Fig II.12.C). Il existe deux types de techniques pour l'insolation : la lithographie optique et la lithographie électronique. La lithographie électronique utilise un canon à électron commandé par ordinateur pour sensibiliser certains endroits de la résine. Bien que très précise et bien adaptée pour réaliser des motifs à l'échelle nanométrique, cette technique

nécessite un temps d'insolation long : les dimensions visées dans le cadre de cette thèse sont micrométriques. De ce fait, elle ne sera pas utilisée. La technique utilisée durant cette thèse est la lithographie optique lors de laquelle la résine est insolée par une lampe UV à travers un masque comportant des zones transparentes et opaques. Le masque utilisé est composé de quartz permettant le passage des UVs. Des zones chromées bloquent quant à elles le rayonnement ultraviolet. Le chrome a été préalablement gravé pour former des motifs qui seront par la suite reportés sur la résine. Afin de compléter la réaction de la résine avec les UVs, le substrat est recuit une seconde fois (Fig II.12D).

La dernière étape est la révélation des motifs en immergeant le substrat dans un solvant. Il existe deux possibilités : (i) si la résine choisie est dite « positive », la résine insolée partira lors de la révélation (Fig II.12E) ; (ii) si elle est « négative » alors c'est la résine non insolée qui sera dissout dans le révélateur (Fig II.12F).

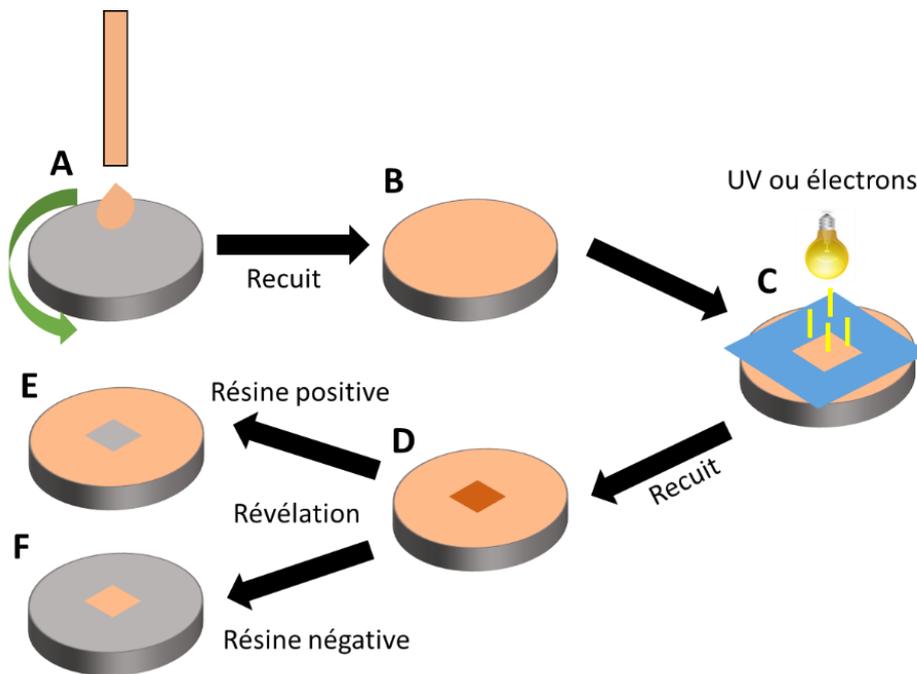


Figure II.12 Représentation des différentes étapes de la réalisation d'un masque en résine photosensible

Au final, la surface du substrat comportera des motifs en résine utilisés comme couche sacrificielle pour la réalisation de composants. Un dépôt peut par suite être fait sur le substrat. Un « lift-off » est alors réalisé pour retirer la résine située sous le dépôt, ce qui va aussi retirer le matériau déposé sur la résine. Si le procédé suivant le dépôt de la résine est une gravure, les zones recouvertes de résine seront protégées puis la résine sera retirée (Fig II.13).

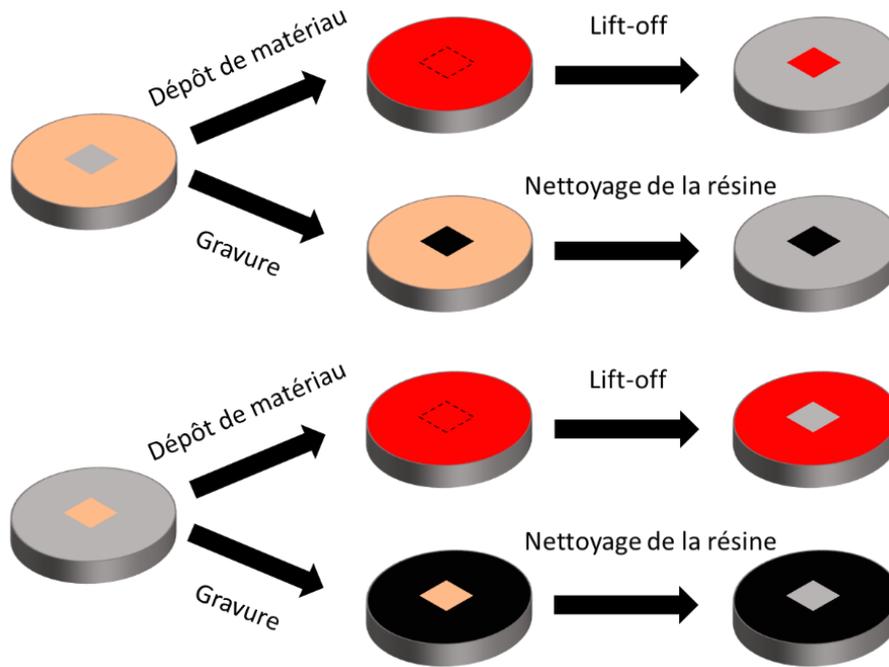


Figure II.13 Différents procédés réalisés après dépôt de résine

IV.2 La gravure

Il existe plusieurs façons de graver un matériau, la gravure dite humide et la gravure sèche.

La gravure humide est réalisée en immergeant le substrat dans une solution. Cette gravure est chimique car le matériau à graver subit des réactions chimiques avec des molécules constituant la solution. La gravure est alors isotrope (Fig II.14A), c'est à dire que le matériau se grave dans toutes les directions, ce qui peut être gênant pour certains composants. L'avantage de ce procédé est la haute vitesse de gravure et sa grande sélectivité. Nous pouvons citer comme exemple¹⁴⁹ le silicium orienté (100) qui est gravé dans une solution composée d'hydroxyde de potassium ou potasse (KOH) à $1.1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$

Contrairement à la gravure humide, **la gravure sèche** n'utilise pas de solutions liquides. L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide. Des gaz sont insérés dans l'enceinte afin de générer un plasma. Ce plasma peut être composé uniquement de gaz neutres (ex : argon) ou d'un mélange de gaz neutres et réactifs. Une gravure sèche réalisée avec des gaz uniquement neutres est appelée gravure physique. Le procédé est alors très similaire à de la pulvérisation cathodique. L'échantillon, polarisé négativement attire les cations du plasma et viendront frapper la surface du substrat. Les endroits non protégés par la résine seront alors gravés. Le bombardement d'ions ne se faisant que dans une direction, les gravures physiques sont isotropes (Fig II.14B). Si le plasma est composé de gaz réactifs, alors la gravure est chimique et, comme pour la gravure humide, la gravure est anisotrope. Il est possible en gravure sèche de combiner les gravures chimique et physique afin de faire de la gravure ionique réactive (RIE : Reactive Ion Etching).

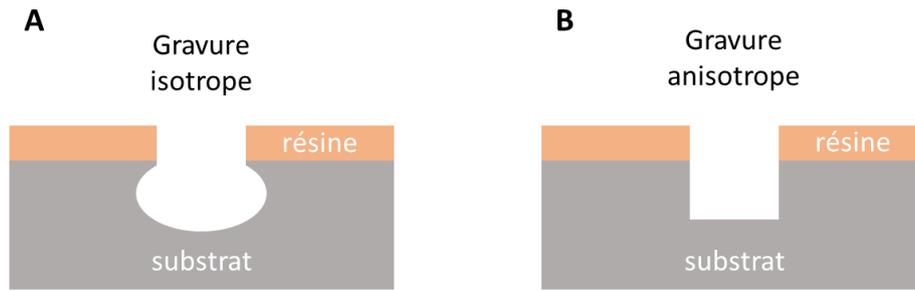


Figure II.14 Représentation des différents profils de gravure, (A) gravure anisotrope, (B) isotrope et (C)

Afin de graver le silicium sur de grandes profondeurs avec des flancs relativement verticaux, il est possible d'utiliser le procédé Bosch. Procédé breveté¹⁵⁰ en 1996, il permet la gravure de structures à haut rapport d'aspect (10 :1). Ce type de gravure est séparée en trois étapes qui seront alternées jusqu'à atteindre la profondeur désirée. Durant la première étape, un plasma de SF_6 est généré (Fig II.15A). Ce plasma va permettre la gravure du silicium par réactions chimiques. La gravure étant chimique elle est donc isotrope. Afin d'éviter cela, une étape de passivation est réalisée après avoir gravé quelques secondes (Fig II.15B). Pendant la passivation, un plasma composé de C_4F_8 va permettre le dépôt conforme de quelques monocouches de téflon. Le SF_6 ne réagissant pas avec le téflon, le silicium recouvert sera alors protégé. Pour continuer de graver le silicium, il faut par la suite retirer le téflon se trouvant dans le bas des structures. Ainsi, un plasma SF_6 est de nouveau généré mais non pas pour réaliser une gravure chimique mais une gravure physique du téflon (Fig II.15C). Tout comme la pulvérisation cathodique, les ions vont être attirés vers le substrat et arracheront les molécules de téflon. Ce type de gravure physique est anisotrope, ainsi uniquement le téflon se trouvant au fond des structures sera pulvérisé. Par la suite, de nouveaux cycles peuvent être réalisés jusqu'à obtenir la profondeur souhaitée (Fig II.15D) en formant des oscillations à la surface appelée « scalloping ». Grâce à cet enchaînement de cycles de gravure isotrope, passivation et dépassivation, il est possible, au final, d'avoir un profil de gravure global anisotrope.

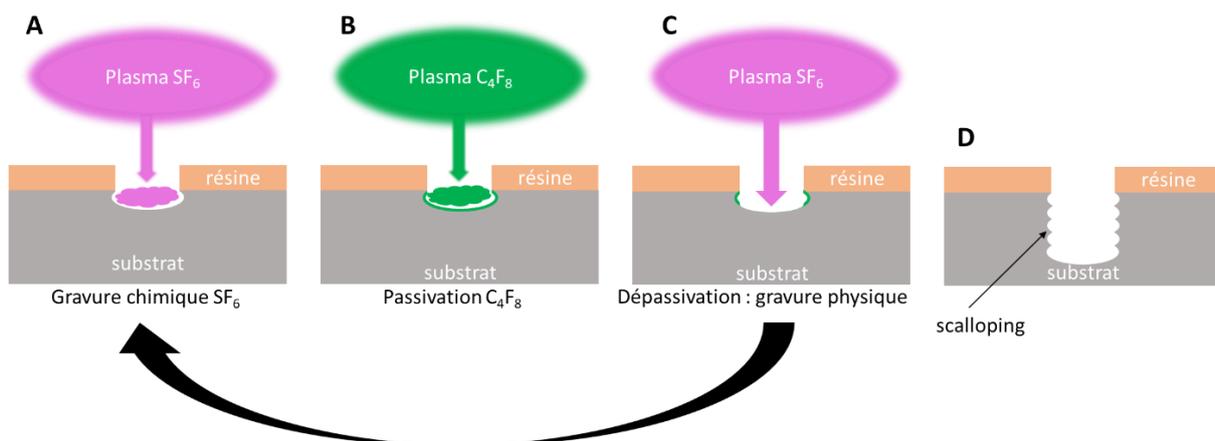


Figure II.15 Principe du procédé Bosch

V Techniques de caractérisations

Plusieurs techniques ont été utilisées durant cette thèse pour caractériser les films minces de nitrure de vanadium. Ainsi, les propriétés structurales, électriques, morphologiques et électrochimiques ont été investiguées dans le cadre de cette thèse.

V.1 Caractérisations morphologiques et structurales

La structure et la morphologie des films minces déposés durant cette thèse va fortement influencer des performances électriques et électrochimiques des films. La première partie de la thèse étant l'étude des performances des films en fonction des paramètres de dépôt, leurs caractérisations nous apparaissent comme étant une étape primordiale à l'obtention de micro-supercondensateurs performants. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées. Le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope à force atomique (AFM) sont utilisés pour contrôler la morphologie et la rugosité de surface. Enfin, l'orientation cristalline des dépôts est déterminée par diffraction des rayons X (DRX).

V.1-1 Microscope électronique à balayage (MEB)

L'utilisation de microscope optique à ces limites. Cela est dû au fait que la gamme des longueurs d'ondes du spectre visible s'étend de 400 à 700 nm et ne permet donc pas de distinguer des détails de taille inférieure à 200 nm. Compte tenu que dans le domaine des sciences des matériaux et de la microélectronique les détails devant être visualisés sont beaucoup plus petits, le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil de choix. Ce microscope n'utilise pas la lumière visible mais des électrons accélérés dans un canon dont la longueur d'onde est plus petite (12.3 pm pour des électrons accélérés à 10 kV). Lors de la collision des électrons et de l'échantillon, des électrons secondaires sont créés. Ces électrons sont amplifiés puis analysés. En réalisant un balayage du faisceau d'électron, il est possible d'obtenir des images dont la résolution est de 20 nm.

Le MEB utilisé durant cette thèse est un Zeiss SUPRA-55VP (Fig II.16). Plusieurs supports permettent de maintenir l'échantillon afin de visualiser sa surface ainsi qu'une vue de coupe d'un échantillon préalablement clivé. Le nitrure de vanadium étant conducteur, une tension de 5 kV et une distance de travail de 3 mm ont été utilisées pour imager les films minces.



Figure II.16 MEB Zeiss SUPRA-55VP

V.1-2 Mesure de la masse volumique

La porosité va influencer sur sa densité et donc la masse volumique d'un matériau. Dans le but de vérifier cela, les échantillons ont été pesés avant et après le dépôt de VN pour mesurer la masse de matériau déposé. Pour cela, une microbalance Mettler Toledo, posée sur une table anti-vibration, permettant de mesurer la masse avec une précision de 100 ng est utilisée (Fig II.17). La surface des échantillons a été mesurée grâce au logiciel ImageJ à partir de photographie des échantillons. Connaissant l'épaisseur des films minces déposé par la visualisation au MEB, nous pouvons retrouver la masse volumique des dépôts.



Figure II.17 Microbalance Mettler Toledo

V.1-3 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique est un outil permettant la visualisation de la topologie de surface d'un échantillon. Il est composé d'une pointe, dont l'apex est nanométrique placée à l'extrémité d'un micro-levier, d'une source laser et d'un détecteur à photodiode. Le laser est dirigé vers l'extrémité du micro-levier et est réfléchi vers le détecteur (Fig II.18A). Lorsque la pointe rencontre un creux ou un obstacle, le micro-levier va descendre (Fig II.18B) ou monter (Fig II.16C) afin de garder la même force d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Suite à ce déplacement, la réflexion du laser va être décalé vers le haut ou le bas. Le détecteur enregistre ce déplacement et ainsi reconstitue une image de la surface de l'échantillon. Il existe un mode « tapping » où le contact entre la pointe et la surface est intermittent dû à une oscillation de la pointe. Ce mode permet une meilleure définition de la topographie de la surface et de réduire l'usure de la pointe. En plus de visualiser la surface, cette technique nous permet de déterminer sa rugosité.

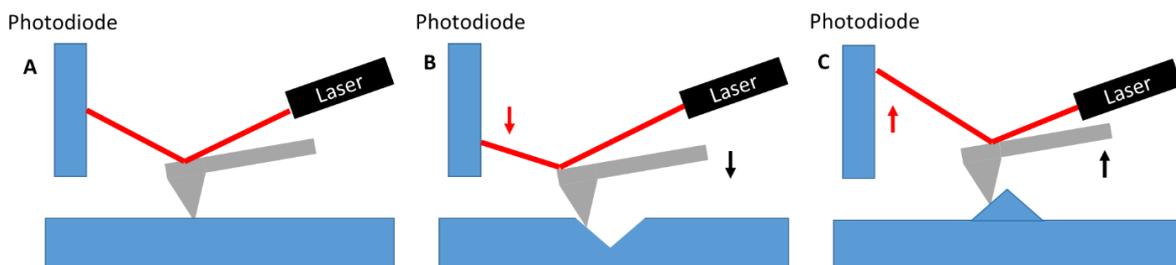


Figure II.18 Illustration du fonctionnement du microscope à force atomique

L'AFM utilisé ici est un AFM Dimension 3100 (Fig II.19A) en mode tapping de fréquence 300 kHz pour une force de contact de 40 N.m⁻¹. Le logiciel utilisé est Gwyddion (Fig II.19B).

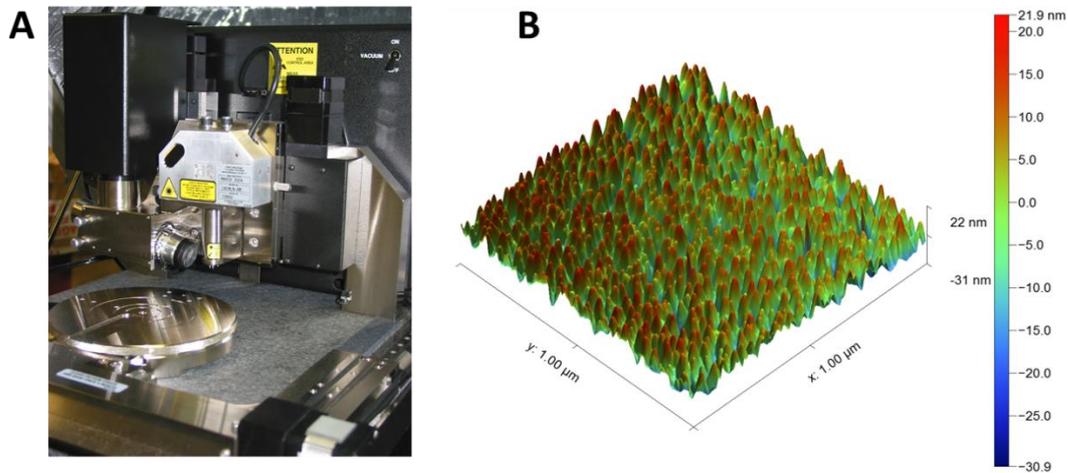


Figure II.19 (A) AFM Dimension 3100 et (B) représentation 3D d'un échantillon de VN via Gwyddion

V.1-4 Diffraction des rayons X (DRX)

Un matériau est composé d'atomes rangés de façon désordonnés, dans ce cas-là on dit qu'il est amorphe ; ou arrangés en structures se répétant de manière périodique. Le matériau est alors cristallin. Il existe quatorze types de structures appelées aussi réseau de Bravais ou mailles cristallines. Chaque maille est composée de plans cristallins définis par leur indice de Miller (hkl). Un plan cristallin appartient à une famille de plans parallèles dont la distance les séparant est appelée distance inter-réticulaire d_{hkl} . Il est très important de connaître la structure cristalline d'un matériau car elle influence différentes propriétés de ce matériau comme la conductivité électrique, les contraintes, les propriétés électrochimiques ...

La structure cristalline d'un matériau peut être déterminée par diffraction des rayons-X. Des rayons-X de longueur d'onde λ sont projetés avec un angle θ sur l'échantillon et sont absorbés par le matériau qui réémet des rayons-X de même longueur d'onde par le phénomène de diffusion de Rayleigh (Fig. II.20A). Dû au fait que la longueur d'onde soit du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés seront constructives ou destructives. Les interférences constructives suivent la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{Equation II.2}$$

Les angles et intensité des rayons diffractés seront mesurés afin de tracer un diffractogramme (Fig II.20B). En comparant le diffractogramme obtenu avec une base de données, il est possible de retrouver la composition du film mince.

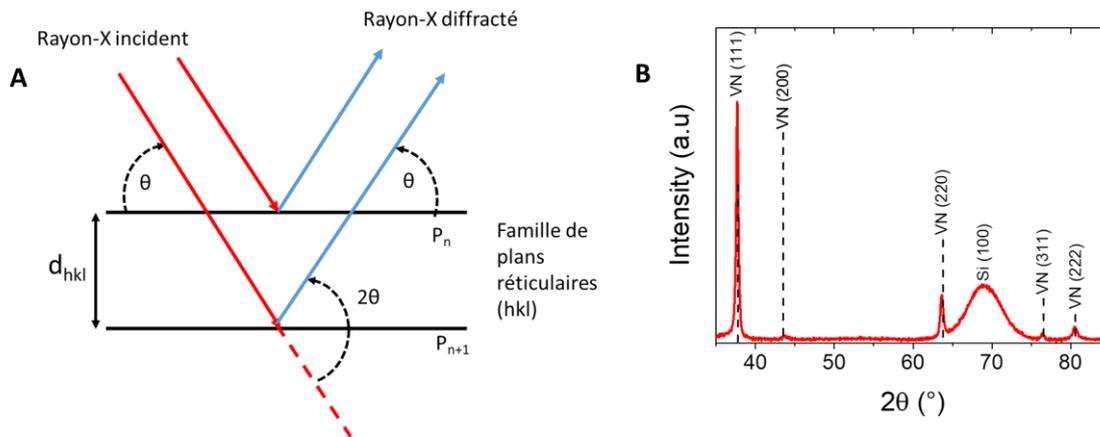


Figure II.20 (A) Principe d'une mesure par DRX et (B) diffractogramme d'un film mince de VN comparé avec des pics issus de la base de données PDF (VN) :00-035-0768

Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation structurale des films minces développés durant cette thèse est un Rigaku Smartlab (Fig II.21) utilisant une source de cuivre $K\alpha$ afin de générer des rayons-X de longueur d'onde $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$. Ces mesures sont réalisées sur le plateau RX de la fédération Chevreul, en collaboration avec Pascal Roussel, directeur de recherche à l'UCCS. Les mesures ont été effectuées en configuration Bragg-Brentano. Cette configuration utilise un faisceau divergent, augmentant ainsi la surface de l'échantillon balayée par le faisceau incident et permettant d'avoir un signal plus intense pour un temps d'acquisition plus court ($\approx 15 \text{ min}$). L'échantillon est décalé de 2° par rapport au faisceau incident afin de réduire l'intensité du pic de silicium (100) pour ne pas endommager les détecteurs. Afin de mieux définir des pics, les ordres n supérieurs à 1 ne sont pas pris en compte.



Figure II.21 Diffractomètre Rigaku Smartlab Utilisé durant cette thèse

V.1-5 Figure de pole

Lorsque le diffractogramme nous montre plusieurs pics de diffractions, la couche mince analysée peut être considérée comme polycristalline. Le fait que le diffractogramme d'un film mince déposé sur un

substrat quelconque mesuré hors du plan (out of plane analysis) ne présente qu'un seul pic de diffraction ne veut pas toujours dire que le matériau est monocristallin mais que seule une famille de plans est présente dans la couche mince pendant l'analyse hors du plan. Afin de vérifier si la couche mince est vraiment monocristalline (épitaxiée), une figure de pole doit être faite pour analyser la structure dans le plan (in plane analysis). Le principe est le même que pour une analyse DRX « classique » (hors du plan) mais cette fois, la source de rayon-X et le détecteur ne sont plus placés suivant la normale de l'échantillon mais suivant l'angle d'un pic de diffraction de la famille présente à la surface de l'échantillon. Si aucun pic ou anneau n'est détecté dans la figure de pole, le film mince présente une texture aléatoire (Fig II.22A). Si nous observons un anneau de diffraction sur la figure de pole, la couche mince est considérée comme présentant une structure en texture de fibre (Fig II.22B). La présence de points bien définis dans la figure de pole nous indique que la couche mince est épitaxiée sur le substrat (Fig II.22C) : le film mince est considéré comme monocristallin.

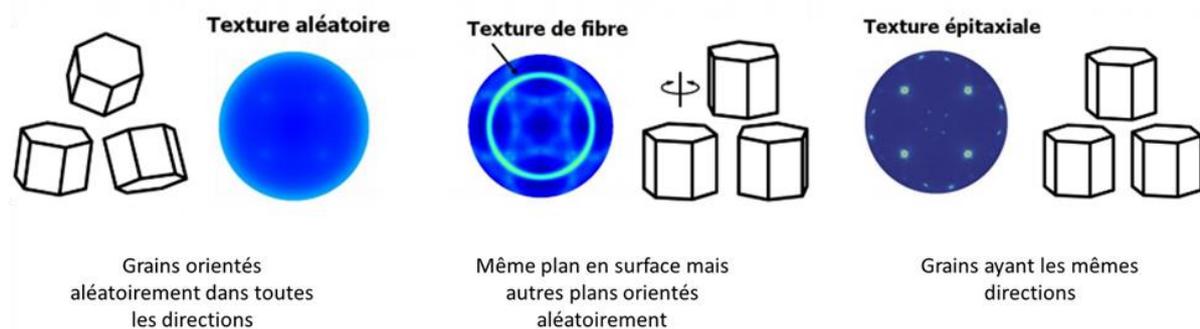


Figure II.22 Différents arrangements de structures cristallines : (A) polycristallin, (B) polycristallin en texture de fibre et (C) monocristallin¹⁵¹

VI.2 Mesures électriques par courant de Foucault

La conductivité des matériaux utilisés dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie est une caractéristique importante qui va jouer sur la résistance série équivalente (ESR), ce paramètre étant primordiale pour l'obtention de micro-supercondensateurs présentant des densités de puissance importantes. Plus cette résistance sera faible, plus le micro-dispositif fournira de la puissance. Ce paramètre n'est pas toujours mesurable selon les matériaux sélectionnés et leurs applications.

Les échantillons préparés devant être caractérisés de plusieurs façons, des techniques non destructives sont recherchées. Ainsi, la conductivité des films minces a été mesurée par courant de Foucault car en plus d'être non destructive, cette technique ne requière pas de préparation de l'échantillon, contrairement à la mesure par effet Hall où la préparation de trèfles de Hall par gravure du matériau ou lift-off est nécessaire.

L'utilisation de courant de Foucault pour mesurer la conductivité électronique d'un matériau a été publiée¹⁵² pour la première fois en 1959. Une bobine alimentée par un courant alternatif crée un champ magnétique variable (Fig II.23A). Lorsqu'un matériau conducteur est soumis à une variation de champ magnétique, un courant, appelé courant de Foucault est créé dans le matériau. Ce courant va alors créer un autre champ magnétique en opposition au champ magnétique externe. Une seconde

bobine va alors mesurer la variation en amplitude et phase du champ magnétique, ce qui permettra de déterminer la résistivité du matériau.

Pour effectuer nos mesures, un équipement WT-2000PVN de SEMILAB (Fig II.23B) permettant de faire une cartographie de la résistivité de l'échantillon a été utilisé. Le courant de Foucault va dépendre de la distance entre la bobine, gardée constante, de l'épaisseur des films minces et de leur conductivité. Un film trop mince et peu conducteur ne va pas générer un courant de Foucault suffisamment grand pour influencer le champ magnétique et la résistivité ne pourra pas être mesurée.

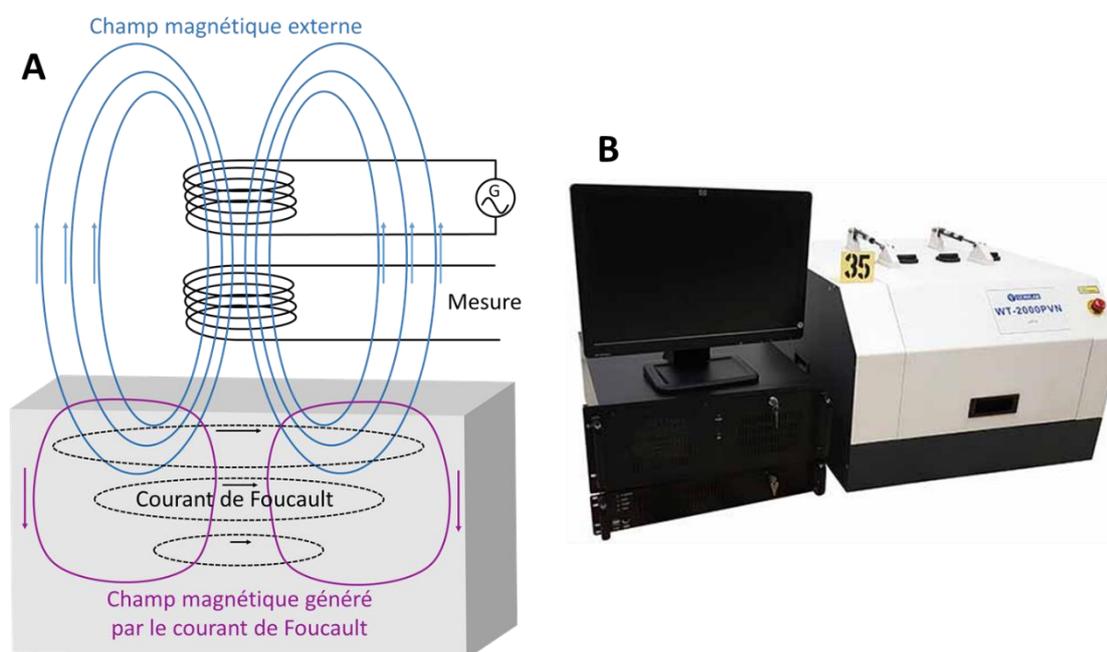


Figure II.23 (A) Schéma de principe de la mesure de la résistivité d'un matériau par courant de Foucault et (B) Semilab WT-2000PVN

VI.3 Mesures électrochimiques

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation électrochimique d'un matériau. Durant cette thèse la voltamétrie cyclique, la spectrométrie d'impédance complexe ainsi que des cyclages galvanostatiques ont été effectués afin de déterminer la capacité, l'efficacité coulombique, la capacité de rétention ainsi que le circuit équivalent d'un film mince ou d'un micro-dispositif.

Afin d'effectuer ces mesures, un montage trois électrodes est nécessaire. En plus de l'électrode de travail composée du matériau à caractériser, une électrode de référence et une contre électrode complètent le montage. L'électrode de référence est une électrode dont le potentiel ne varie pas durant la mesure. Il existe plusieurs types de référence en fonction de l'électrolyte utilisé. La contre électrode permet de mesurer le courant issu des cycles de charge et de décharge et de le contrôler. Dans la majorité des montages à trois électrodes, la contre électrode est composée d'un fil de platine.

Le potentiostat utilisé est un Biologic-VMP3 et le logiciel d'analyse est EC-lab. La référence utilisée dépend de l'électrolyte. Lors de mesure en électrolyte aqueux basique, nous utilisons une référence Hg/HgO ; en électrolyte aqueux neutre ou acide, une référence Ag/AgCl est utilisée et pour des

mesures avec des liquides ioniques, une quasi-référence composée d'un fil d'argent est utilisée. Un fil de platine a servi de contre électrode quel que soit l'électrolyte employé.

VI.3-1 Voltamétrie Cyclique (CV)

La voltamétrie cyclique mesure la réponse en courant d'une électrode composée du matériau étudié, appelée électrode de travail, à une variation linéaire du potentiel entre deux bornes ou fenêtre de potentiel (Fig II.24A).

Cette technique permet de visualiser les potentiels où des réactions d'oxydo-réduction apparaissent, permettant ainsi de limiter les bornes de potentiel où seulement des réactions d'oxydo-réduction réversibles interviennent afin d'augmenter le nombre de charges/décharges que le matériau peut subir.

En traçant l'évolution du courant en fonction du temps, il est possible de déterminer la quantité de charge (Q) stockée calculant l'aire sous la courbe (Fig II.24B). Connaissant Q et la fenêtre de potentiel (ΔV), la capacité peut être calculée grâce à l'équation I.1.

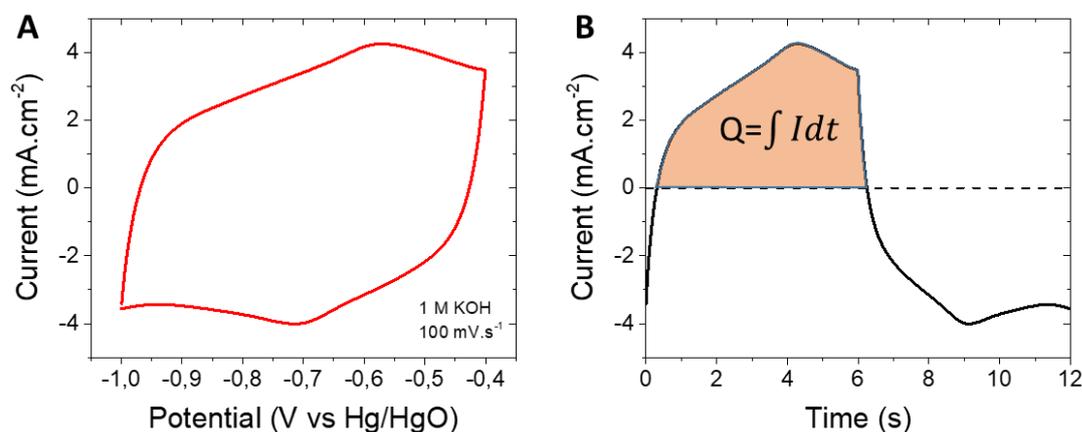


Figure II.24 Exemple de voltamétrie cyclique (A) et la réponse en courant en fonction du temps (B)

En calculant la quantité de charge stockée lors de la charge et délivrée durant la décharge, nous pouvons calculer l'efficacité coulombique (C_E) du matériau (équation II.3). Cette efficacité représente la capacité qu'a le matériau à revenir à son état initial lors des réactions d'oxydation puis de réduction. Pour une application en supercondensateur pseudocapacitif, l'efficacité coulombique doit être proche de 100%

$$C_E = 100 \cdot \frac{Q_{décharge}}{Q_{charge}} \text{ (en \%)} \quad \text{Equation II.3}$$

En effectuant un grand nombre de cycles, la perte de capacité en fonction du nombre de cycles, appelée capacité de rétention (C_R) peut être calculée suivant l'équation II.4 :

$$C_R = 100 \cdot \frac{Q_{cycle 1}}{Q_{cycle x}} \quad \text{Equation II.4}$$

Afin de réaliser cette mesure, une cellule appelée « flat cell » a été utilisée (Fig II.25). Cette cellule a été fabriquée à l'IEMN et usinée dans un morceau de téflon ne réagissant pas avec les électrolytes. La partie supérieure de la cellule comporte un réservoir dans lequel l'électrolyte est en contact avec l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode. Un joint torique permet de délimiter la surface de test à 0.407 cm² tout en assurant l'étanchéité.

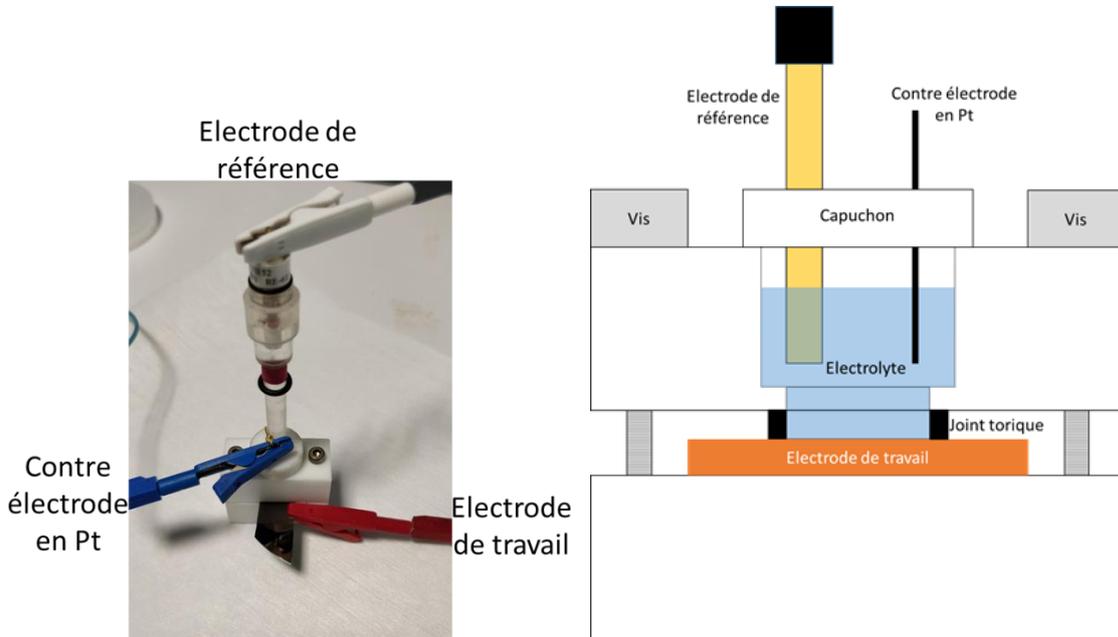


Figure II.25 Flat cell utilisée pour la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance complexe

VI.3-2 Spectroscopie d'impédance électrochimique en potentiel (PEIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique en potentiel, ou PEIS (Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy) consiste à appliquer une tension sinusoïdale de faible amplitude E_s (quelques millivolts) et de fréquence f variable (comprise entre 10 mHz à 100 kHz) autour d'une tension stationnaire E_0 aux bornes du dispositif :

$$E_{we} = E_0 + E_s \sin(\omega t) \quad \text{Equation II.5}$$

Pour chaque fréquence, la réponse en courant est mesurée. L'amplitude du courant I_s varie de manière sinusoïdale autour d'une amplitude fixe I_0 et possède un déphasage φ :

$$I_{we} = I_0 + I_s \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Equation II.6}$$

L'impédance électrochimique Z peut donc être exprimée en fonction de l'amplitude imposée sur la réponse en courant :

$$Z = \frac{E_0 + E_s \sin(\omega t)}{I_0 + I_s \sin(\omega t + \varphi)} \quad \text{Equation II.7}$$

Sous la forme complexe, l'impédance peut être séparée en partie réelle Z' et partie imaginaire Z'' :

$$Z(\omega) = \frac{E_{we}(\omega)}{I_{we}(\omega)} = Z_0 \cdot e^{-j\varphi} = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad \text{Equation II.8}$$

En représentant l'opposée de la partie imaginaire ($-Z''$) en fonction de la partie réelle (Z') pour plusieurs fréquences, il est possible de tracer le spectre d'impédance du système sur un diagramme de Nyquist. Suivant la forme de la courbe obtenue, le circuit équivalent du système peut être déterminé (Fig II.26).

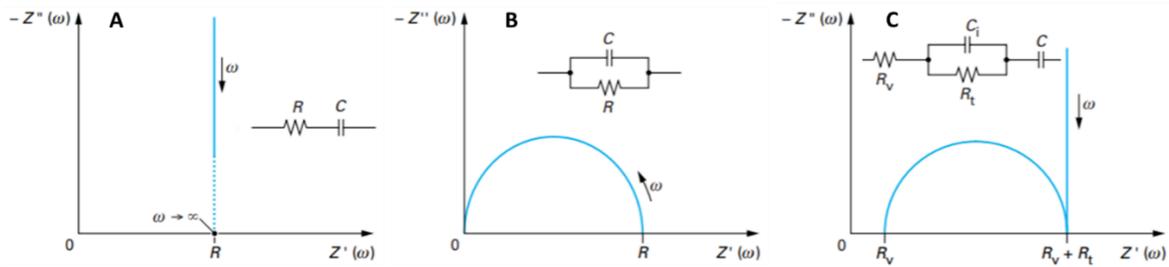


Figure II.26 EIS de différent circuit équivalent : (A) un circuit RC en série, (B) un circuit RC en parallèle et (C) la somme des deux circuit précédent⁴¹

Il existe une variante de cette méthode appelée GEIS (Galvano Electrochemical Impedance Spectroscopy) non plus commandé en potentiel mais en courant permettant d'obtenir les mêmes résultats. S'intéressant aux changements des films minces ou dispositifs à différents potentiels, la PEIS est la technique choisie. Pour la caractérisation de films minces, une contre électrode en platine et une référence sont utilisées.

VI.3-3 Cyclage galvanostatique (GCPL)

La GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) est une technique permettant la charge et décharge du dispositif par l'application d'un courant constant positif et négatif sur l'électrode de travail (Fig II.27). Lors de l'application d'un courant positif, le dispositif va se charger jusqu'à une tension U_c . Une fois cette tension atteinte, le courant est inversé afin de décharger le dispositif jusqu'à une tension U_d . Les tensions U_c et U_d correspondent aux bornes de la fenêtre de potentiel déterminées par voltamétrie cyclique.

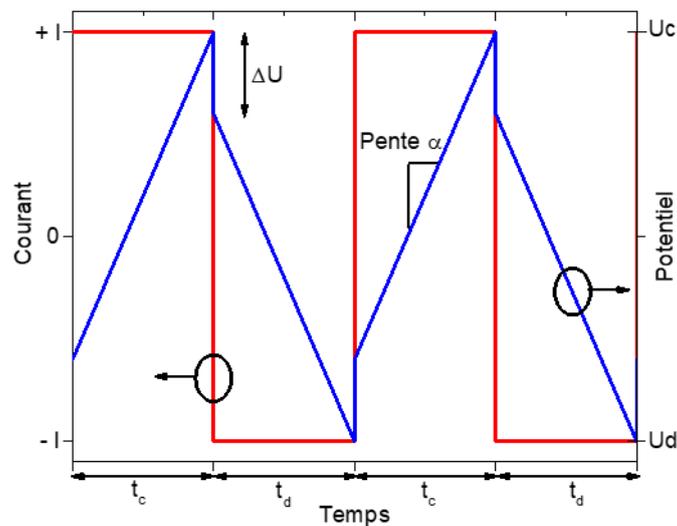


Figure II.27 Illustration d'une courbe obtenue par cyclage galvanostatiques

CHAPITRE 2 : OBJECTIFS DE LA THESE, MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce procédé peut être répété un grand nombre de fois afin de contrôler la tenue en cyclage du dispositif. La relation suivante est utilisée afin de déterminer la capacité de charge en fonction de t_c ou de décharge t_d en fonction de t_d , de la pente α et de la surface S :

$$C = \frac{I}{\alpha \cdot S} = |I| \frac{t_c \text{ ou } t_d}{(U_c - U_d) \cdot S} \quad \text{Equation II.9}$$

Connaissant la capacité surfacique (C), le potentiel maximal appliqué au dispositif ($V=U_c-U_d$) et le temps de décharge (t_d), il est alors possible de déterminer la densité d'énergie grâce à l'équation I.3 et la densité de puissance suivant :

$$P = \frac{E}{t_d} \quad (\text{en } W \cdot \text{cm}^{-2}) \quad \text{Equation II.10}$$

Lors de l'inversion du courant, nous pouvons remarquer une chute de potentiel ΔU . Cette chute de potentiel est dû à la résistance du dispositif et permet donc de calculer l'ESR (en $\Omega \cdot \text{m}$) en fonction de la chute de potentiel entre l'électrode de travail et de référence suivant :

$$ESR = \frac{\Delta U}{2 \cdot |I|} \cdot S \quad \text{Equation II.11}$$

Cette technique a été utilisée pour la caractérisation de dispositifs composé de deux électrodes de travail et d'une électrode de référence Hg/HgO.

CHAPITRE 3 : LE NITRURE DE VANADIUM PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON

Ce chapitre présente l'étude du dépôt de nitrure de vanadium (VN) par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive en fonction des différents paramètres de dépôt. Nous allons démontrer que le VN peut être utilisé comme une couche mince bi-fonctionnelle. En effet, les films minces ont été caractérisés comme électrodes et collecteurs de courant de micro-supercondensateurs suivant les méthodes décrites dans le chapitre 2. Ainsi l'évolution de la morphologie, de la structure cristalline, de la résistivité et des propriétés électrochimiques de ces films sera présentée.

Il existe de nombreuses publications reportant l'utilisation de la pulvérisation cathodique comme méthode de dépôt de VN^{86,118,123,125,126,153-156} mais aucune étude ne montre l'influence des différents paramètres de dépôt sur la morphologie du film déposé. Il est connu que les propriétés (électriques, morphologiques, structurales, ...), des films minces déposés par pulvérisation cathodique sont fortement dépendants des paramètres de dépôt. Nous allons démontrer ici que les propriétés électrochimiques du VN sont aussi modifiées selon les conditions de dépôt sélectionnées. Comme expliqué dans le chapitre deux, la pulvérisation cathodique réactive du nitrure de vanadium a été étudiée durant cette thèse. Les dépôts réalisés par pulvérisation cathodique dépendent de nombreux paramètres :

- Le temps de dépôt
- La température
- La pression
- La type de générateur ainsi que la puissance
- Les gaz utilisés durant le dépôt et leurs flux
- La distance cible/substrat

Parmi ces paramètres, la pression, la température et le temps de dépôt ont un rôle crucial sur les propriétés des dépôts. Des études ont donc été effectués sur ces différents paramètres, études que nous nous proposons de vous détailler dans ce chapitre. Dès lors que ces couches minces ont été optimisées, elles seront mises à profit pour réaliser des micro-supercondensateurs. Pour mener à bien ces études, plusieurs paramètres de dépôt ont été fixés : la puissance, flux de gaz et distance cible/substrat ont été définis.

I Etudes préliminaires

I.1 Paramètres de dépôt fixes

1.1-1 Puissance

Le nitrure de vanadium possède théoriquement, une conductivité électrique de $12\ 500\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ce qui en fait un matériau conducteur. Un générateur DC a été utilisé pour le dépôt de nitrure de vanadium car la cible utilisée est composée de vanadium métallique, donc conducteur, et ne nécessite pas l'utilisation d'un générateur RF. La puissance va permettre de générer des ions plus ou moins énergétiques. Plus les ions incidents auront d'énergie, plus ils pourront expulser d'atomes lors de la collision avec la cible, augmentant de ce fait la vitesse de dépôt. Cependant, il existe un phénomène appelé « resputtering », pouvant être traduit par « repulvérisation », limitant l'augmentation de la puissance du générateur. Les atomes éjectés de la cible récupèrent une partie de l'énergie de l'ion incident, et si cette énergie est trop grande, les atomes arracheront des atomes déjà déposés sur le substrat. Au regard des études déjà effectuées sur le bâti utilisé durant cette thèse (DP 650 Alliance Concept), une puissance de **150 Watt** a été fixée pour le dépôt de nitrure de vanadium, soit une densité de puissance de $2\ \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

1.1-2 Distance cible/substrat

Lors de la pulvérisation, les atomes pulvérisés de la cible subissent des collisions avec les atomes des gaz utilisés. Ces collisions ont pour conséquence de faire perdre aux atomes pulvérisés une partie de leur énergie cinétique. La distance entre deux collisions s'appelle le libre parcours moyen (Lpm) et peut être calculée suivant l'équation :

$$Lpm^{-1} = 8,43 \cdot 10^{14} \cdot Pr \frac{(d_{ar} + d_m)^2}{4} \cdot \sqrt{1 + \frac{M_m}{M_{ar}}} \quad \text{Equation III.1}$$

Où : Pr est la pression en Pa

d_{ar} et M_{ar} respectivement le diamètre en cm et la masse d'un atome d'argon

d_m et M_m respectivement le diamètre en cm et la masse d'un atome du matériau

Si le Lpm est inférieur à la distance cible/substrat, les atomes pulvérisés subissent peu voire pas de collisions. Dans cette configuration, la pulvérisation est en régime balistique, ou les atomes atteignent le substrat en gardant leur énergie cinétique et leur direction. Les dépôts réalisés sont alors denses.

Dans le cas où le Lpm est supérieur à la distance cible/substrat, les atomes subissent plusieurs collisions et perdent une grande partie de leur énergie et devient comparable à l'énergie thermique des atomes du gaz, de l'ordre de 0.04 eV et changent de direction. Dans ce mode, appelé régime diffusif, les dépôts deviennent poreux et homogènes.

Voulant déposer des films possédant une porosité importante afin d'augmenter la capacité surfacique, le régime diffusif est préférable. Le plasma étant essentiellement composé d'atome d'argon, les atomes d'azotes ne seront pas pris en compte lors du calcul. Les diamètre et masse des atomes d'argon et de vanadium sont répertoriés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Diamètre et masse des atomes d'argon et vanadium

Atome	Diamètre de l'atome (Å)	Masse de l'atome (kg.mol ⁻¹)
Argon	3.84	39.948
Vanadium	2.7	50.942

La figure III.1 représente le Lpm des atomes de vanadium en fonction de la pression du bâti. Nous verrons dans la suite de cette étude que la pression de dépôt reste stable entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-2}$ mbar soit 0.5 à 1.5 Pa. Le Lpm des atomes est donc compris entre 0.5 et 1.5 cm. **La cible étant placée à une distance de 6 cm du substrat** dans le bâti, nous sommes donc en régime diffusif. La distance cible/substrat du bâti n'étant pas réglable via le logiciel de pilotage du bâti, pour changer cette distance, l'ouverture du bâti est nécessaire afin d'agir de façon mécanique. Notre but étant la fabrication de couches minces poreuses, la distance n'a pas été modifiée durant cette étude.

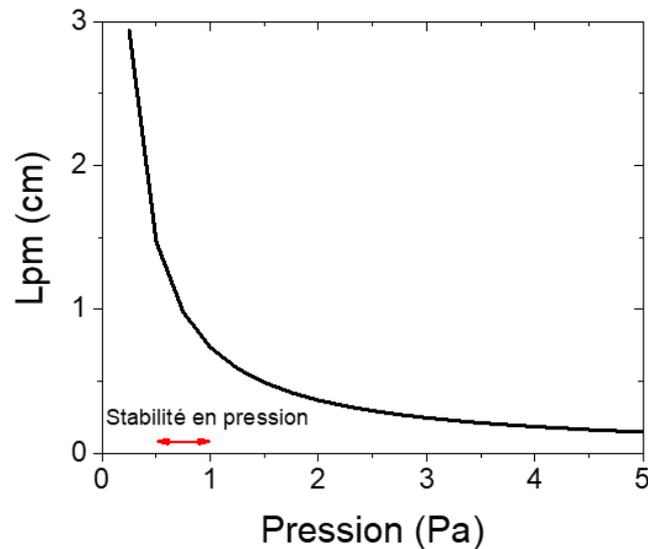


Figure III.1 Distance de libre parcours moyen des atomes de vanadium en fonction de la pression du bâti

1.1-3 Flux de gaz

Afin de réaliser des films minces à partir d'une cible métallique de vanadium, un dépôt réactif est nécessaire en injectant de l'azote durant la pulvérisation. Les flux de gaz permettent de réguler la pression lors de la pulvérisation. Afin de rester dans de bonnes conditions de dépôt et dans le but d'obtenir des films avec une bonne tenue mécanique sur le substrat, la teneur en N_2 lors du dépôt est, dans la littérature, inférieure à 20 % de la somme des flux de gaz dans le bâti (N_2 et Ar)^{123,126} : après une petite étude préliminaire, nous fixons donc **les flux de gaz à 50 sccm pour l'argon et 10 sccm pour l'azote.**

1.2 Préparation des substrats

Dans le but d'effectuer plusieurs types de caractérisation, plusieurs substrats ou morceaux de substrats sont placés dans le bâti lors des dépôts.

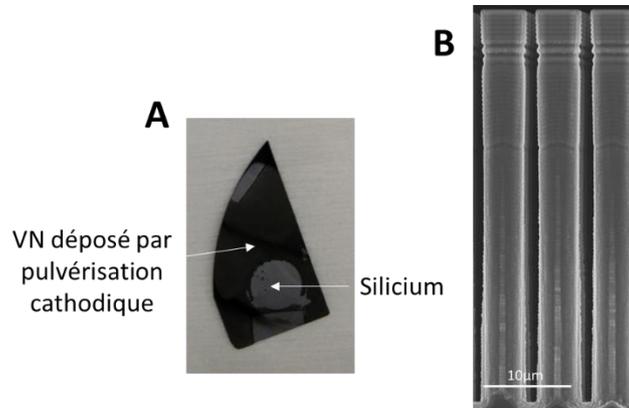
Afin de mesurer la conductivité du film de VN, un substrat en silicium orienté (100) présentant une résistivité de 10 k Ω (SiHR) est utilisé. Ainsi, durant la mesure de la résistivité, le wafer de silicium n'influencera pas les mesures. Ce type de substrat est utilisé pour la caractérisation électronique et morphologique. Le substrat est pesé avant le dépôt puis après pour déterminer la masse de VN déposé.

L'électrolyte utilisé pour la caractérisation électrochimique est une solution d'hydroxyde de potassium (KOH). Or, cette solution est aussi utilisée pour la gravure de silicium (cf chapitre 2, gravure humide). Comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre, les films minces de VN déposés sont poreux et permettent au KOH de pénétrer jusqu'au substrat. Si le substrat n'est pas protégé, il sera gravé, ce qui aura pour conséquence de retirer le film de VN présent au-dessus comme le montre la figure III.2A. Afin d'éviter cela, une couche de protection de nitrure de silicium Si_3N_4 (que nous appellerons Si_3N_4 dans le cadre de cette thèse) de 300 nm est déposée par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Le Si_3N_4 ne se gravant pas au KOH et étant déposé à haute température, le film mince est dense, sans risque de diffusion dans le film de VN. Un test réalisé sur des micropiliers de silicium

CHAPITRE 3 : LE NITRURE DE VANADIUM PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON

montre que cette méthode permet le dépôt de Si_3N_4 aussi bien sur un substrat plan que sur des structures à haut rapport d'aspect (Fig III.2B).

Ce type de substrat est utilisé pour la caractérisation électrochimique et morphologique.



Le dépôt de couches minces étant dépendant de la nature du substrat, il est important de quantifier l'influence que pourrait avoir le Si_3N_4 sur nos dépôts de VN quant à l'orientation préférentielle que pourrait avoir nos films minces. Afin de voir si la couche de Si_3N_4 influence la manière dont va se déposer le film mince, du VN est déposé sur un morceau de SiHR et sur un échantillon de silicium préalablement recouvert d'une couche de Si_3N_4 (300 nm). Ces deux dépôts ont été caractérisés par DRX (Fig III.3A) et visualisés par MEB (Fig III.3B). D'après les résultats obtenus, nous concluons que la couche de Si_3N_4 n'influence pas la croissance du VN ; cette couche additionnelle se limitant à un rôle de protection chimique du wafer de silicium.

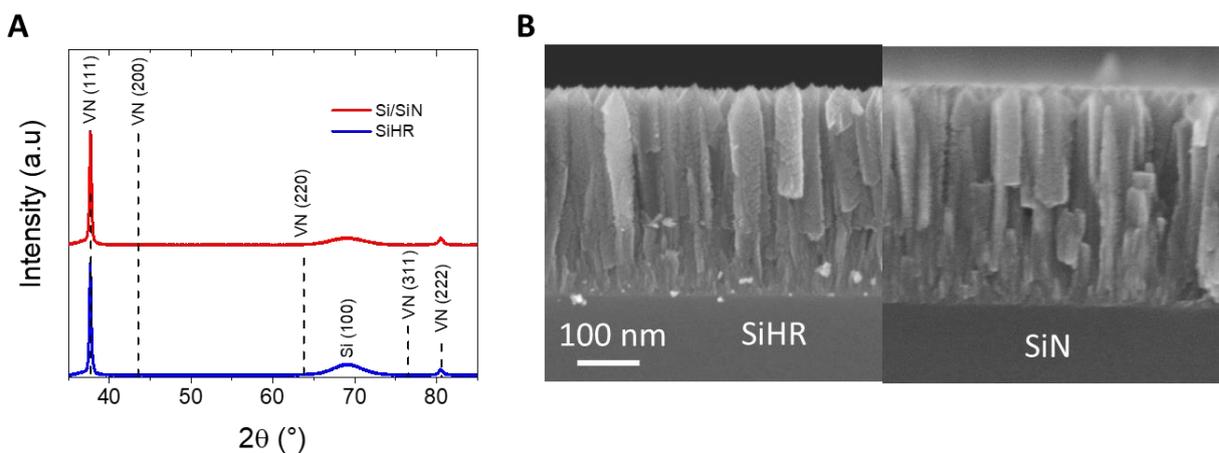


Figure III.3 (A) Diffractogramme (PDF (VN) : 00-035-0768) et (B) images MEB d'un film mince de VN sur substrat SiHR et Si_3N_4

I.3 Limite des bornes de potentiel électrochimiques

Un des critères d'utilisation d'un matériau en tant qu'électrode de supercondensateur est qu'il doit avoir une longue durée de vie (nombre de cycles > 100 000). Il doit aussi présenter une bonne capacité de rétention (> 80 %) ^{157,158}. Il existe plusieurs publications concernant l'utilisation de nitrure de vanadium comme électrode de supercondensateur pseudocapacitif ^{117,120,124,130,131,159,160}. Parmi toutes ces études, les travaux des équipes de T. Brousse et de D. Bélanger ont retenu notre attention. Ils se sont concentrés sur l'optimisation de la fenêtre de potentiel dans laquelle le VN présente une bonne capacité surfacique tout en maximisant la durée de vie ¹¹⁸. Lors de cette étude, il a été démontré une évolution irréversible de l'hydrogène lorsque que le potentiel est inférieur à -1 V vs Hg/HgO. Pour la borne positive, des expérimentations menées par spectroscopie d'impédance complexe (PEIS) ont démontré que les potentiels supérieurs à -0.2 V vs Hg/HgO écartaient le dispositif d'un comportement capacitif. Afin d'être plus précis dans le choix de la borne positive, de longs cyclages ont été effectués avec une limite à -1 V vs Hg/HgO pour la borne négative et -0.3 ; -0.4 ou -0.5 V vs Hg/HgO en borne positive (Fig III.4). La figure III.4 montre qu'utiliser les bornes [-1 ; -0.4] V vs Hg/HgO permet d'obtenir la meilleure capacité et permet le cyclage sur de longues périodes avec une perte de capacité inférieure aux autres bornes.

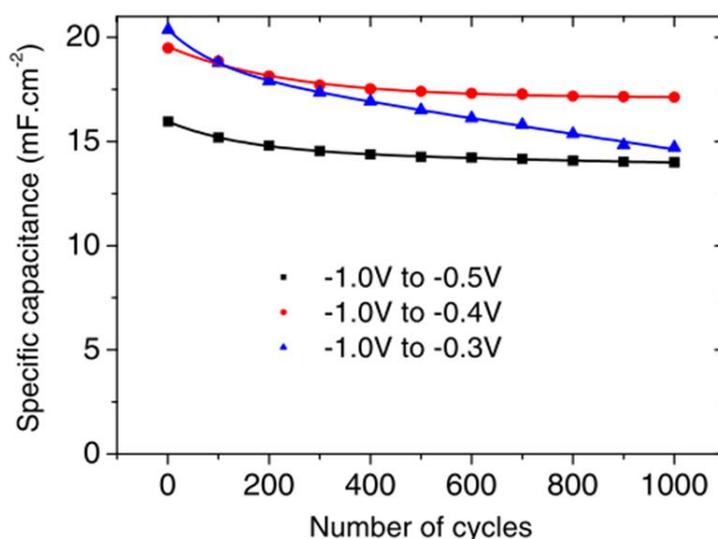


Figure III.4 Capacité en fonction du nombre de cycle et de différentes borne positives du VN¹¹⁸

Suivant cette étude, la comparaison entre la fenêtre de potentiel maximum qui est compris entre [-1.2 ; 0] V vs Hg/HgO et la fenêtre de potentiel limité à [-1 ; -0.4] V vs Hg/HgO a été faite sur les films minces déposés lors de cette thèse (Fig III.5). Les résultats sont en accord avec les résultats de Morel et al ¹¹⁸ et la fenêtre de potentiel de [-1 ; -0,4] V vs Hg/HgO sera utilisée pour la caractérisation électrochimique des films minces de VN.

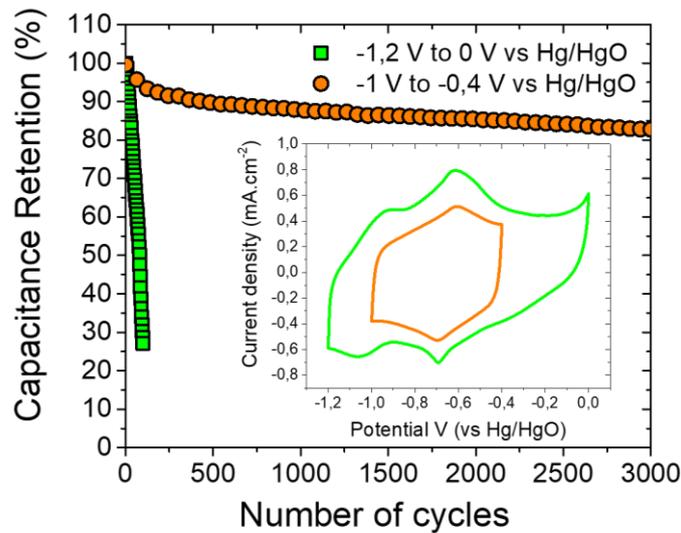


Figure III.5 Capacité de rétention et CV en fonction de la fenêtre de potentiel utilisée¹¹⁶

II Etude des performances des films minces en fonction de la température de dépôt

La température à laquelle nous maintenons le porte substrat pendant le dépôt permet l'apport d'énergie supplémentaire aux atomes, ce qui leur permet de se diffuser à la surface du substrat et de densifier le dépôt. Nous rappelons ici que nous cherchons à obtenir une couche poreuse. LA température influe aussi sur la structure cristalline du matériau déposé par pulvérisation et donc les propriétés électriques.

Dans cette étude, nous allons étudier l'évolution des film minces en fonction de la température du bâti. Pour cela, tous les paramètres autres que la température ont été fixés et les valeurs sont résumées dans le tableau III.2. Tous les dépôts ont **une épaisseur de 340 nm** pour un temps de dépôt de 30 min. Les températures étudiées vont de 20 °C à 550 °C. D'après de diagramme de Thornton¹³⁸⁻¹⁴⁰, et comparé à la température de fusion de VN (2050 °C), les dépôts réalisés se situent en zone 1 ou T.

Tableau III.2 Paramètres fixes pour l'étude des dépôts en fonction de la température

<i>Distance cible/substrat</i>	<i>Puissance DC</i>	<i>Flux d'argon</i>	<i>Flux d'azote</i>	<i>Pression</i>	<i>Temps de dépôt</i>
<i>6 cm</i>	<i>150 W</i>	<i>50 sccm</i>	<i>10 sccm</i>	<i>$5 \cdot 10^{-3}$ mbar</i>	<i>30 min</i>

II.1 Caractérisations morphologiques

Dans un premier temps, les échantillons ont été pesés afin de déterminer la masse de VN déposé. Par la suite, un morceau du substrat a été clivé afin de mesurer l'épaisseur des couches et de visualiser la morphologie par imagerie au MEB. Les vues en coupe en fonction de la température sont regroupées dans la figure III.6A. Nous pouvons voir que les dépôts sont composés de colonnes

séparées par du vide, correspondant à de la porosité intercolonnaire. Pour des températures supérieures à 300 °C, nous voyons l'apparition de structures pyramidales à la surface des films. Cela est dû à la transition de la zone 1 vers la zone T sur le diagramme de Thornton. En agrandissant les colonnes, la porosité intracolonnaire peut être visualisée (Fig III.6B).

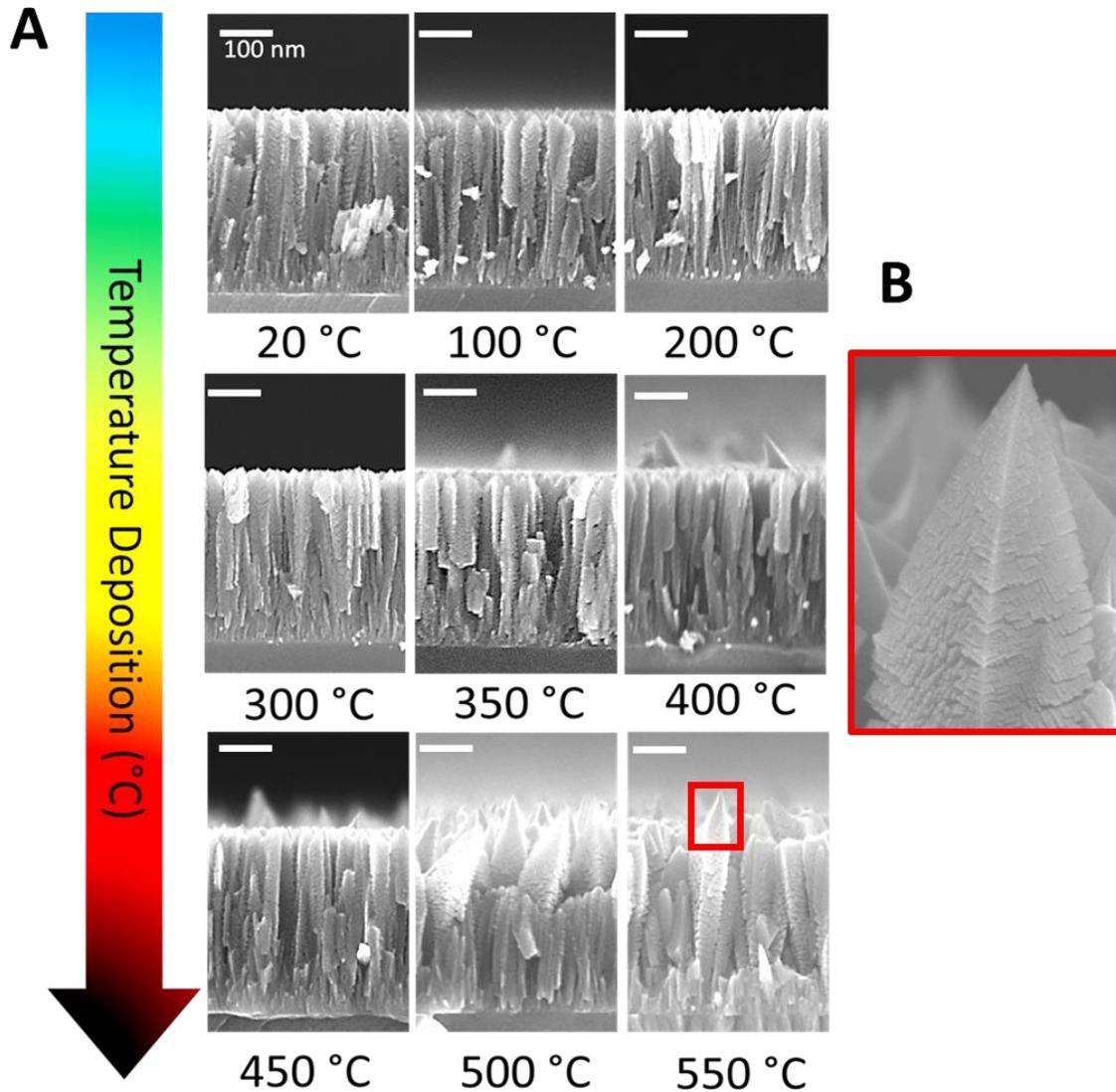


Figure III.6 (A) Images MEB des dépôts effectués durant l'étude en température et (B) zoom sur une colonne pour visualiser la porosité intracolonnaire.

Les images MEB montrent une évolution de la surface des films minces ; l'augmentation de la température de dépôt générant la formation de pyramide en surface. Afin de vérifier cela, une mesure de la rugosité de surface par AFM a été faite. La figure III.7 présente l'évolution de cette rugosité. D'après les résultats obtenus, la rugosité des dépôts réalisés à des températures inférieures à 500 °C est assez faible (< 8 nm). La rugosité augmente de façon brutale pour une température de 500 °C puis diminue pour 550 °C. Cela peut être dû à une transition de la zone 1 vers la zone T du diagramme de Thornton ou bien à un changement de structure cristalline des dépôts.

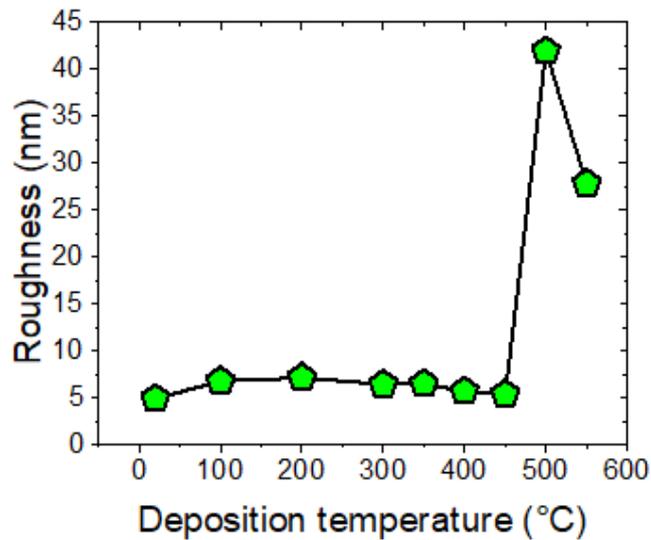


Figure III.7 Evolution de la rugosité de surface des films en fonction de la température de dépôt

Connaissant l'épaisseur (MEB), la masse (pesée) et la surface (ImageJ) d'un échantillon, il est possible de retrouver la masse volumique du matériau déposé. La figure III.8 présente l'évolution de la densité du VN en fonction de la température. Cette mesure nous permet de remonter à la masse volumique expérimentale connaissant la masse volumique théorique (6.13 g.cm^{-3}). Cette information importante permettra par la suite de retrouver les capacités de nos couches minces par unité de masse (F.g^{-1}) afin de comparer nos résultats aux capacités mesurées par Choi et al^{117,161}. Même si cette capacité gravimétrique n'a pas d'intérêt pour les micro-dispositifs où les performances surfaciques sont prépondérantes, elle nous permet de positionner vis-à-vis des mesures rapportées dans la littérature. Cette figure nous permet de conclure que l'augmentation de la température de dépôt engendre une densification des films minces par réduction de la porosité intercolonnaire.

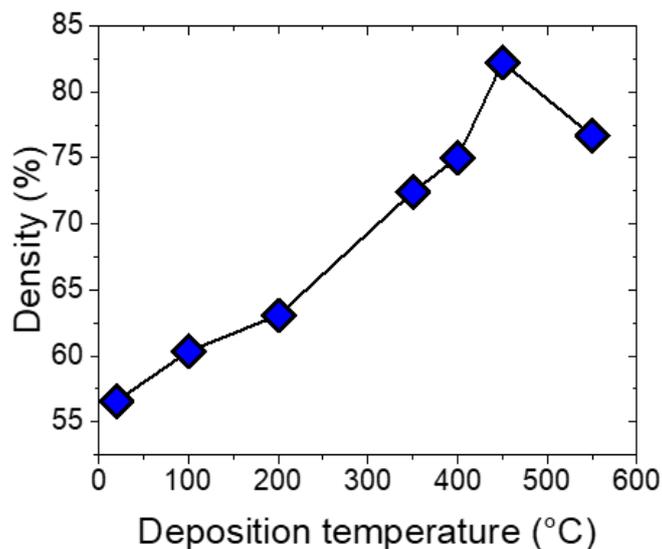


Figure III.8 Rapport de la masse volumique du film déposé sur la masse volumique théorique (6.13 g.cm^{-3}) de VN en fonction de la température de dépôt

Sur le plan purement morphologique, cette étude est en totale adéquation avec les travaux de Thornton. L'augmentation de la température de dépôt a pour effet de diminuer l'espace intercolonnaire, donc de densifier le dépôt comme illustré par la figure III.9.

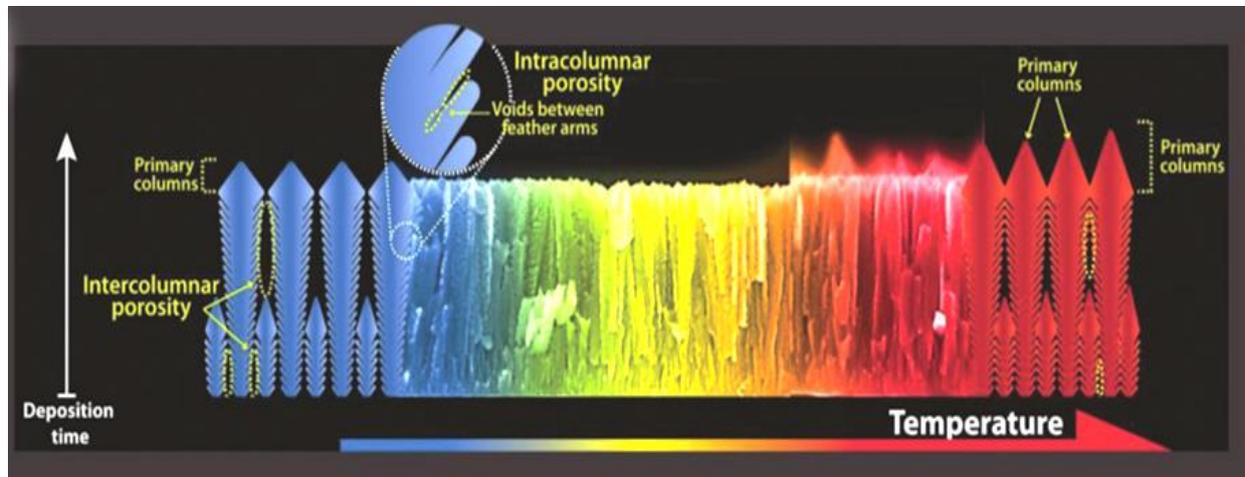


Figure III.9 Illustration de l'effet de la température lors de dépôt de VN par pulvérisation cathodique¹¹⁶

II.2 Caractérisations structurales

L'étude structurale a été faite par DRX pour des angles 2θ compris entre 35° et 85° , permettant ainsi de détecter plusieurs plan cristallin du VN (tableau III.3).

Tableau III.3 Position en 2θ des différents pics de VN suivant la référence PDF (VN) : 00-035-0768

Pic	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Position en 2θ ($^\circ$)	37.75	43.72	63.77	76.55	80.62

Les diffractogrammes des films caractérisés sont reportés sur la figure III.10A. Les diffractogrammes des dépôts réalisés entre 20°C et 450°C sont quasiment identiques, montrant que seuls les pics (111) et (222) sont visibles. Cela est souvent le cas lors de dépôt de nitrures de métaux de transition par pulvérisation cathodique réactive (N_2 dans Ar) ^{162,163}. Au regard de ces diffractogrammes dont la mesure a été faite hors du plan, nous pourrions conclure que les dépôts de VN sont monocristallins. Néanmoins, il nous paraissait peu probable d'avoir réussi à épitaxier des films minces de VN sur un wafer de silicium présentant un paramètre de maille très éloigné du VN ($a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$ et $a_{\text{VN}} = 4.13 \text{ \AA}$). La seconde hypothèse est que le VN présente un caractère polycristallin en texture de fibre avec une direction préférentielle de croissance selon [111]. Afin de vérifier cela, une figure de pôle a été faite sur un échantillon préparé à 350°C , en se positionnant sur le pic (111) et en effectuant une rotation du substrat dans le plan (Fig III.10B). Le fait que le plan (200) soit présent sur la totalité des positions indique que le VN est polycristallin avec texture de fibre et orienté préférentiellement selon la direction [111].

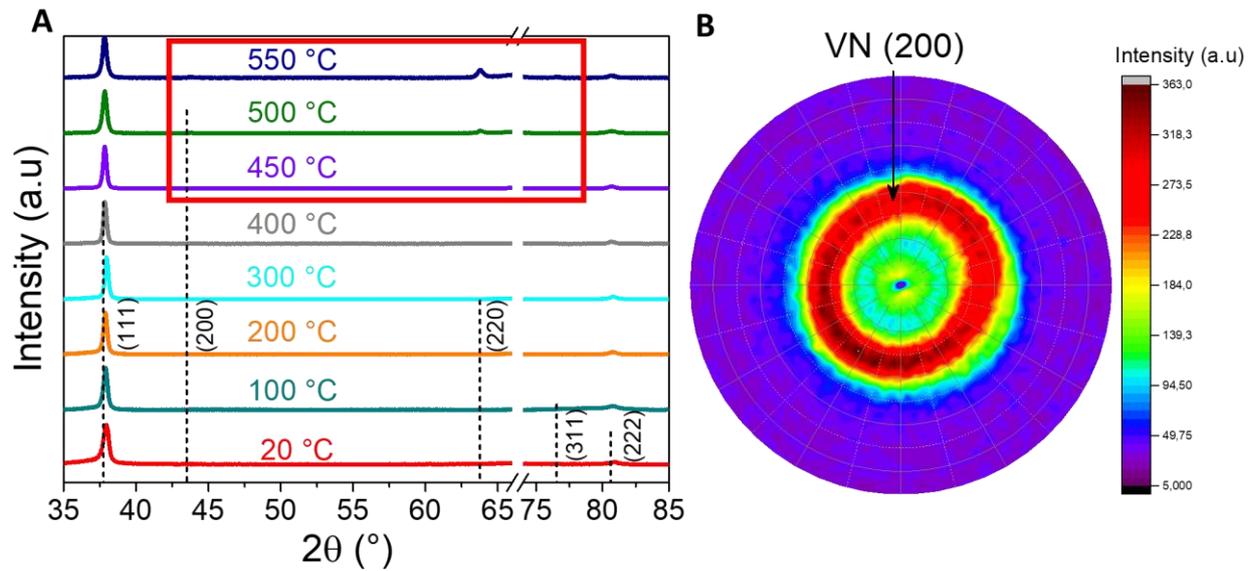


Figure III.10 Diffractogramme des films de VN déposés à différentes température (A) et figure de pôle d'un échantillon déposé à 350°C (B)

A plus haute température (> 450 °C), des pics de diffraction autres que les pics correspondants aux plans (111) et (222) apparaissent. La figure III.11 présente les diffractogrammes des échantillons préparés à 450, 500 et 550 °C zoomé sur les pics (200), (220) et (311) du VN. Nous pouvons voir l'apparition du pic (220) dès que la température dépasse 500 °C. En augmentant la température, les pics (200) et (311) commencent à se former donnant un VN polycristallin, corroborant l'apparition de pyramides en surface du film et l'augmentation de la rugosité de surface.

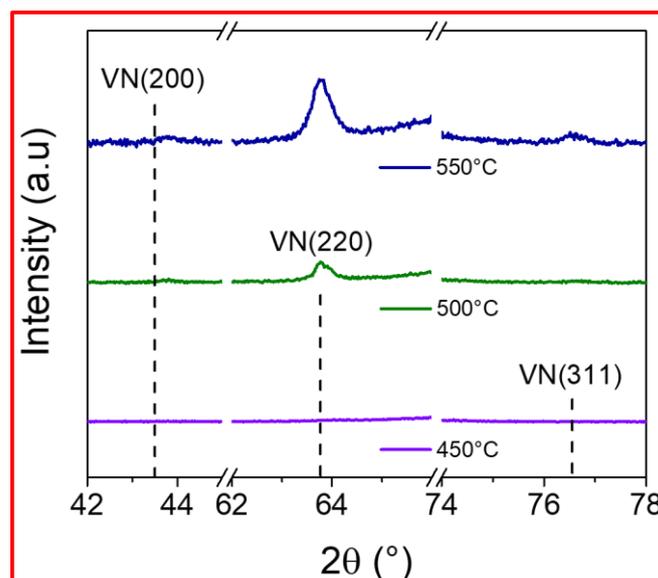


Figure III.11 Zoom des diffractogrammes pour des températures de dépôt de 450, 500 et 550 °C sur les pics (200), (220) et (311)

Sachant que le VN déposé a une structure cubique à face centrée, l'équation III.2 peut être utilisée afin de calculer le paramètre de maille (a) après avoir calculé la distance inter-réticulaire (d_{hkl}) grâce à l'équation II.1. Les paramètres de maille calculés sont proches de la valeur théorique du VN (4.139 Å) correspondant à un VN stœchiométrique¹⁶⁴.

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Equation III.2}$$

II.3 Caractérisations électriques

La conductivité va être grandement influencée par la morphologie et la structure cristalline du film. La figure III.12 présente l'évolution de la conductivité en fonction de la température de dépôt. N'ayant pas un dépôt dense, la conductivité est faible face à la conductivité théorique du VN (12 500 S.cm⁻¹). La forme de cette courbe est très similaire à celle de la densité présentée dans le paragraphe précédent. Dans un premier temps, la conductivité augmente jusqu'à une température de 450 °C, signe que le dépôt se densifie. Puis pour les plus hautes températures, la conductivité diminue, correspondant à l'apparition des pyramides en surface et des pics additionnels sur les diffractogrammes. Ceci montre que la structure cristalline influence non seulement la densité mais aussi la conductivité électrique du VN. Un VN polycristallin en texture de fibre avec orientation préférentielle en (111) apporte une meilleure conductivité.

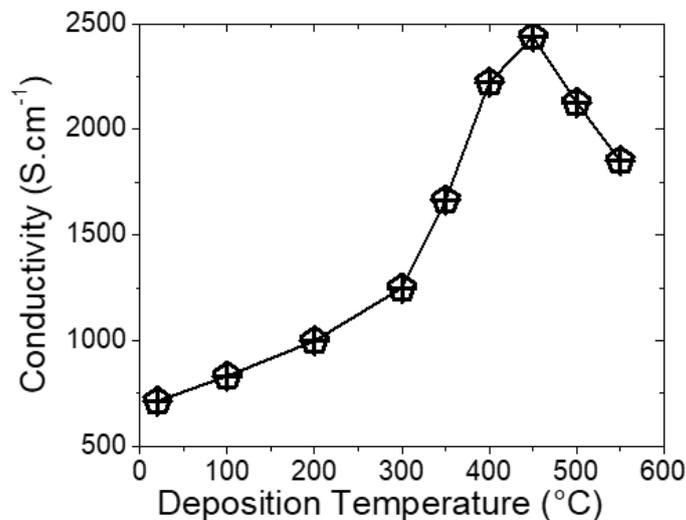


Figure III.12 Evolution de la conductivité en fonction de la température de dépôt

II.4 Caractérisations électrochimiques

Le film mince de VN (WE) est caractérisé par voltamétrie cyclique en milieu aqueux dans une solution de KOH 1M. Une électrode (REF) de référence Hg/HgO et une contre électrode (CE) en Pt sont placées dans une « flat-cell » en téflon.

La figure III.11 illustre les courbes de voltamétrie cyclique sur des échantillons déposés à des températures de 20 °C (Fig III.13A), 450 °C (Fig III.13B), 500 °C (Fig III.13C), et 550 °C (Fig III.13D) pour

des vitesses de cyclage de 5, 50 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La forme des CV pour des dépôts fait entre 20 °C et 450 °C reste similaire et montre un pic en oxydation centré à -0.65 V vs REF et un autre en réduction à 0.68 V vs REF. Ces pics correspondent, d'après le diagramme de Pourbaix, à un changement d'état d'oxydation du vanadium de + III vers + IV et est en accord avec les résultats obtenues par Morel et al⁷². Pour des températures de dépôt supérieures, les pics d'oxydation et de réduction apporte une contribution plus grande à la capacité totale du film ($\approx 33\%$) alors que la contribution des pics pour les autres températures est de l'ordre de 22 %.

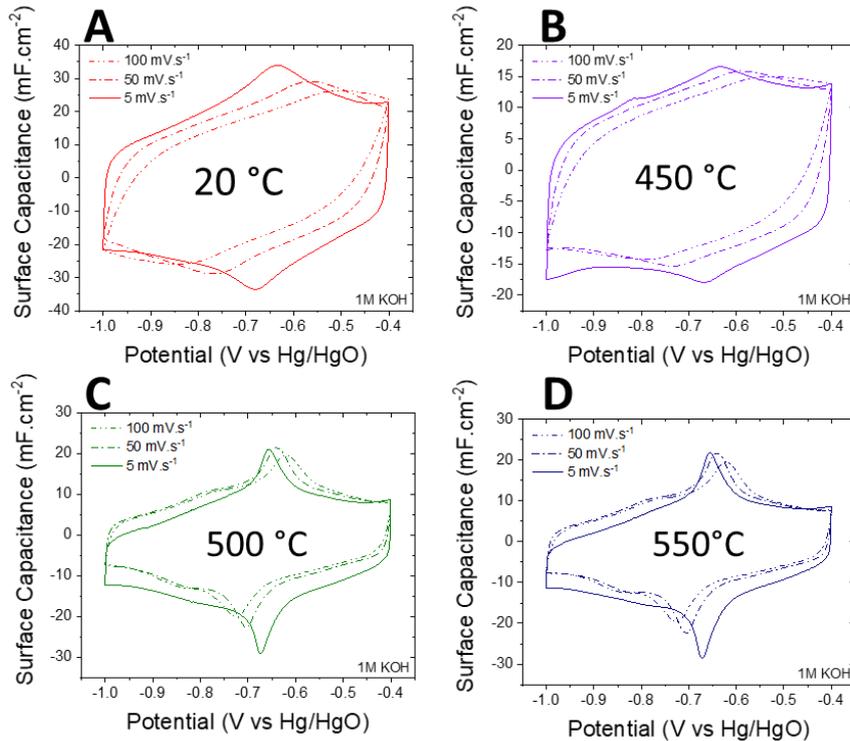


Figure III.13 CV d'échantillons déposés à : (A) 20°C, (B) 450°C, (C) 500°C et (D) 550°C et normalisées par la vitesse de balayage

Afin de vérifier le mécanisme mis en œuvre pour le stockage des charges est de contrôler l'effet qu'à la vitesse de balayage (v) sur les CV. L'intensité des pics de courant (I_p) dans une CV est représentatif de la cinétique du matériau et est soumis à la loi de puissance :

$$I_p = av^b \quad \text{Equation III.3}$$

Un matériau régi par des phénomènes de diffusion, comme les batteries, présente une évolution du courant pic proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. Dans ce cas, $b = 0.5$. Pour un mécanisme capacitif ou pseudocapacitif, le courant est cette fois proportionnel à la vitesse de balayage, donc $b = 1$. Une façon simple de déterminer le coefficient b est de tracer le logarithme des courant pics (anodique ou cathodique) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage comme la figure III.14A puis de déterminer la pente, qui est en fait le coefficient b . Dans cette étude, les coefficients b calculés sont tous compris entre 0.87 et 0.92, signe que le mécanisme de stockage est bien dû à des phénomènes pseudocapacitifs.

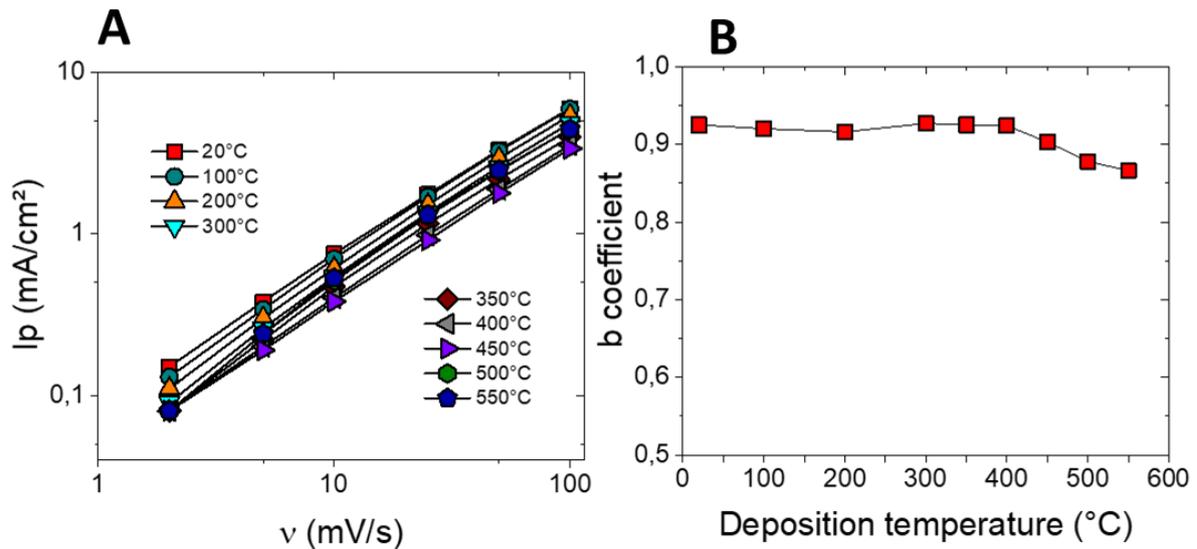


Figure III.14 Courbes (A) des courants de pics en décharge des dépôts en fonction de la vitesse de balayage et de la température et (B) du coefficient b en fonction de la température

La figure III.15 représente la capacité de décharge et de charge des dépôts. Tout d'abord, nous pouvons voir que plus la température de dépôt augmente, plus la capacité surfacique diminue quel que soit la vitesse de balayage. A une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} , la capacité surfacique de décharge du VN réalisé à 100°C est de 47 mF.cm^{-2} et chute de moitié pour atteindre 20 mF.cm^{-2} pour des dépôts à 550°C . Dans les paragraphes précédents, une densification des films minces de VN a été déterminée par une augmentation de la masse volumique et de conductivité électronique. La capacité surfacique des films de VN présente une évolution qui semble suivre celle de la densification. La porosité permet à l'électrolyte de pénétrer dans le film et ainsi d'augmenter la surface de contact VN/électrolyte. La densification du VN va donc entraîner une diminution de surface de contact. Les réactions d'oxydo-réduction contribuant à une grande partie de la capacité étant des réactions de surface, une diminution de la capacité surfacique est logique. Nous pouvons voir que plus la température de dépôt est élevée, plus la perte de capacité surfacique à haute vitesse de balayage diminue. Cela est dû à l'évolution de la conductivité : le matériau devient de plus en plus conducteur avec l'augmentation de la température de dépôt et perd moins de capacité quand il est cyclé à plus haute vitesse de balayage.

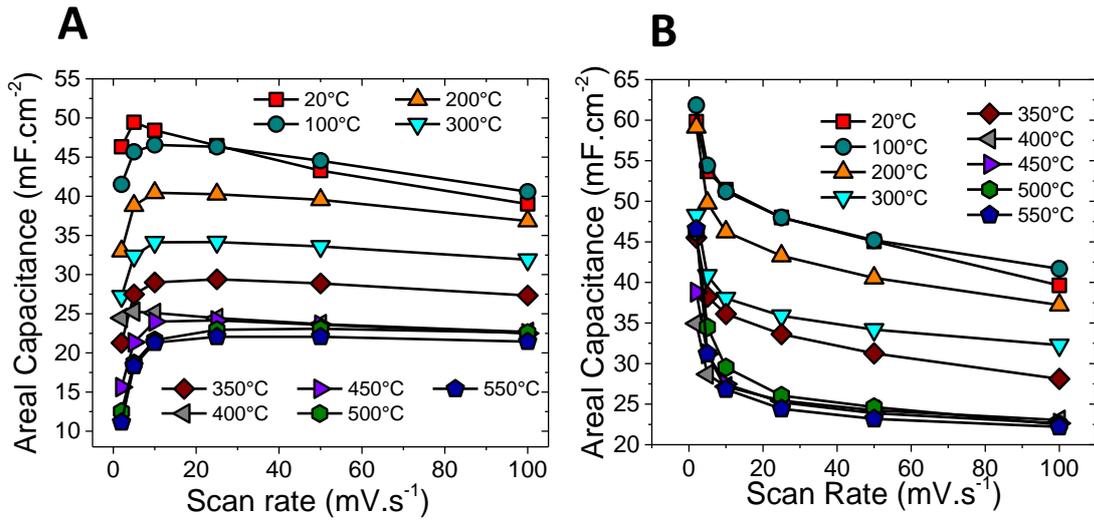


Figure III.15 Capacité surfacique de (A) décharge et (B) charge en fonction de la vitesse de balayage et de la température

A basse vitesse de balayage ($< 25 \text{ mV.s}^{-1}$), le comportement en charge et en décharge diffère. L'évolution de l'efficacité coulombique en fonction de la vitesse de balayage (Fig III.16A) montre que plus la vitesse de balayage est basse, plus l'efficacité coulombique diminue. Ce comportement a déjà été observé par Glushenkov et al montrant l'incapacité de faire cycliser du VN à faible courant¹¹⁹. Il a été supposé que cela est dû à des réactions irréversibles de réduction de l'oxygène contenu dans l'électrolyte⁸⁹. Afin de vérifier cela, un échantillon a été cyclisé dans une solution de KOH 1M et dans cette même solution (KOH 1M) « bullée » pendant 2 h sous argon pour retirer l'oxygène du KOH (Fig III.16B). Le fait de retirer l'oxygène réduit grandement la chute de l'efficacité coulombique à faible vitesse de balayage, confirmant cette hypothèse.

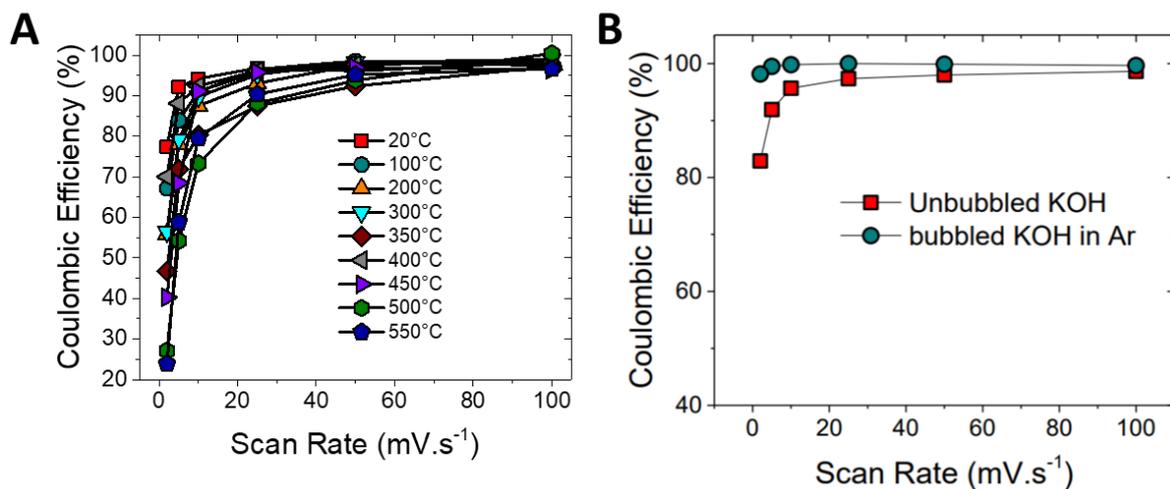


Figure III.16 (A) Efficacité coulombique en fonction de la température de dépôt et de la vitesse de balayage et (B) Efficacité coulombique en fonction de l'électrolyte et de la vitesse de balayage

II.5 Conclusion de l'étude en température

Cette étude a montrée que la température est un paramètre très important dans le dépôt de VN par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive. L'augmentation de la température de dépôt a pour conséquence de diminuer l'espace intercolonnaire du dépôt. Cela a pour effet de densifier le dépôt et de permettre d'augmenter la conductivité électrique du VN passant de 700 S.cm^{-1} pour des dépôts à température ambiante à 2500 S.cm^{-1} pour des dépôts réalisés à 450 °C soit un gain de 3 en conductivité. Cependant, cette densification entraine une diminution de la capacité surfacique en passant de 45 mF.cm^{-2} , pour des dépôts à 20 °C et 22 mF.cm^{-2} à 450 °C et 10 mV.s^{-1} . Une température supérieure à 450 °C fait apparaître des pics supplémentaires sur les diffractogrammes montrant que le matériau devient polycristallin. De ce fait, la conductivité diminue tout comme la capacité. La température ne permet pas d'avoir une grande conductivité tout en ayant une grande capacité. Un dépôt à faible température entrainera une grande capacité, permettant d'augmenter la densité d'énergie tout en limitant la conductivité du film. A l'inverse, à haute température (limité à 450 °C), ces films seront plus conducteurs et moins poreux donc présentant une plus faible capacité surfacique. L'étude de la pression de dépôt permettra de faire un compromis entre la température et de pression de dépôt pour avoir une couche mince qui présente une bonne conductivité électrique et une capacité surfacique importante.

III Etude des performances des films minces en fonction de la pression de dépôt

La pression est un paramètre primordial dans les procédés de dépôt par pulvérisation cathodique. Elle influence grandement la génération du plasma, si la pression est trop faible, le plasma ne peut pas se créer. La pression joue aussi un rôle dans le libre parcours moyen et dans le choix des flux de gaz. Enfin, comme nous l'avons vu sur le diagramme de Thornton dans le chapitre II, la pression permet de modifier la morphologie des films minces.

Les paramètres utilisés durant cette étude sont reportés dans le tableau III.4. La température de 450 °C a été choisie car c'est à cette température que la résistivité des films minces est la plus basse et facilite sa mesure. Les pressions étudiées vont de 5.10^{-3} mbar à 10^{-2} mbar . Pour des pressions plus faibles que 5.10^{-3} mbar , la pression ne se stabilisait pas avec les flux de gaz de 50 sccm d'argon et 10 sccm d'azote. Au-dessus de 10^{-2} mbar , la résistivité des films ne pouvait pas être mesurée par la méthode des courants de Foucault. De ce fait, les pressions de dépôts de cette étude sont comprises entre 5.10^{-3} et 10^{-2} mbar . Tout comme l'étude en température, un temps de dépôt de 30 min permet d'obtenir une **épaisseur de film de 340 nm** quel que soit la pression.

Tableau III.4 Paramètres utilisés lors de l'étude en pression

<i>Distance cible/substrat 6 cm</i>	<i>Puissance DC 150 W</i>	<i>Flux d'argon 50 sccm</i>	<i>Flux d'azote 10 sccm</i>	<i>Température 450°C</i>	<i>Temps de dépôt 30 min</i>
---	-------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------------

III.1 Caractérisations morphologiques

La caractérisation morphologique a été effectuée de la même façon que lors de l'étude en température. Les images MEB de la figure III.17A montrent la morphologie de dépôt réalisés à $5 \cdot 10^{-3}$, $7,5 \times 10^{-3}$ et 10^{-2} mbar. La structure des dépôts ne change pas, nous retrouvons toujours des colonnes en forme de « plumes » avec des structures pyramidales plus prononcées pour une pression de 10^{-2} mbar comme le montre l'augmentation de la rugosité de surface (Fig III.17B). En analysant les images MEB, nous constatons que la porosité intracolonnaire semble plus importante pour le dépôt réalisé à 10^{-2} mbar, i.e. à haute pression.

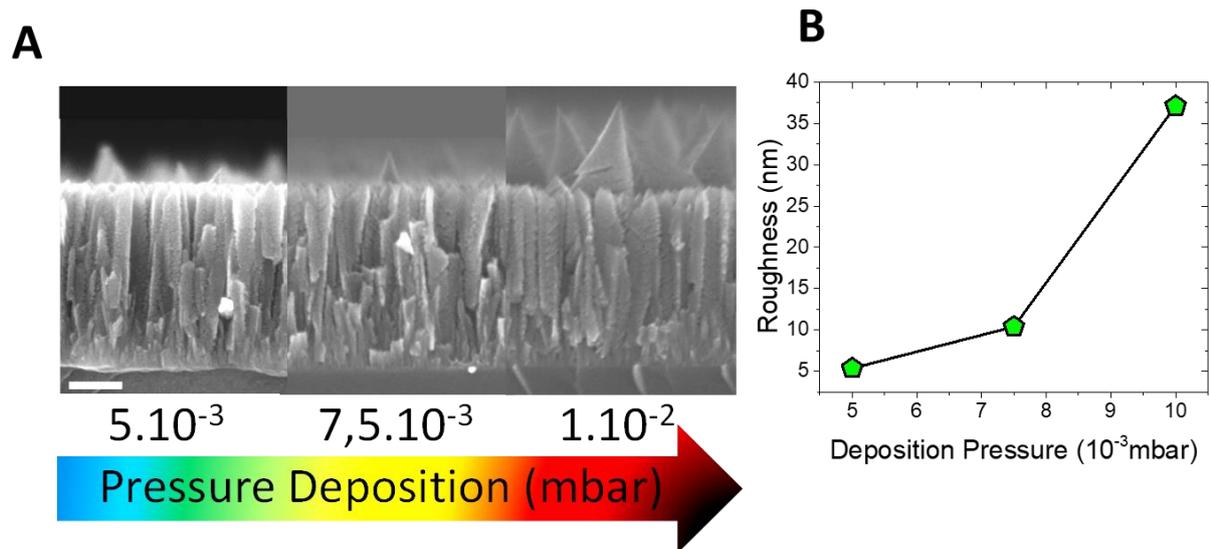


Figure III.17 (A) Images MEB des échantillons et (B) évolution de la rugosité de surface de l'étude en pression

Une découpe par FIB (Focused Ion Beam) a été faite sur un film déposé à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ mbar afin d'effectuer une analyse par microscopie par transmission d'électron ou TEM (Transmission Electron Microscopy) en collaboration avec le LRCS d'Amiens (Fig III.18). Les figures a, b et c sont des images TEM réalisées à différentes échelles. La figure d est une image STEM-HAADF (Scanning TEM High Angle Annular Dark Field). Encore une fois, ces images montrent une structure colonnaire en forme de « plumes » avec de la porosité inter- et intracolonnaire.

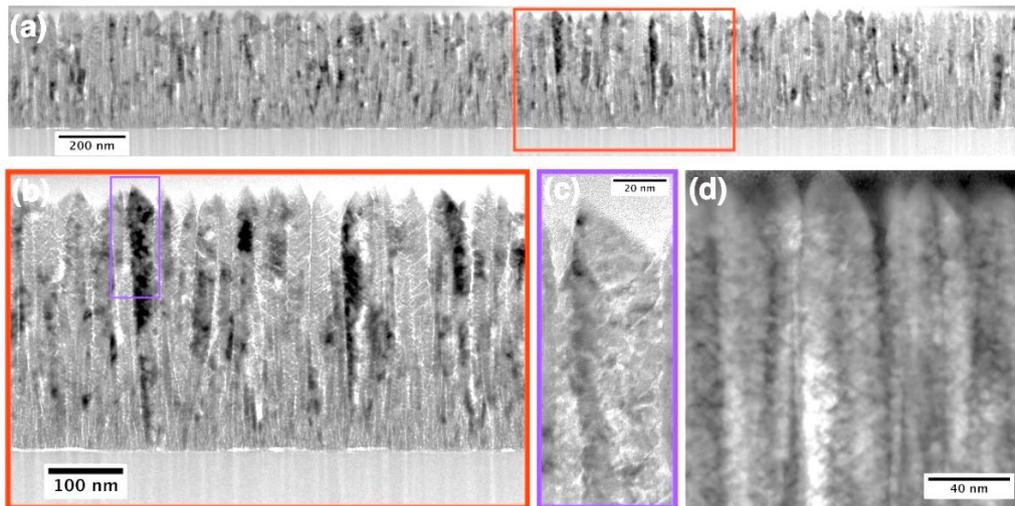


Figure III.18 (a, b, c) images TEM et (d) STEM HAADF d'un dépôt réalisé à 450°C

D'après Thornton, l'augmentation la pression amène de la porosité dans la couche déposée. Ceci peut être vu sur la figure III.19 ou la densité des dépôts passe de 82 % de la masse volumique théorique pour une faible pression, à 60 % pour la pression la plus haute.

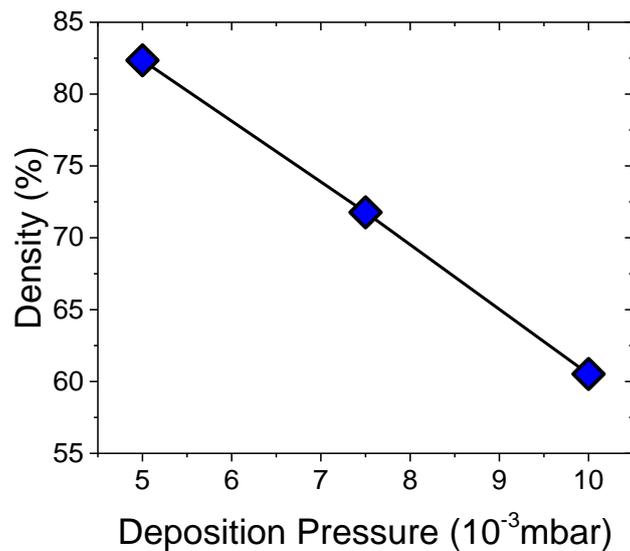


Figure III.19 Masse volumique des dépôts de VN en fonction de la pression de dépôt

Tout comme l'étude en température, l'étude en pression démontre une variation de la porosité mais dans ce cas-ci, c'est la porosité dans la colonne (intracolonnaire) qui augmente avec la pression de dépôt. Suivant ces résultats, la figure III.20 schématise cette évolution de morphologie.

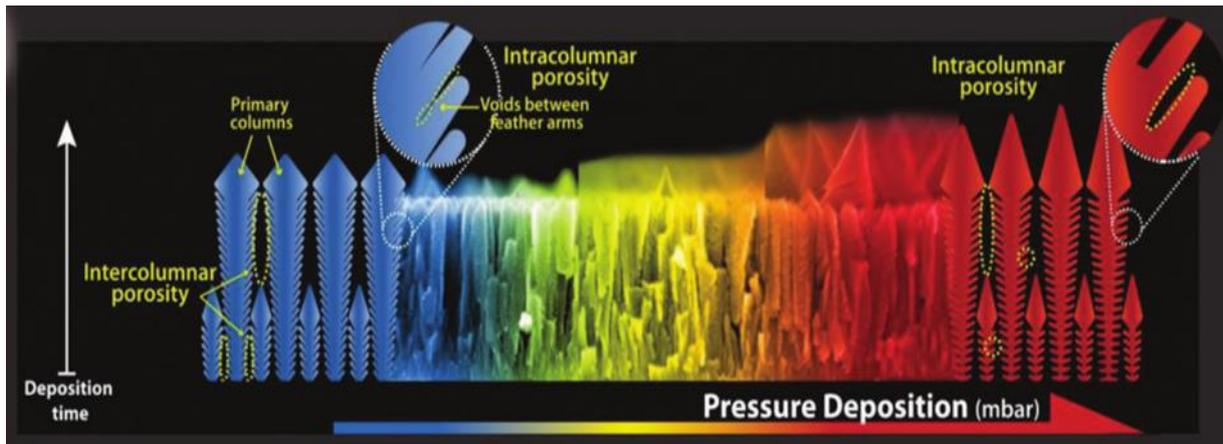


Figure III.20 Schéma de l'évolution de la morphologie des films de VN en fonction de la pression

III.2 Caractérisations structurales

La pression de dépôt n'a pas un impact important sur la structure cristalline des dépôts. Nous pouvons le voir sur les diffractogrammes de la figure III.21 que seul les pics (111) et (222) sont visibles. Sachant qu'un dépôt fait à 350 °C est polycristallin avec texture de fibre et étant orienté préférentiellement selon la direction [111], le dépôt à 450°C l'est aussi.

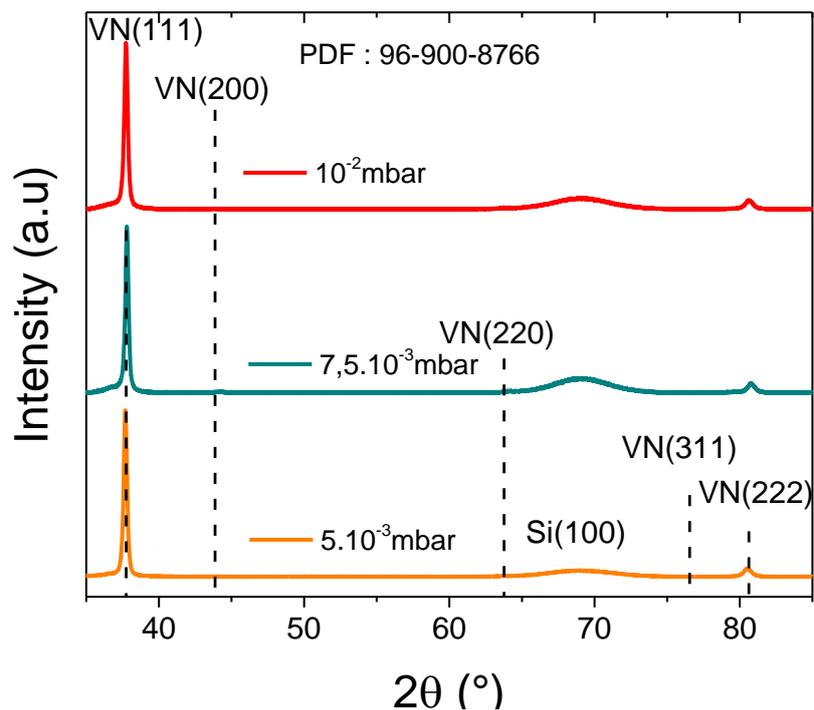


Figure III.21 Diffractogrammes des dépôts de l'étude en pression

En utilisant l'équation III.2, nous avons déterminé l'évolution des paramètres de maille lors de l'étude en température : le paramètre de maille de l'étude en pression est compris entre 4.133 et 4.138 Å. Le VN est classé comme solution solide d'insertion d'atome d'azote. Le paramètre de maille varie donc linéairement en fonction du taux d'azote inséré dans l'alliage suivant la loi de Végard. D'après les

travaux de Onozuka (Fig III.22), ces paramètres de maille correspondent à du nitrure de vanadium quasi-stœchiométrique (< 0.98 N/V) ¹⁶⁴.

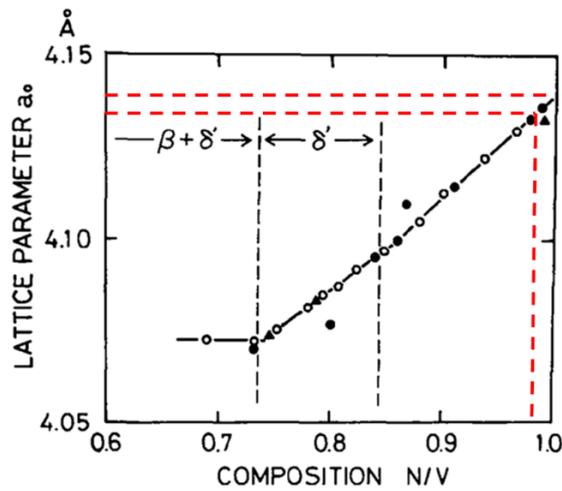


Figure III.22 Rapport N/V en fonction du paramètre de maille du VN d'après les travaux de Onozuka¹⁶⁴

III.3 Caractérisations électriques

La conductivité électrique suit la même tendance que la masse volumique : elle diminue en augmentant la pression de dépôt. En effet, l'augmentation de la porosité amène de plus en plus de défauts dans le film mince, ce qui a pour conséquence de faire diminuer la conductivité de la couche. Nous pouvons voir sur la figure III.23, que la conductivité passe de 2500 S.cm^{-1} à basse pression à 1100 S.cm^{-1} à haute pression.

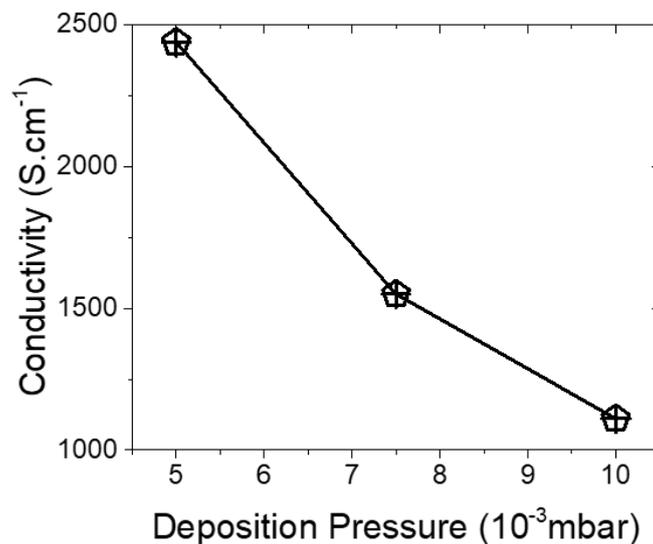


Figure III.23 Evolution de la conductivité électrique en fonction de la pression de dépôt

III.4 Caractérisations électrochimiques

La figure III.24 représente les CV des dépôts de VN en fonction de la pression et de la vitesse de balayage. Nous voyons que plus la pression de dépôt augmente, plus les CV s'élargissent, signe d'un

gain de surface apporté par la porosité. Nous pouvons voir que le décalage des pics d'oxydation et de réduction est de plus en plus grand quand la vitesse de balayage augmente. Cela est dû à la présence de réactions irréversibles pouvant être attribuées à une oxydation partielle de V^{3+} à V^{5+} et à la dissolution de VO_4^{3-} ou HVO_4^{2-} dans le KOH basique ($pH \approx 13,8$) d'après le diagramme de Pourbaix¹⁶⁵. De plus, la porosité apportée par l'augmentation de pression augmente la proportion de ces réactions irréversibles, ce qui augmente encore le décalage des pics.

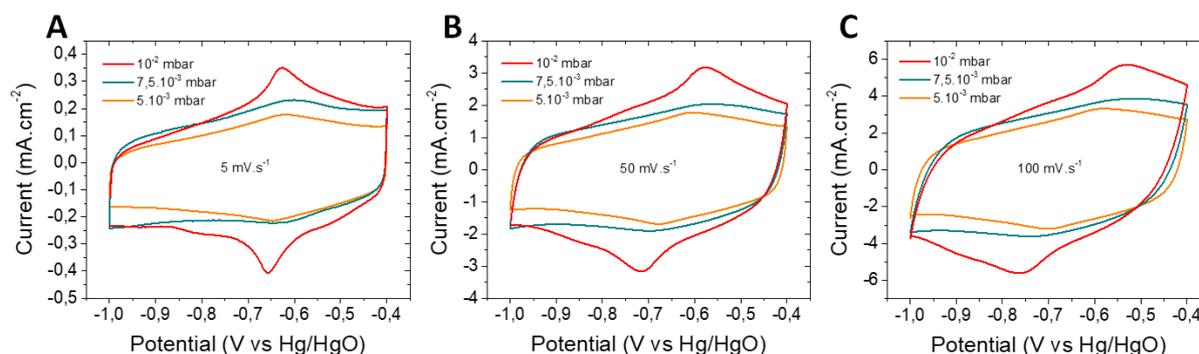


Figure III.24 CV de l'étude en pression pour des vitesses de balayage de (A) $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (B) $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et (C) $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La figure III.25 montre l'évolution des pics de courant cathodique en fonction de la vitesse de balayage et de la pression sur des échelles logarithmiques. Les coefficients b mesurés sont proches de 0.9 montrant encore une fois un comportement issu de réactions capacitives ou pseudocapacitives.

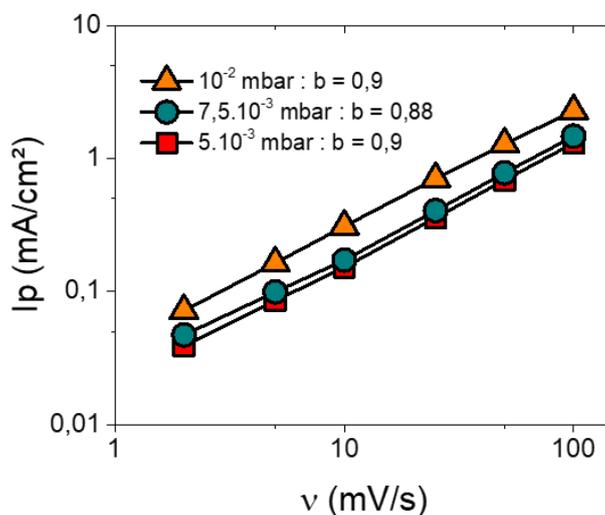


Figure III.25 Pics de courant en fonction de la vitesse de balayage et de la pression de dépôt

En accord avec l'augmentation de l'aire des courbes de voltampérométrie cycliques, nous pouvons voir sur les figures III.26A et B que la capacité surfacique des dépôts augmente bien avec l'augmentation de la pression de dépôts. Le comportement à basse vitesse de balayage est identique à l'étude en température avec une chute de l'efficacité coulombique dû à l'oxygène contenu dans le KOH 1M utilisé comme électrolyte.

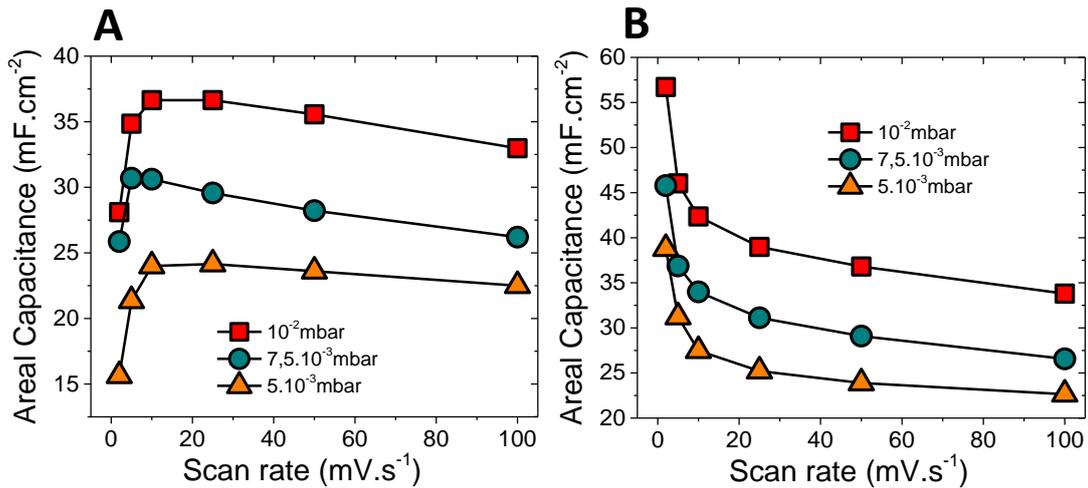


Figure III.26 Capacité surfacique de décharge (A) et de charge (B) en fonction de la pression et vitesse de balayage

III.5 Conclusion de l'étude en pression

Comme il a été montré dans cette étude, la pression de dépôt modifie grandement la morphologie des dépôts en jouant sur la porosité intracolonnaire. L'augmentation de la pression de dépôt va amener de la porosité, ce qui a pour conséquence de diminuer la conductivité et d'augmenter la capacité surfacique. Ainsi, la conductivité passe de 2500 S.cm⁻¹ pour des dépôts à basse pression à 1000 S.cm⁻¹ pour la plus haute pression soit une diminution de la conductivité d'un facteur 2.5. En se plaçant à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹, nous voyons que la capacité de surface en décharge augmente de 25 mF.cm⁻² pour la basse pression à 37 mF.cm⁻² pour la haute pression soit un gain de capacité de 1.5.

Tout comme l'étude en température, la conductivité et la capacité surfacique suivent des tendances opposées ce qui nécessite, là aussi, un compromis.

IV Optimisation de la température et pression de dépôt

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les dispositifs de stockage de l'énergie étaient caractérisés par leur densités d'énergie et de puissance. Là où la grande capacité surfacique d'une électrode va augmenter de façon significative la densité d'énergie d'un micro-supercondensateur, la densité de puissance dépend fortement de la résistance série équivalente où la conductivité électrique de l'électrode joue un rôle important.

Lors de l'étude en température et pression, nous avons constaté qu'il est nécessaire de déposer le VN à **basse température et à haute pression** de dépôt pour maximiser la **capacité surfacique**. A l'inverse, pour avoir une **grande conductivité électronique**, il est essentiel de maintenir une **haute température et une basse pression** durant le dépôt. Il est donc impératif de faire des compromis pour déposer le meilleur VN bi-fonctionnelle en couche mince.

La faible conductivité des dépôts à température ambiante fait que la capacité surfacique décroît rapidement si la vitesse de balayage est élevée et devient inférieure à celle d'un dépôt réalisé à 100 °C. Ainsi, la limite basse de température est fixée à 100 °C. A partir de 500 °C, le dépôt devient

polycristallin et la conductivité commence à diminuer de même que la capacité. Pour cela, la limite haute en température est de 450 °C. La figure III.27 montre l'évolution de la capacité surfacique de dépôts de 340 nm d'épaisseur réalisés à des température de 100 °C ou 450 °C et des pressions de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar ou 10^{-2} mbar. Le dépôt fait à 100 °C et 10^{-2} mbar est sensé posséder la plus grande porosité et donc la plus grande capacité surfacique. Cela est vrai pour les faibles vitesses de balayage mais pour des vitesses supérieures à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, la capacité chute rapidement dû à la très faible conductivité de la couche. Au fur et à mesure que la conductivité augmente, signe d'une perte de porosité, la capacité surfacique diminue mais se stabilise à haute vitesse. Souhaitant fabriquer des MSC présentant des densités de puissance importantes, **une pression de dépôt de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar a été choisie pour la suite de l'étude.**

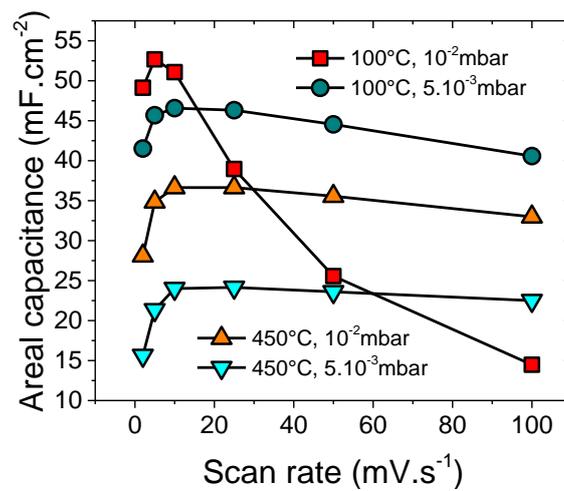


Figure III.27 Capacité surfacique de dépôts fait à différentes combinaisons de température et de pression

Afin d'effectuer un compromis en température, un graphique représentant la conductivité et la capacité surfacique à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (vitesse de balayage pour la capacité surfacique est maximale) a été tracé en fonction de la température de dépôt (Fig III.28A). Les deux courbes suivent des tendances opposées et se croisent pour une température comprise entre 300 et 350 °C. **La température de 350 °C est choisie comme compromis.**

La figure III.28B représente l'évolution de la capacité de rétention pour des films de 340 nm d'épaisseur fait à $5 \cdot 10^{-3}$ mbar et 100 ou 350 °C. Les films ont subi des cycles de charge / décharge à des vitesses de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ durant 10 000 cycles et perdent 30 % de leur capacité initiale. Cette figure montre que, quel que soit la température de dépôt choisie, la capacité de rétention reste identique.

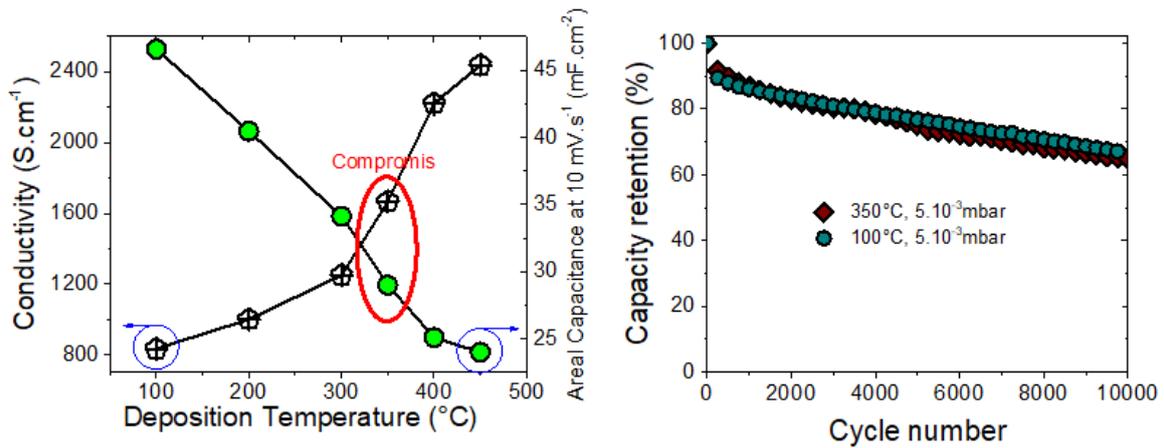


Figure III.28 (A) Evolution de la conductivité et capacité surfacique à 10 mV.s⁻¹ de dépôts fait à 5.10⁻³ mbar et différentes températures et (B) Capacité de rétention pour des dépôt fait à 5.10⁻³ mbar et 100 ou 350 °C

Maintenant que la pression et température ont été fixées, nous augmentons la capacité surfacique de notre VN en augmentant la quantité de matériaux déposé, i.e. l'épaisseur du film.

V Effet de l'augmentation de l'épaisseur

Dans le but d'augmenter la capacité surfacique de nos électrodes, il est possible d'augmenter l'épaisseur des films minces de VN. Le dépôt étant poreux, augmenter l'épaisseur revient à augmenter la surface de contact avec l'électrolyte ce qui a pour conséquence d'améliorer la capacité surfacique.

Afin d'augmenter l'épaisseur des films minces déposés par pulvérisation cathodique, nous pouvons augmenter la puissance du générateur (DC dans notre cas) pour accroître la vitesse de pulvérisation et donc de dépôt, ce qui permet, dans un temps de dépôt similaire, d'épaissir le dépôt. Cette solution dépend directement des spécifications du générateur et a ces limites : l'augmentation de la puissance de dépôt pourrait aussi changer les propriétés de notre film optimisé (ex : orientation préférentielle, composition...). Nous ne privilégions pas cette solution. Une deuxième solution est simplement d'augmenter le temps de dépôt. C'est cette méthode que nous choisissons pour augmenter la quantité de matériau constituant l'électrode de VN.

Ce paragraphe a pour but l'étude de l'épaisseur du VN sur la morphologie, sur la structure cristalline, sur la conductivité électrique. Nous avons aussi mesuré les performances électrochimiques du VN en fonction de l'épaisseur de matériau déposé. Pour cela, les paramètres du tableau III.5 ont été utilisés durant le dépôt.

Tableau III.5 Paramètres utilisés lors de l'étude en épaisseur

Distance cible/substrat	Puissance DC	Flux d'argon	Flux d'azote	Température	Pression
6 cm	150 W	50 sccm	10 sccm	350°C	5.10 ⁻³ mbar

V.1 Caractérisation morphologique

Le temps de dépôt a été fixé entre 30 et 250 minutes (min). Une évolution de la morphologie est présentée sur les images MEB de la tranche des échantillons en figure III.29. En effet, nous voyons

que la morphologie des dépôts réalisés entre 30 min (340 nm) et 150 min (1500 nm) reste similaire. A des temps de dépôt supérieurs, un changement de morphologie est visible. La morphologie passe de structure colonnaire bien organisée à des structures plus chaotiques et présente une surface beaucoup plus rugueuse (Fig III.29).

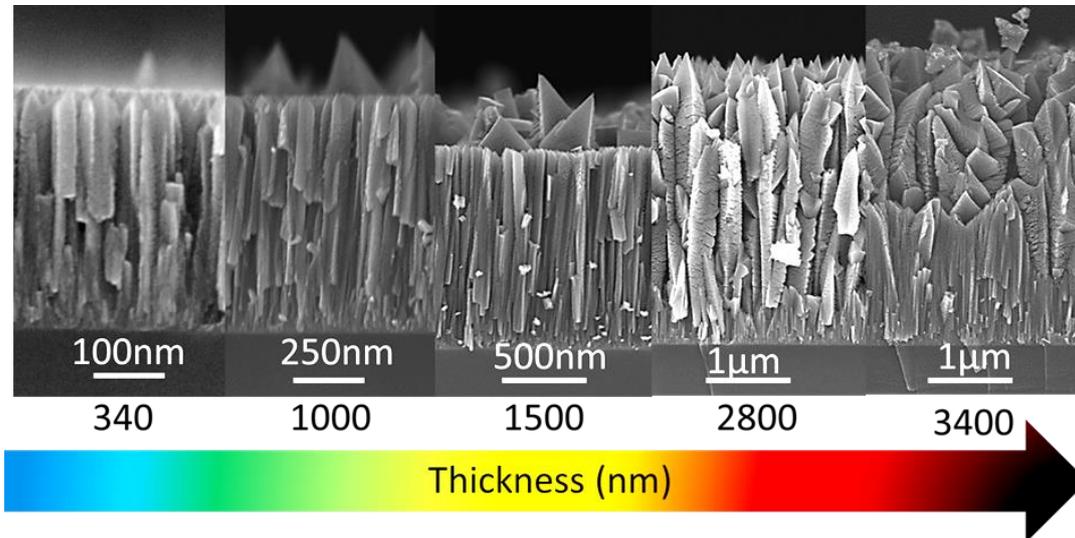


Figure III.29 Images MEB réalisées lors de l'étude en épaisseur

L'épaisseur des dépôts a été mesurée au MEB (Fig III.30A) en fonction du temps de dépôt. Entre 30 et 150 min, l'évolution de l'épaisseur est linéaire, passant de 340 nm à 1.5 µm, soit une vitesse de dépôt de 10 nm.min⁻¹. Puis, il y a un changement de pente pour les dépôts réalisés à des temps de dépôt supérieurs à 150 min, doublant quasiment la vitesse de dépôt. Les paramètres de pulvérisation ne changeant pas lors du dépôt, le changement de morphologie de la couche de VN en est la cause. Comme il a été évoqué lors de l'étude des images MEB, la rugosité augmente de façon brutale lorsque l'épaisseur des dépôts dépasse 1 µm (Fig III.30B) pour atteindre 200 nm de rugosité moyenne pour des dépôt de 3.4 µm.

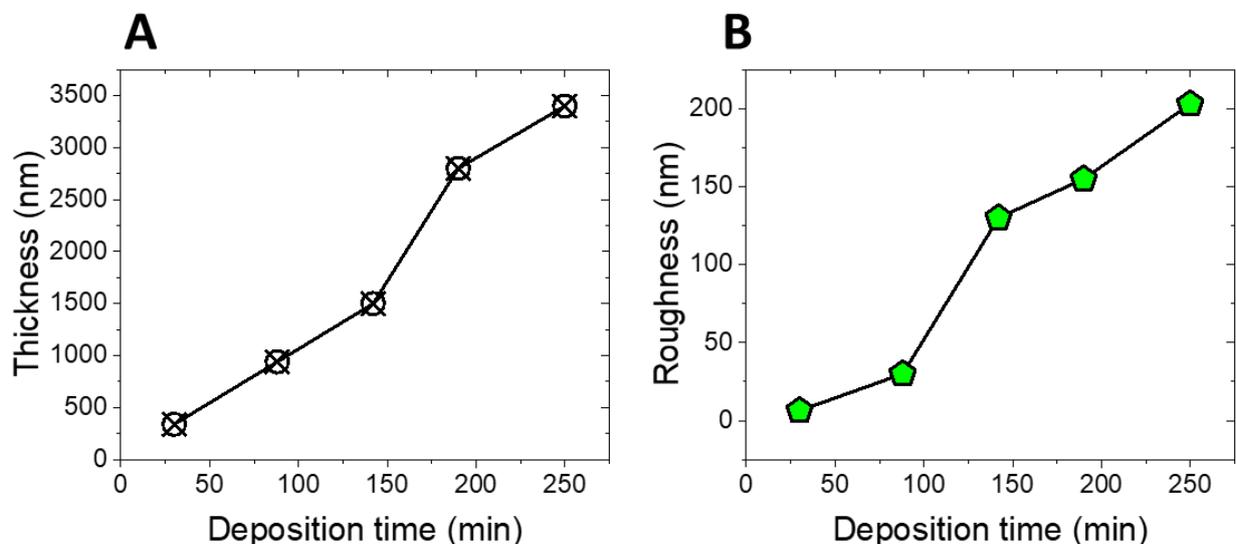


Figure III.30 Evolution de (A) l'épaisseur ; et (B) la rugosité en fonction du temps de dépôt

Dans le cas où la morphologie de la couche ne change pas, la densité devrait rester stable. Nous pouvons voir que cela est le cas pour des épaisseurs de dépôts de 340 nm à 1.5 µm, où la densité est restée autour de 73 %. Puis elle décroît rapidement pour approcher les 55 % lorsque l'épaisseur de dépôt est de 3.4 µm, montrant que le vide entre les structures pyramidales a tendance à s'agrandir.

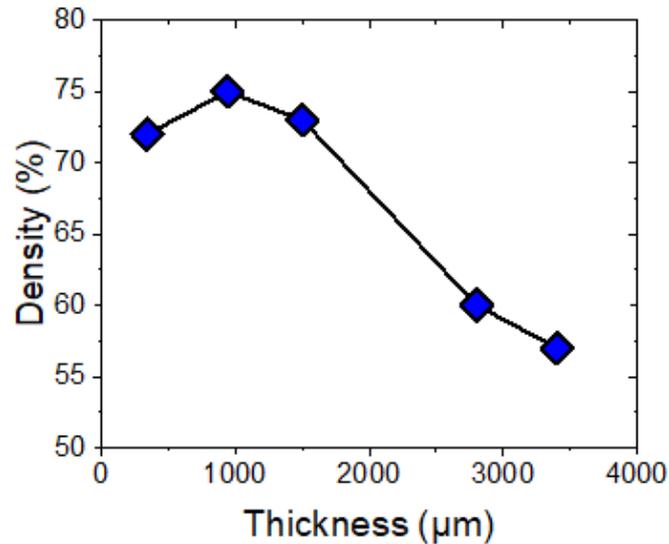


Figure III.31 Densité des dépôts de VN en fonction de leur épaisseur

V.2 Caractérisation électrique

Dans l'étude de la pression et température de dépôt, nous avons pu voir que la conductivité suivait toujours les mêmes tendances que la densité. Cela est aussi le cas dans cette étude. Lors de l'augmentation de l'épaisseur, la conductivité dépasse les 1900 S.cm⁻¹ pour un dépôt de 1 µm puis décroît de la même manière que la densité pour atteindre 1000 S.cm⁻¹, soit une perte de la moitié de la conductivité. Compte tenu que la vitesse de dépôt augmente et que la densité ainsi que la conductivité baissent, l'hypothèse de la croissance non plus de colonnes, mais de structures pyramidales en surface, séparées par de grandes zones de vides peut être faite. Cela est aussi confirmé par l'augmentation de la rugosité de surface et par l'imagerie MEB.

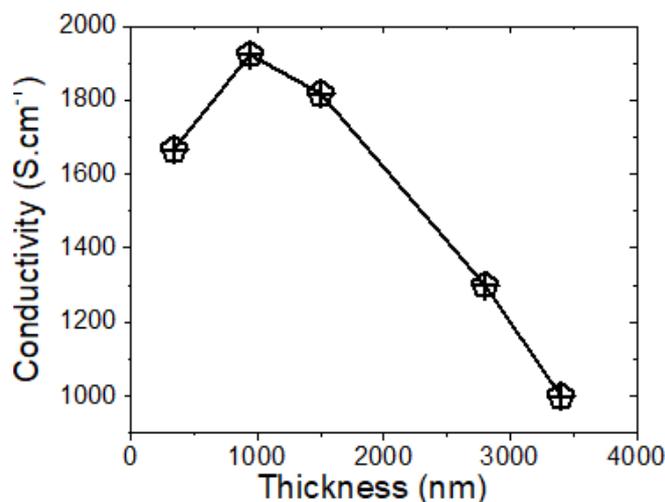


Figure III.32 Evolution de la conductivité en fonction de l'épaisseur des dépôts de VN

V.3 Caractérisation structurale

Nous voyons que l'épaisseur du film mince de VN influence grandement la morphologie et la conductivité des films minces de VN. Cette évolution de morphologie est signe d'un changement de la structure cristalline des films.

Les diffractogrammes des échantillons ont été reportés sur la figure III.33A. Un zoom sur les pics (200), (220) et (311) nous permet de voir que ces pics commencent à apparaître dès que l'épaisseur atteint 1.5 μm (Fig III.33B). C'est à cette épaisseur que nous avons une augmentation de la vitesse de dépôt et de la rugosité ainsi que la diminution de densité et de la conductivité. Grâce aux diffractogrammes, nous pouvons conclure qu'à partir de 1.5 μm la structure cristalline des dépôts change, ce qui est la conséquence d'un changement de morphologie et des autres caractéristiques des films.

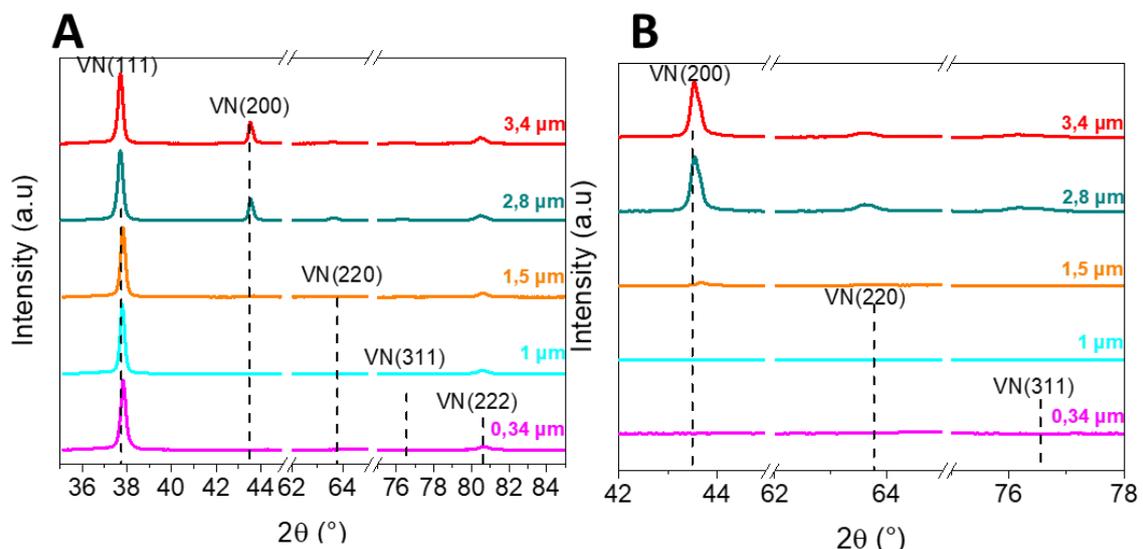


Figure III.33 (A) Diffractogrammes de l'études en épaisseur et (B) zoom sur les pics (200), (220) et (311)

V.4 Caractérisation électrochimique

Les CV des échantillons réalisées à 5, 50 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sont représentées sur les figures III.34 A, B et C respectivement. Comme prévu, plus l'épaisseur des dépôts est importante, plus les courants sont grands traduisant une augmentation de la capacité surfacique. De plus, l'augmentation de la conductivité peut être visualisée sur les CV à haute vitesse ou les échantillons les plus épais et les moins conducteurs perdent la forme rectangulaire classique d'un signal capacitif.

Les CV ont été normalisées par l'épaisseur des échantillons afin de visualiser la modification de la forme des CV (Fig III.34D, E et F). Nous voyons que la CV change de forme dès 1 μm . Les pics rédox centrés à -0.67 V vs REF deviennent plus importants et un second système rédox apparait aux alentours de -0.8 V vs REF. Pour des épaisseurs supérieures à 1 μm , la CV ne change pas de forme à basse vitesse mais les courants volumiques diminuent, signe d'une non linéarité de l'évolution de la capacité en fonction de l'épaisseur des films minces. A moyenne (50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) et haute vitesse (100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), les CV des échantillons les plus épais se déforment à cause de la plus faible conductivité électrique de la couche.

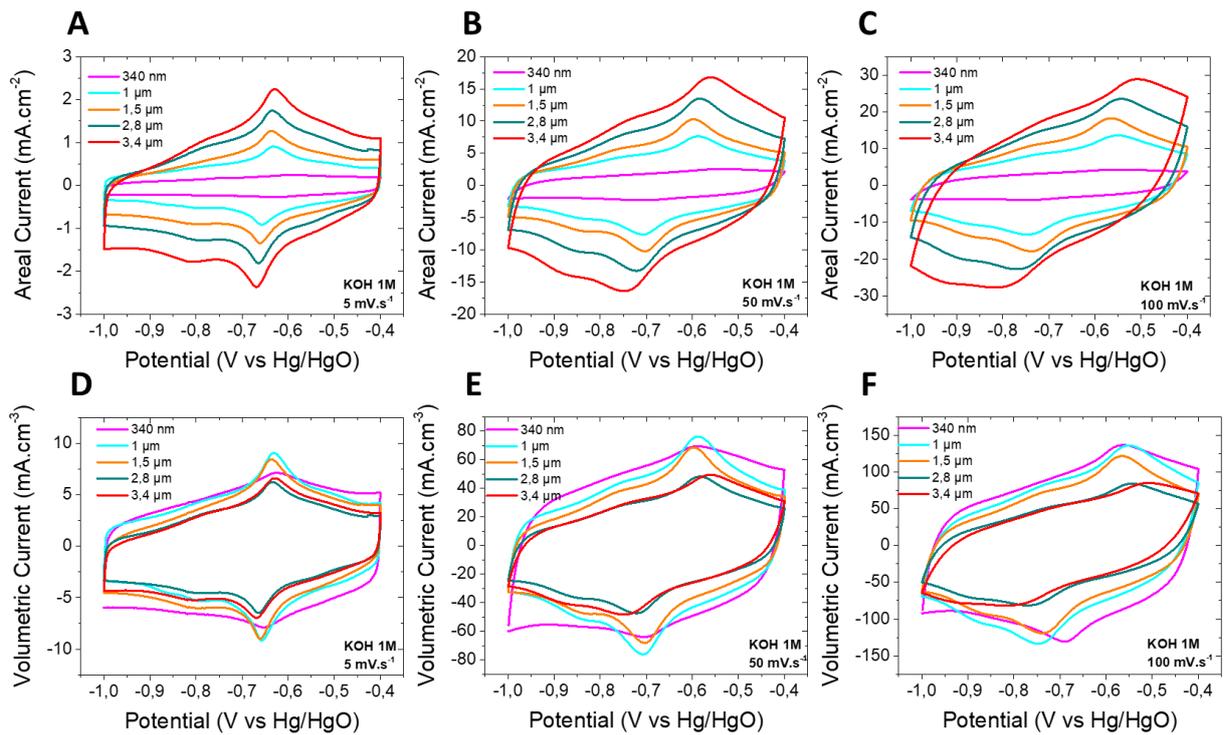


Figure III.34 CV et CV normalisées par l'épaisseur d'échantillons de VN fait à 5 (A et D), 50 (B et E) et 100 mV.s^{-1} (C et F)

Les capacités surfaciques des échantillons en fonction de leur épaisseur ont été calculées à partir des CV et reportées sur la figure III.35A. Nous retrouvons bien une augmentation de la capacité surfacique en fonction de l'épaisseur de la couche, mais, en contrepartie la diminution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage devient de plus en plus importante à cause de la diminution de la conductivité. A basse vitesse de balayage (5 mV.s^{-1}) la capacité surfacique d'un dépôt de 340 nm est de 31 mF.cm^{-2} et passe à 230 mF.cm^{-2} pour un dépôt dix fois plus épais.

L'évolution du gain en capacité surfacique en fonction du gain en épaisseur est disponible figure III.35C. L'évolution du gain est linéaire jusqu'à $1 \mu\text{m}$ quel que soit la vitesse de balayage puis diminue. Plus la vitesse de balayage est grande, plus cette diminution va être importante.

Nous supposons que plus l'épaisseur de la couche est importante, plus les ions auront du mal à diffuser dans le film de VN. Pour vérifier cela, le coefficient b en fonction de l'épaisseur a été déterminé (Fig III.35C). Dans un premier temps, le coefficient b croit de 0.896 pour une épaisseur de 340 nm à 0.915 pour $1 \mu\text{m}$. Puis il décroît rapidement pour atteindre 0.84 pour un film de $3.4 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Cela montre que plus l'épaisseur du film mince augmente, plus la diffusion des ions est difficile au sein de ces couches épaisses.

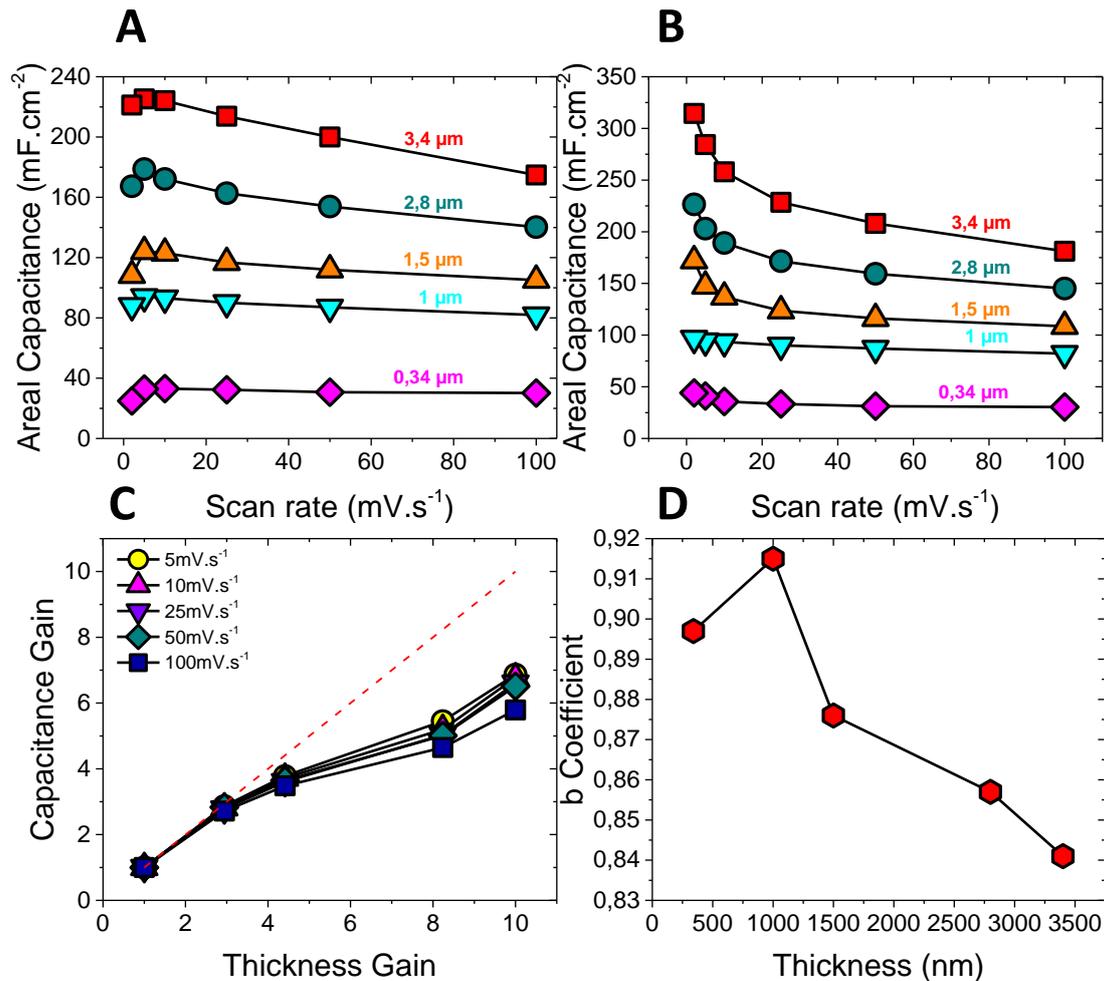


Figure III.35 Capacité de décharge (A) et de charge (B) en fonction de l'épaisseur des dépôts et de la vitesse de balayage, (C) gain en capacité en fonction du gain en épaisseur et (D) coefficient b en fonction de l'épaisseur

Afin de valider cela, nous nous sommes inspirés des travaux de Trasatti permettant de séparer la capacité totale ($C_{total-surface}$) en deux parties, suivant l'accessibilité des protons (H^+) à la surface d'une électrode de RuO_2^{166} : $C_{inner-surface}$ représentant la partie de la capacité dû à des phénomènes limités par la diffusion et $C_{outer-surface}$ la capacité de double couche ou pseudocapacité. Le VN étant considéré comme un matériau pseudocapacitif et ayant le même comportement que le RuO_2 (décroissant de la capacité lors de l'augmentation de la vitesse de balayage), nous avons utilisé le même procédé. Le stockage de charges dans une électrode de VN se faisant par réactions d'oxydo-réduction, nous allons nous intéresser à $C_{outer-surface}$ et $C_{total-surface}$.

Pour cela, $C_{outer-surface}$ peut être déterminée en traçant la capacité en fonction de l'inverse de la racine carré de la vitesse de balayage ($v^{-1/2}$) (Fig III.36A). En extrapolant la courbe pour les hautes vitesses de balayages, il est possible de retrouver $C_{outer-surface}$ lorsque $v^{-1/2} = 0$.

En traçant l'inverse de la capacité ($C_{surface}^{-1}$) en fonction de la racine carré de la vitesse ($v^{1/2}$) et en extrapolant à basse vitesse de balayage, il est possible d'obtenir la capacité totale. Le VN ayant des soucis pour cycliser à très basse vitesse en milieu KOH non bullé, la capacité à 2 mV.s⁻¹ n'est pas prise en compte.

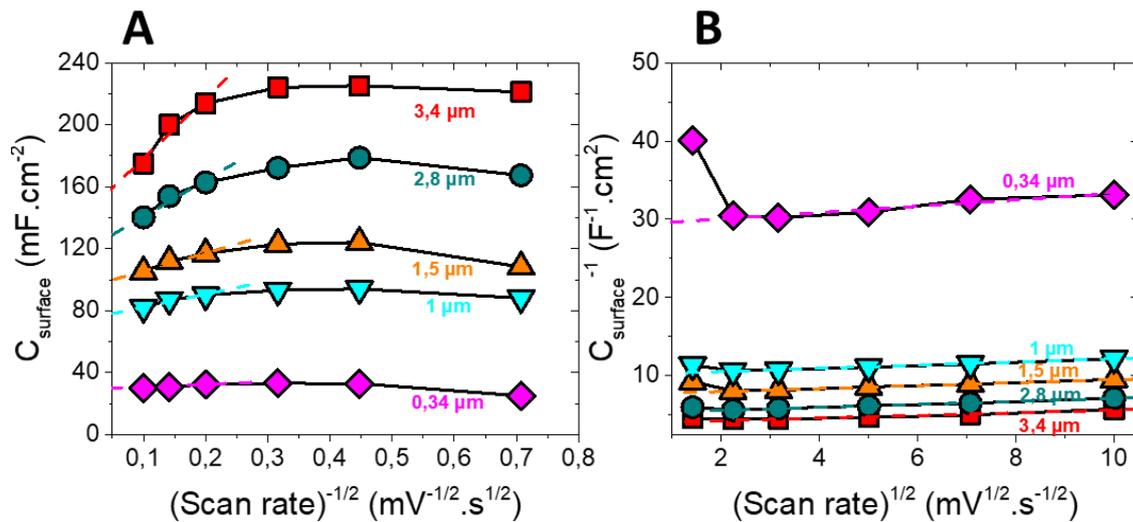


Figure III.36 (A) C en fonction de $v^{-1/2}$ afin de déterminer $C_{\text{outer-surface}}$ et (B) C^{-1} en fonction de $v^{1/2}$ pour retrouver $C_{\text{total-surface}}$

Les résultats obtenus précédemment sont reportés sur la figure III.37. La capacité de surface totale ($C_{\text{total-surface}}$) est quasi-linéaire avec l'épaisseur de dépôt tandis que la capacité de surface externe ($C_{\text{outer-surface}}$) ressemble à la courbe du gain en capacité de la figure III.35C. Le rapport $C_{\text{outer-surface}} / C_{\text{total-surface}}$ exprime la part d'échanges d'ions en surface. Nous voyons alors que ce rapport diminue lorsque l'épaisseur de la couche de VN augmente. Cela veut dire que plus le dépôt est épais, moins les ions pénètrent facilement dans la couche de VN, confirmant la décroissance du coefficient b dès que l'épaisseur dépasse 1 μm.

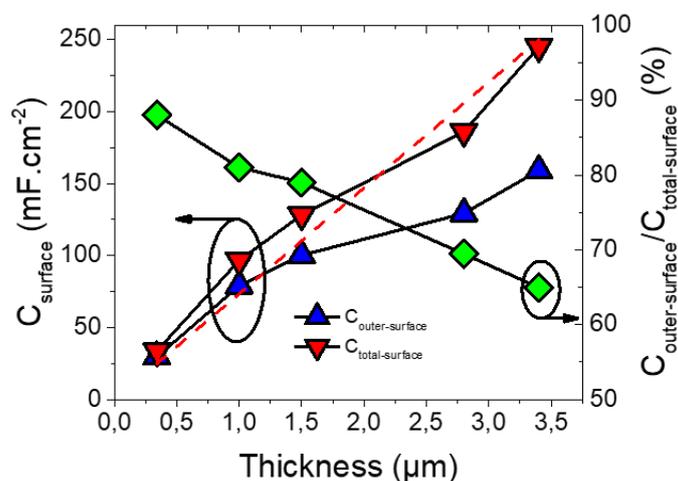


Figure III.37 Influence de l'épaisseur sur la capacité des films minces

VI Transfert technologique vers un autre bâti

À la suite d'un dysfonctionnement du bâti (Alliance Concept DP 650), un transfert technologique a été effectué vers un autre bâti de pulvérisation cathodique (Alliance Concept CT200), transfert technologique qui a été nécessaire pour l'étude du mécanisme de stockage de charges dans le VN effectuée sur la ligne Rock du synchrotron SOLEIL et qui sera présentée en chapitre 4. Afin de

comparer le VN déposé dans nos deux bâtis de pulvérisation, un dépôt de VN à température ambiante dont les paramètres de dépôt sont présentés en tableau III.6, a été effectué dans le bâti CT200. La chambre de dépôt étant plus petite, le contrôle de la pression dans le nouveau bâti ne permet pas d'atteindre la pression de 5.10^{-3} mbar avec des flux d'argon et d'azote de 50 et 10 sccm respectivement. Les flux des gaz ont donc été diminués de moitié (25 sccm d'argon et 5 sccm d'azote) afin de garder le même ratio de flux. Les résultats obtenus (Tableau III.6) montre que les dépôts effectués dans ce nouveau bâti sont beaucoup plus denses, augmentant la conductivité mais diminuant la capacité. Nos conclusions présentées précédemment nous semblent pertinentes, nous concluons qu'il faut retrouver un bon point de fonctionnement pour démarrer cette étude tout en sachant que les évolutions devraient être similaires.

Tableau III.6 Comparaison des performances d'un film mince fait dans deux bâtis différents avec les mêmes paramètres

Bâti	Epaisseur (nm)	Densité (%)	Conductivité ($S.cm^{-1}$)	Capacité de décharge à $10 mV.s^{-1}$ ($mF.cm^{-2}$)
DP 650	340	55	750	47
CT 200	270	70	3700	17

VI.1 Etude en pression

L'ensemble des résultats (Fig III.38 et Fig III.39) montre qu'à basse pression de dépôt ($2.5.10^{-3}$ mbar) le matériau déposé ne semble pas être du VN car l'épaisseur est beaucoup plus grande qu'aux autres pressions, et que la couche n'est pas ou peu cristallisée. De plus, la couche ne cycle pas en KOH (1M) et a une morphologie différente. A des pressions supérieures à 10^{-2} mbar, la couche ne semble pas accrochée sur les substrats de test, et se délamine lors des tests électrochimiques. Le choix de pression est donc restreint entre 5.10^{-3} et 10^{-2} mbar.

En comparant les résultats, un dépôt réalisé à $7.5.10^{-3}$ mbar dans bâti CT200 se rapproche le plus d'un dépôt fait à 5.10^{-3} mbar dans l'ancien bâti. La vitesse de dépôt, la structure colonnaire ainsi que les diffractogrammes sont quasiment identiques. Une densité plus grande fait que la conductivité électrique est plus grande et que la capacité surfacique de décharge soit légèrement plus faible.

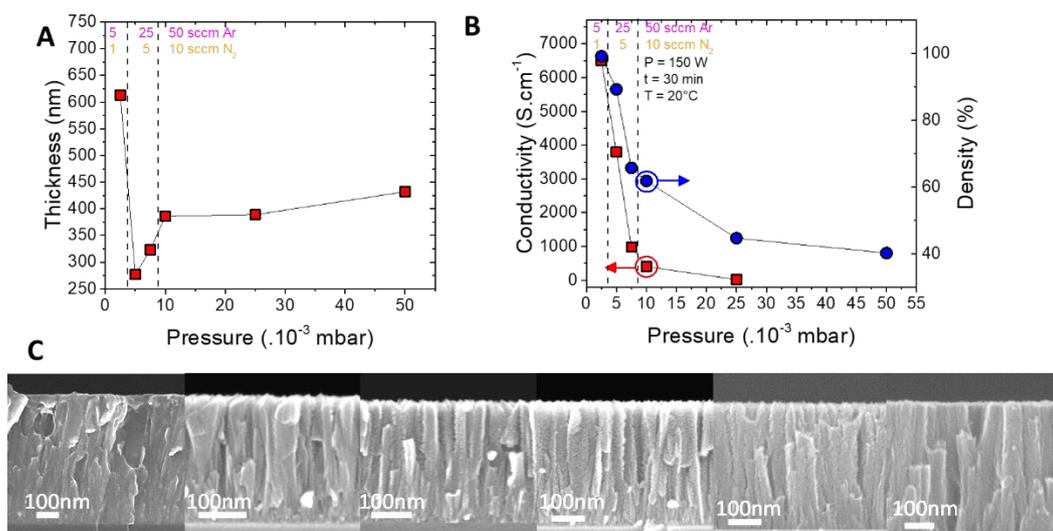


Figure III.38 Etude morphologique et électrique en fonction de la pression dans le bâti CT200

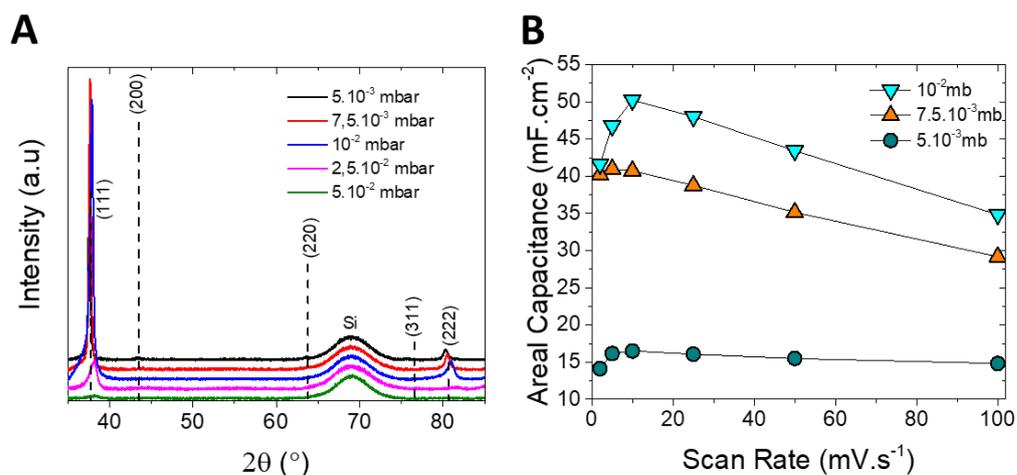


Figure III.39 Etude structurelle et électrochimique en fonction de la pression dans le bâti CT200 pour un film de 340 nm d'épaisseur

VI.2 Etude en température

Contrairement aux résultats obtenus avec l'ancien bâti, la densité tout comme la conductivité ne font que croître lors de l'augmentation de la température. Cela est dû au fait que les pics (220) et (311) n'apparaissent pas sur les diffractogrammes. L'apparition des structures pyramidales sur le dessus du dépôt peut indiquer que la température pour laquelle les pics (220) et (311) vont apparaître est décalée vers de plus hautes températures. Entre 150 et 450 °C, la capacité surfacique reste stable entre 35 et 30 mF.cm⁻². Pour une température supérieure à 450 °C, nous pouvons voir une nette diminution de la capacité surfacique correspond à l'apparition des structures en surface des films.

A la température de 350 °C, la conductivité est de 1000 S.cm⁻¹, la densité est de 72 % et la capacité surfacique de décharge est de 32 mF.cm⁻². Ces résultats semblent très similaires à ceux obtenus dans le premier bâti.

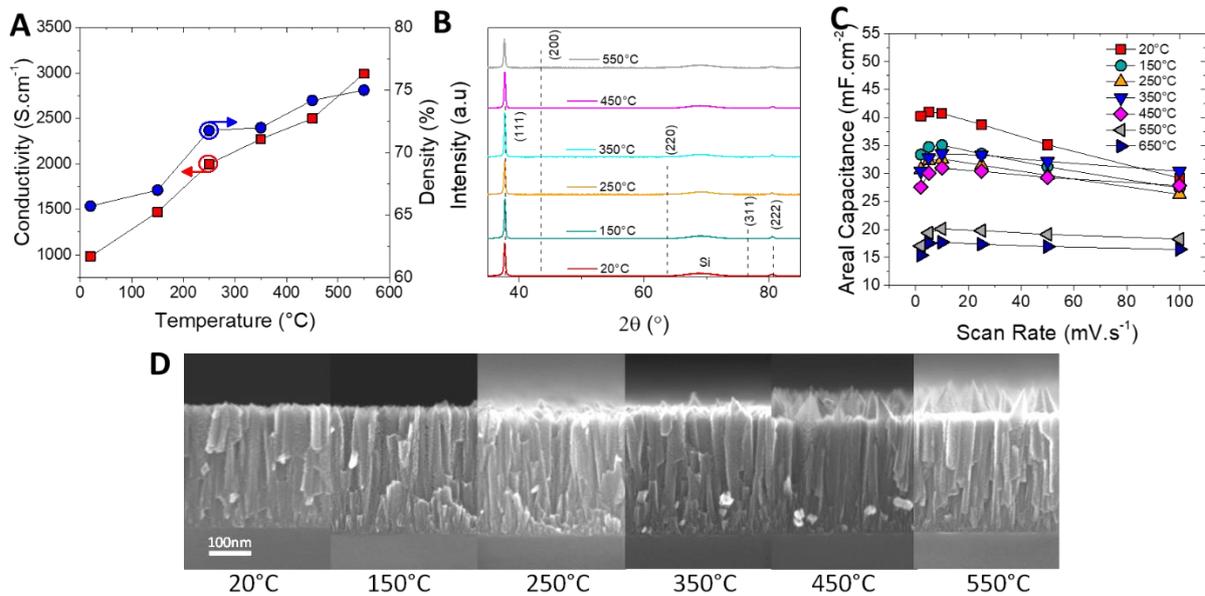


Figure III.40 (A) Conductivité et densité, (B) diffractogramme, (C) capacité surfacique de décharge et (D) images MEB vue de coupe en fonction de la température de dépôt du bâti de pulvérisation cathodique Alliance Concept CT200

VII Conclusion

Dans cette étude, nous avons vu que les paramètres de dépôt de VN par pulvérisation cathodique amenaient de grands changements aussi bien de morphologie, de structures cristallines, ce qui a pour conséquence de diminuer ou d'augmenter la conductivité électrique et la capacité surfacique des dépôts.

Une augmentation de la température de dépôt a pour effet de densifier la morphologie, augmentant la conductivité mais diminuant la capacité. Pour une température de dépôt supérieur à 450 $^{\circ}C$, la structure cristalline du VN change et la conductivité diminue, permettant de conclure que la structure cristalline permettant d'avoir la meilleure conductivité est un VN orienté préférentiellement (111) avec texture de fibre. La capacité quant à elle continue de diminuer. Suivant le type de dispositif souhaité, la température de dépôt sera faible afin d'avoir une grande capacité surfacique et donc une grande densité d'énergie ou bien élevée pour privilégier la conductivité électrique et ainsi avoir une grande densité de puissance : cette optimisation nous permet donc de pouvoir moduler à souhait les propriétés de nos électrodes. La capacité maximale a été mesurée pour un film mince de VN de 340 nm déposé à température ambiante à est de 50 $mF \cdot cm^{-2}$ soit 436 $F \cdot g^{-1}$, ce qui est supérieure aux capacités obtenues par la même méthode de dépôt et à la même température de dépôt dans la littérature^{118,123,125,126,155}.

A l'inverse de la température, augmenter la pression de dépôt revient à augmenter la porosité intracolonnaire de la couche de VN. Ainsi, plus la pression de dépôt est élevée, plus la porosité sera importante. Cela a pour conséquence de diminuer la conductivité électrique tout en augmentant la capacité surfacique. La gamme de pression étudiée n'a pas d'influence sur la structure cristalline du dépôt.

Par la suite, une optimisation des paramètres de dépôt a été faite. Nous avons vu que le fait de changer uniquement deux paramètres du dépôt permet de doubler la capacité surfacique pour une même épaisseur. Un dépôt fait à 100 °C et 10^{-2} mbar a la plus grande capacité surfacique à basse vitesse de balayage (363 F.g^{-1}) mais diminue très rapidement lors de l'augmentation de la vitesse. A l'inverse, un dépôt fait à 450 °C et 5.10^{-3} mbar a une basse capacité surfacique (128 F.g^{-1}) mais reste stable même à haute vitesse. Nous pensons que faire les dépôts à 5.10^{-3} mbar et 350 °C semble être le compromis idéal pour obtenir une capacité de 30 mF.cm^{-2} (200 F.g^{-1}) stable entre 2 et 100 mV.s^{-1} si nous tenons compte d'une épaisseur de 340 nm. De plus, il a été démontré que la modification des paramètres n'influence pas la capacité de rétention des dépôts.

Enfin, une étude de l'épaisseur des dépôts afin d'augmenter la quantité de matière de l'électrode fut effectuée. Elle a démontré que le VN change d'orientations dès que les dépôts présentent une épaisseur supérieure à $1 \mu\text{m}$. Ainsi, la croissance du VN change et amène une diminution de la conductivité électronique. La caractérisation électrochimique a montré que la capacité surfacique n'augmentait pas de façon linéaire avec l'épaisseur dû à une limitation de la diffusion des ions dans l'électrode. Cette conclusion montre que l'augmentation de la capacité surfacique d'une électrode de micro-supercondensateurs peut présenter certaines limitations dès lors que les couches ne sont pas « assez poreuses ». Une alternative doit être envisagée pour augmenter les performances surfaciques d'une électrode de VN en limitant l'épaisseur de la couche à moins de $1 \mu\text{m}$: nous proposons de travailler sur le dépôt de VN par ALD sur des microstructures 3D qui permettront de découpler la capacité surfacique tout en maintenant l'empreinte surfacique du micro-dispositifs constants. Cette étude sera présentée en chapitre 6.

Un transfert de technologie vers un second bâti à montrer, après quelques modifications de paramètres, qu'il été possible d'obtenir les mêmes résultats. Cela prouve l'excellent reproductibilité de la pulvérisation cathodique et la pertinence de notre optimisation pour comprendre les relations structures/propriétés de nos couches minces.

Dans le chapitre suivant, des micro-dispositifs seront formés à partir de ces films minces de VN. Deux électrodes seront utilisées pour faire des micro-dispositifs « face/face ». Des films de VN seront par la suite gravés afin de former des micro-dispositifs à électrodes interdigitées.

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

Ce chapitre est consacré à la compréhension du mécanisme de stockage de charges dans le nitrure de vanadium (VN) déposé par pulvérisation cathodique.

Afin d'étudier le stockage de charge, une connaissance approfondie du matériau est nécessaire. Bien que les diffractogrammes du VN montre un VN orienté préférentiellement (111), la présence d'oxyde de surface n'est pas visible sur le diffractogramme mais ne peut pas être négligée, surtout si cet oxyde est amorphe. Afin de déterminer la composition dans toute l'épaisseur des films minces, des caractérisations avancées ont été entreprises sur le plateau d'analyse de surface de l'université de Lille. Ainsi nous avons utilisé la spectrométrie de masse à ionisation secondaire temps de vol (abrégé par ToF-SIMS (pour Time-of-Flight Secondary Ion Spectrometry)) afin de creuser une couche mince de VN (100 nm) et de faire une analyse qualitative des éléments composant la couche. Deux cratères ont été creusés lors de cette expérience : le premier cratère a été creusé en s'arrêtant dans le milieu de la couche tandis que le second cratère a été creusé jusqu'à l'interface VN / Si₃N₄. Afin de connaître précisément la composition des éléments dans le film, des mesures par spectrométrie photoélectronique X (ou XPS pour X-ray Photoelectrons Spectrometry) ont été faites en surface et dans les deux cratères.

La seconde partie de ce chapitre présente des mesures operando par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) d'échantillons de VN préparés dans le second bâti de pulvérisation cathodique. Ces mesures, réalisées en environnement liquide et durant lesquelles l'échantillon est soumis à des cycles de charges / décharges répétés, ont été effectuées sur la ligne ROCK (pour Rocking Optics for Chemical Kinetics) du synchrotron Soleil.

I Détermination de la composition du VN

I.1 Description des techniques de caractérisation

I.1.1 Principe du ToF SIMS

Afin d'effectuer des mesures par ToF-SIMS, un canon à ions primaires accélère les ions vers la surface de l'échantillon. Lors de l'impact avec la surface, de nombreuses particules sont éjectées de la surface (épaisseur sondée < 4 couches atomiques) et ionisées (ions secondaires). L'application d'un potentiel entre l'échantillon et l'analyseur va permettre l'accélération des ions vers l'analyseur (Fig IV.1A). Le bâti étant sous ultravide, l'analyseur va alors mesurer le temps de libre parcours de chaque élément afin de déterminer la nature de l'ion. Le temps de libre parcours est relié à la masse de l'ion suivant l'équation IV.1. t_{ToF} représente le temps de libre parcours, L est la distance échantillon/analyseur, m est la masse de l'ion, E_0 est l'énergie initial de l'ion avant son accélération et U est le potentiel d'extraction. Il est ainsi possible de déterminer quels sont les matériaux composant l'échantillon.

$$t_{ToF} = L \sqrt{\frac{m}{2q(E_0+U)}} \quad \text{Equation IV.1}$$

Cette technique est non quantitative car elle est soumise à un effet de matrice. Le rendement d'ionisation va dépendre de l'élément mais aussi de l'environnement chimique. La détection d'un élément peut varier de plusieurs ordres de grandeurs si l'élément est sous forme métallique ou oxydée. De ce fait, la quantification par ToF SIMS est compliquée¹⁶⁷.

Afin de déterminer la présence des ions dans toute la profondeur d'une couche, un second canon à ions accélérés à des énergies plus basses (quelque centaine d'eV à 1keV) que le canon à ion utilisé pour l'analyse peut être utilisé afin de pulvériser la surface. Ce mode de fonctionnement est alors appelé « dual beam mode » et fonctionne alors par cycle (Fig IV.1B). Dans un premier temps, le faisceau d'analyse est envoyé sur l'échantillon et forme les ions de surface. Pendant ce temps, le potentiel d'accélération (ici extraction potentiel) permet l'accélération des ions vers l'analyseur, durant une courte période ($\approx 10 \mu s$). Afin de ne pas mesurer les ions issus du faisceau de pulvérisation, ce potentiel est interrompu. Par la suite, le faisceau de pulvérisation est enclenché afin de graver le matériau pendant une durée fixe à une vitesse de gravure pouvant atteindre $1 \mu m \cdot h^{-1}$ suivant le matériau. Puis un nouveau cycle commence. Cela permet donc de déterminer de quels éléments sont composés les films dans toute leur épaisseur.

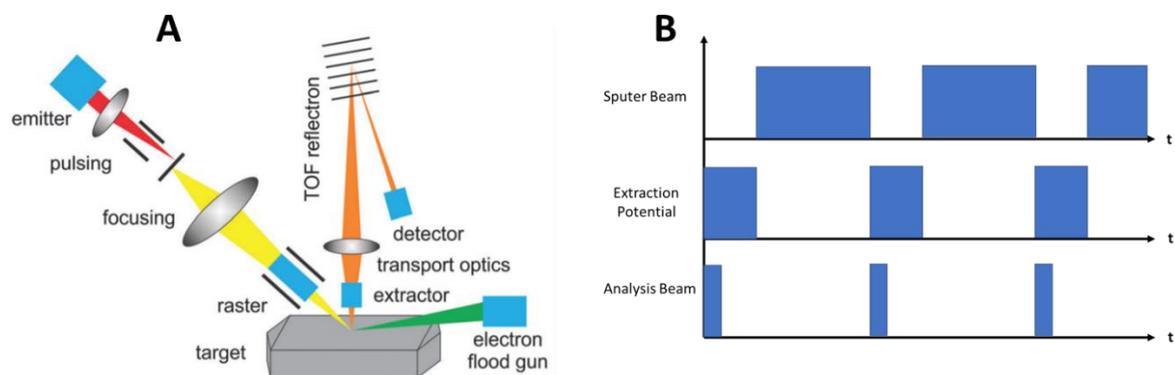


Figure IV.1 (A) Schéma de principe d'un ToF SIMS¹⁶⁸ et (B) cycle d'une mesure par ToF SIMS en dual beam mode

1.1.2 Principe de l'XPS

Un atome est constitué d'un cœur entouré d'électrons reliés par une énergie de liaison (E_L). Le but d'une mesure XPS est d'exciter les électrons de cœur par l'utilisation de rayons-X d'énergie $h\nu$. Lorsque que l'énergie apportée par les rayons-X devient supérieur à l'énergie de liaison, les électrons de cœur sont libérés de leur atomes et ont une énergie appelée énergie cinétique (E_C). Un analyseur capte alors les électrons et mesure leur énergie cinétique permettant ainsi de retrouver l'énergie de liaison de l'atome grâce à l'équation IV.2. Dans cette équation, Φ représente le travail de sorti et dépend du spectromètre (en général autour de 4 eV). Chaque atome possédant une énergie de liaison propre, il est possible de déterminer quel élément est présent en surface (profondeur d'analyse = 5 nm) de l'échantillon en faisant varier l'énergie des rayons-X incident (entre 0 à 1000 eV).

$$E_L = h\nu - E_C - \Phi \quad \text{Equation IV.2}$$

1.2 Déroutement de la mesure

Comme expliqué dans l'introduction du chapitre, le VN utilisé lors de cette mesure a été déposé par pulvérisation cathodique réactive dans le bâti Alliance concept DP650. L'échantillon étudié est composé d'un film mince de VN d'une épaisseur de 100 nm déposé à 350 °C, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar sur du Si_3N_4 . Afin que l'échantillon ne s'oxyde pas à l'air, ce qui fausserait les résultats, il est stocké en boîte à gant sous argon. Malgré cela, l'exposition à l'air est inévitable lors de la récupération de l'échantillon après dépôt et de l'introduction dans la chambre de mesure ToF SIMS - XPS. Les bâti ToF SIMS et XPS sont reliés par une chambre maintenue sous ultra vide ($<10^{-9}$ mbar) permettant d'éviter au maximum la contamination du film lors de la transition entre les deux chambres de mesure.

Dans un premier temps, l'échantillon est collé sur un support et inséré dans le bâti ToF SIMS par la chambre sous ultravide. L'analyse est effectuée en dual beam mode. Les ions utilisés pour la caractérisation dans le ToF SIMS sont des ions de bismuth (Bi^+) et les ions utilisés pour la pulvérisation sont des ions de césium (Cs^+). La zone de mesure est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ tandis que la zone de pulvérisation est de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$. Une telle différence de taille des zones permet d'éviter des effets de bord indésirables qui pourraient fausser la mesure. La mesure est donc effectuée sur tout l'épaisseur (100 nm) du film mince de VN. La chambre utilisée pour ses mesures est un ToF SIMS V (Fig IV.2A).

Afin de pouvoir quantifier les éléments par XPS dans la couche, des cratères ont été usinés à la moitié de l'épaisseur du film mince (50 nm) et jusque l'interface VN / Si_3N_4 (95 nm). La transition vers la chambre d'XPS se fait sous ultravide, permettant d'éviter les contaminations. Le bâti utilisé par les analyses XPS est un XPS Kratos, Axis Ultra^{DL} (Fig IV.2B) utilisant une source de rayons X Al $K\alpha$ monochromatisée ($h\nu = 1486.6$ eV) et la pression de l'enceinte d'analyse est de $5 \cdot 10^{-9}$ Torr. Les spectres obtenus ont été analysés grâce au logiciel Casa XPS. Les analyses ont été effectuées sur le plateau d'analyses de surface de l'université de Lille.

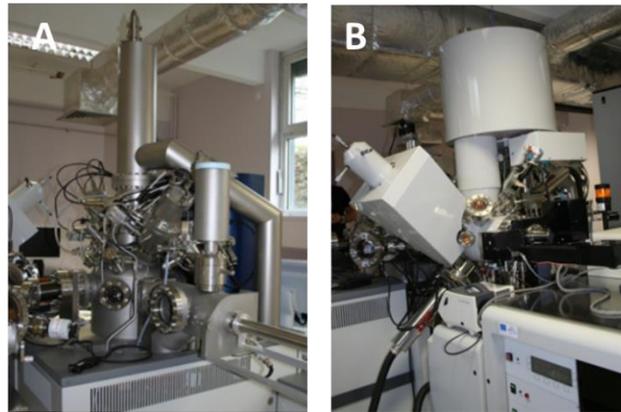


Figure IV.2 (A) ToF SIMS V et (B) XPS Kratos, Axis Ultra DLD

I.3 Mesure qualitative de la composition par ToF SIMS

Suivant le procédé développé précédemment, un échantillon de 100 nm de VN fait par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive (Puissance = 150 W, Pression = $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, Flux Ar / N₂ = 50 / 10 sccm et température = 350°C) est analysé par ToF SIMS.

La figure IV.3 montre le profil des ions VN⁻, SiN⁻ et Si⁻ en fonction du temps donc de la profondeur de l'échantillon. Nous pouvons voir une réduction de l'intensité du VN et une augmentation de celle du SiN vers 1100 s. Cela signifie donc que l'érosion totale de la couche de VN est faite en à peu près 1200 s. En considérant que la vitesse de gravure ne varie pas sur l'ensemble de l'épaisseur, cette vitesse est de 5 nm.min⁻¹. Ainsi, lors de la préparation des cratères pour l'analyse XPS, des temps d'abrasion 600 s et 1100 s seront utilisés pour se positionner à la moitié (50 nm) de la couche et à l'interface (95 nm) VN / Si₃N₄.

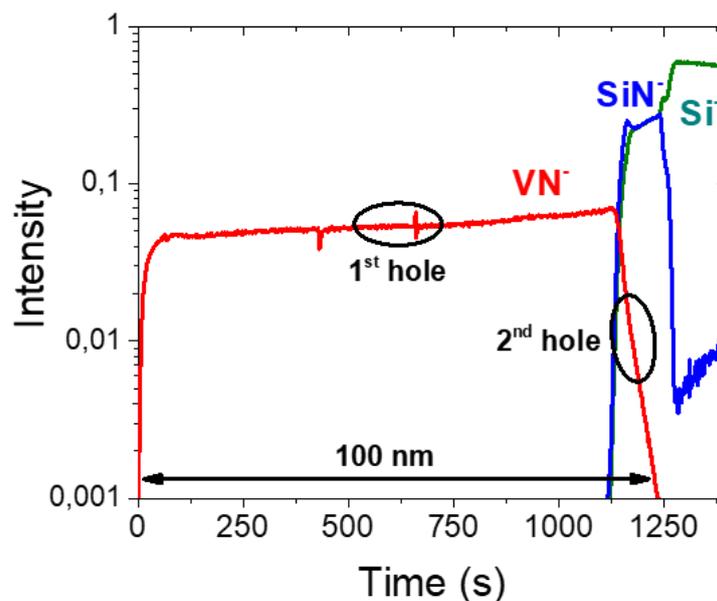


Figure IV.3 Profil ToF SIMS des ions VN⁻, SiN⁻ et Si⁻ en fonction de la durée de la mesure

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

Nous pouvons voir sur la figure IV.4 que le profil du VN ainsi que d'oxydes de vanadium et d'oxynitride de vanadium. Nous voyons que les profils de certains oxydes ou oxynitrides suivent celui du VN et ce, quel que soit la profondeur. Cela indique alors leur présence dans tout le film. Le ToF SIMS fragmentant les molécules, il est difficile de déterminer précisément de quel(s) oxyde(s) est / sont originaire(s) les anions créent lors de l'ionisation. Nous pouvons juste conclure à la présence d'oxydes lié à des atomes de vanadium dans toute la couche.

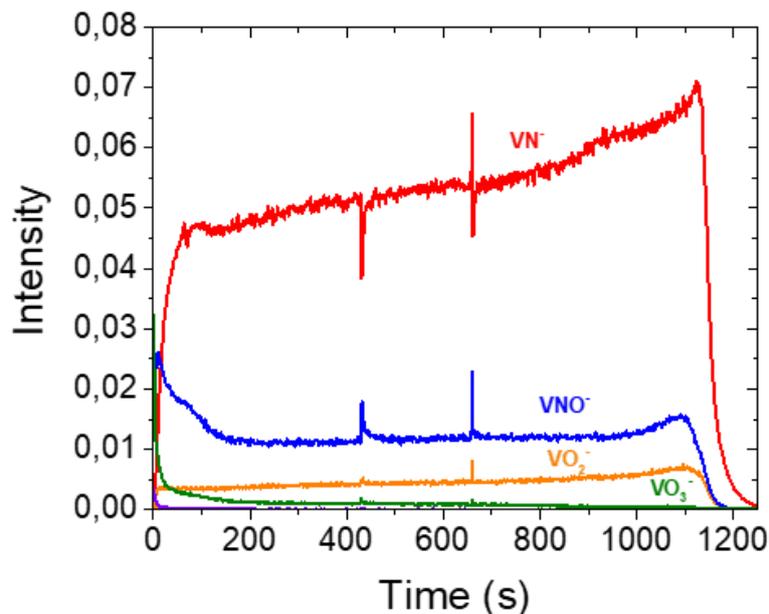


Figure IV.4 Profil ToF SIMS du VN et d'oxydes de vanadium

I.4 Mesure quantitative de la composition par XPS

À la suite de l'analyse par ToF SIMS, des analyses XPS sont faites sur l'échantillon. En plus de l'analyse de surface, les deux cratères à plusieurs profondeurs vont permettre l'analyse du VN à la moitié de film (≈ 50 nm) et à l'interface VN / Si_3N_4 (≈ 5 nm).

Dans un premier temps, un spectre de survol a été réalisé dans une gamme d'énergie allant de 1200 à -5 eV (Fig IV.5) permettant de déterminer les éléments présents à chaque niveau (surface, cratère intermédiaire et interface). La présence de césium sur le spectre de survol (Fig IV.5) permet de vérifier que l'analyse est bien effectuée dans un cratère. Les spectres réalisés entre 501 et 556 (Fig IV.5) permettent l'acquisition des pics O 1s, V 2p_{1/2} et V 2p_{3/2}. Des bornes en énergie de 390 à 406 eV ont été utilisées pour analyser les niveaux de cœur N 1s (Fig IV.6) tandis que les pics de cœur C 1s (Fig IV.7) sont analysés dans des gammes d'énergie comprises entre 275 à 294 eV. Chaque spectre a été recalé en énergie sur la position du pic oxyde de l'orbitale O 1s (à 530 eV) comme proposé par Biesinger¹⁶⁹. La quantification a été effectuée après soustraction d'une ligne de base de type Shirley. Les spectres V 2p ont été décomposés suivant les résultats de Glaser et al¹⁷⁰ en négligeant la présence du pic satellite de VN.

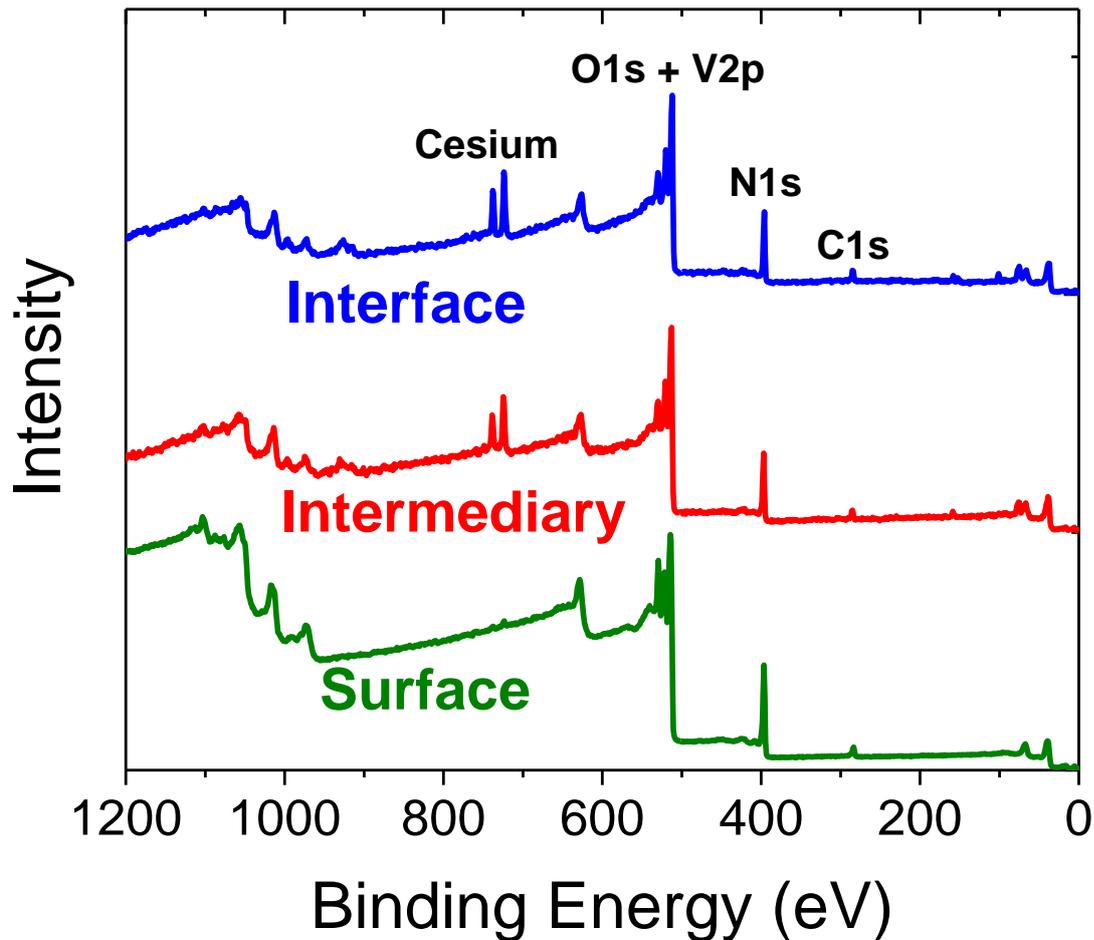


Figure IV.5 Spectres de survol montrant les différents éléments présents dans le cratère intermédiaire. La présence de césium indique que le mesure est faite dans les cratères

Nous pouvons distinguer deux couples de pics sur les spectres V 2p (Fig IV.6) : les pics V 2p_{3/2} situés entre 512 et 520 eV et les pics V 2p_{1/2} entre 520 et 528 eV. Les pics situés à 513.74 (surface) et 513.02 (cratère intermédiaire) peuvent être attribués à du VN¹²¹. Les pics en surface à 514.83 et 514 eV dans le cratère intermédiaire peuvent, selon Glaser¹⁷⁰, être attribués à la présence d'un oxyde de vanadium de degré d'oxydation + III, vraisemblablement du V₂O₃. Le pic à plus haute énergie de liaison (516.8 ou 516.21 eV en surface et en milieu de couche) seraient alors dû à la présence d'un oxyde de vanadium de degré d'oxydation supérieur à du + III, soit un vanadium + IV (par exemple¹⁷¹ du VO₂) soit un oxyde mixte + III / + IV. Nous pouvons voir que l'intensité du pic de VN est plus élevée au milieu de couche qu'en surface, montrant la présence d'une couche d'oxyde de vanadium en surface du VN. Nous retrouvons les pics du vanadium + III et supérieur à + III, mais à plus faible intensité, dans le cratère intermédiaire ainsi qu'à l'interface VN / Si₃N₄. Deux explications sont possibles pour expliquer la présence d'oxydes de vanadium dans la couche : (i) soit de l'oxygène est présent lors du dépôt de VN dans le bâti de pulvérisation cathodique, (ii) soit une couche d'oxyde se forme dans la porosité du VN lors d'exposition à l'air. Les pressions lors du dépôt étant assez basses, une contamination lors du dépôt n'est pas envisageable. La deuxième hypothèse est plus plausible.

Le spectre O 1s (Fig IV.6) peut être décomposé en une superposition de 3 spectres. Les deux pics à hautes énergies sont attribués à la présence de contamination d'espèces organiques de types CNOx,

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

venant se déposées lors de l'exposition de l'échantillon à l'air. Leur présence dans la couche montre que ces espèces viennent se fixer dans la porosité du VN. Le pic à plus basse énergie (530 eV) correspond alors à un oxyde ou un oxynitride de vanadium. Les différents pics d'oxydes de vanadium étant proche en énergie, il est très difficile d'attribuer ce pic à un oxyde particulier. Nous voyons la présence de ses trois pics même dans les deux cratères, soutenant notre hypothèse de la présence d'oxyde de vanadium sur les flancs des colonnes.

En analysant l'environnement de l'azote dans la couche de VN, i.e. les spectres¹⁷⁰ N 1s à 397.3 eV (Fig IV.7), nous pouvons vérifier si l'azote est liée à un métal ou à d'autres espèces permettant de confirmer la présence de VN dans toute la couche. Nous pouvons observer un pic à plus basse énergie représentant un VN oxydé. A plus haute énergie, nous retrouvons les contaminations de NOx.

Nous pouvons voir sur les spectres C 1s (Fig IV.8), la présence d'un pic 282.39 eV pouvant correspondre à du carbure de vanadium (VC). Etrangement, ce pic est présente uniquement dans la couche et pas en surface. Les trois pics à plus haute énergie sont des carbones de contamination dû à l'exposition à l'air. Une fois encore, la présence des carbones de contamination dans la couche (avec une intensité plus faible) prouve la porosité du dépôt, prépondérante pour des applications en supercondensateur.

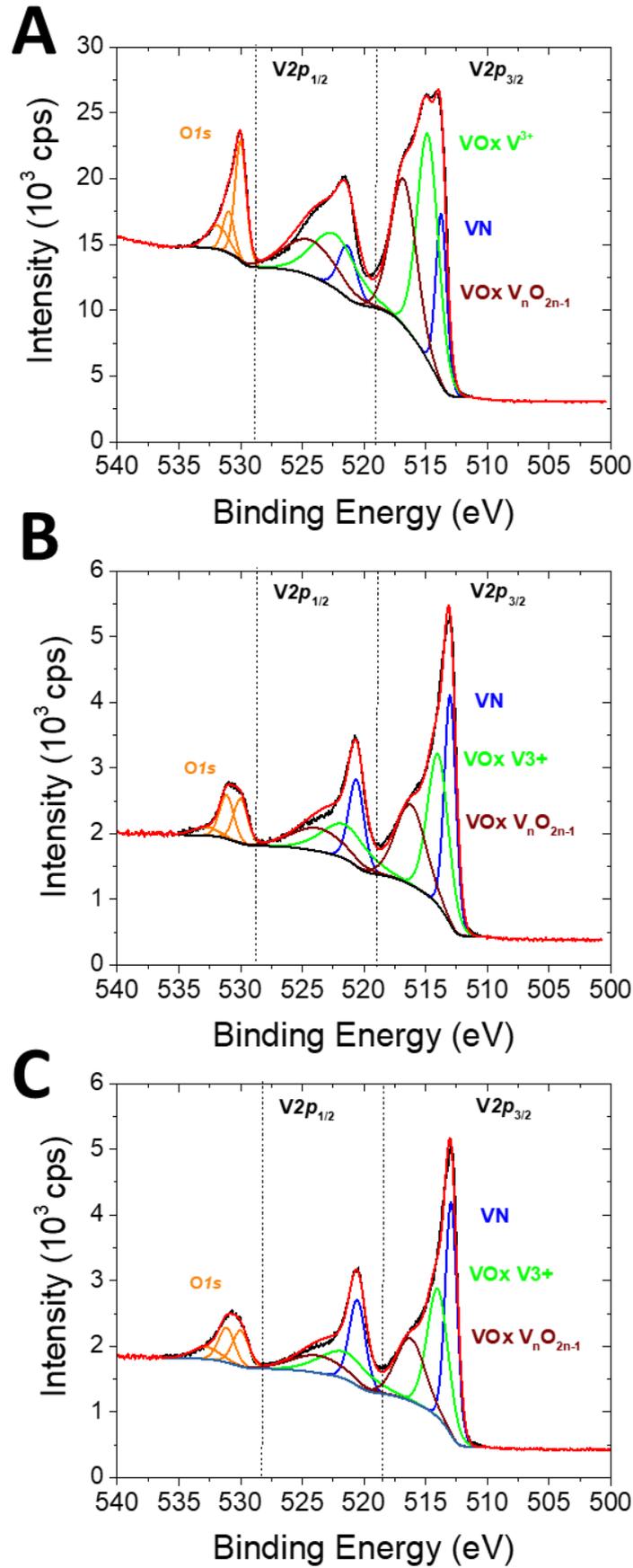


Figure IV.6 Spectres O 1s et V 2p de surface (A), du cratère intermédiaire (B) et à l'interface VN / Si_3N_4

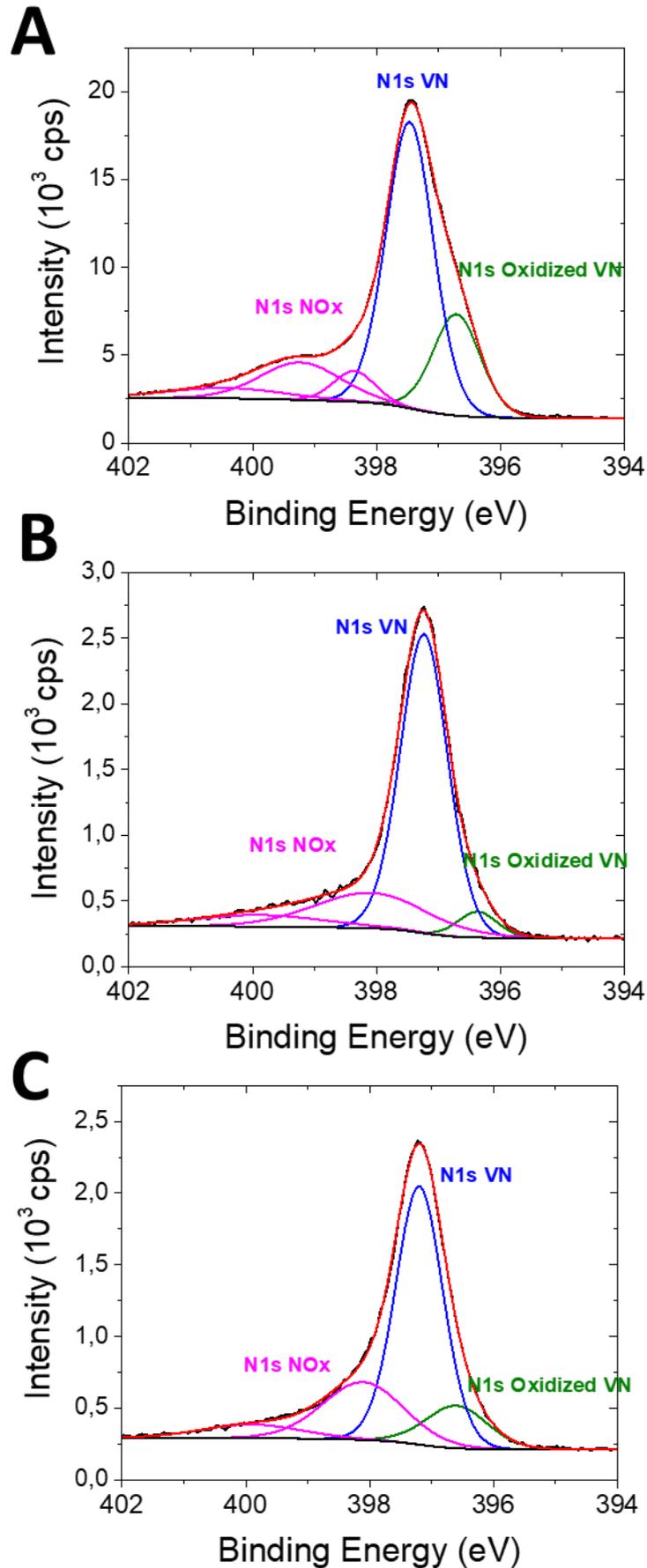


Figure IV.7 Spectres N 1s de surface (A), du cratère intermédiaire (B) et à l'interface VN / Si₃N₄

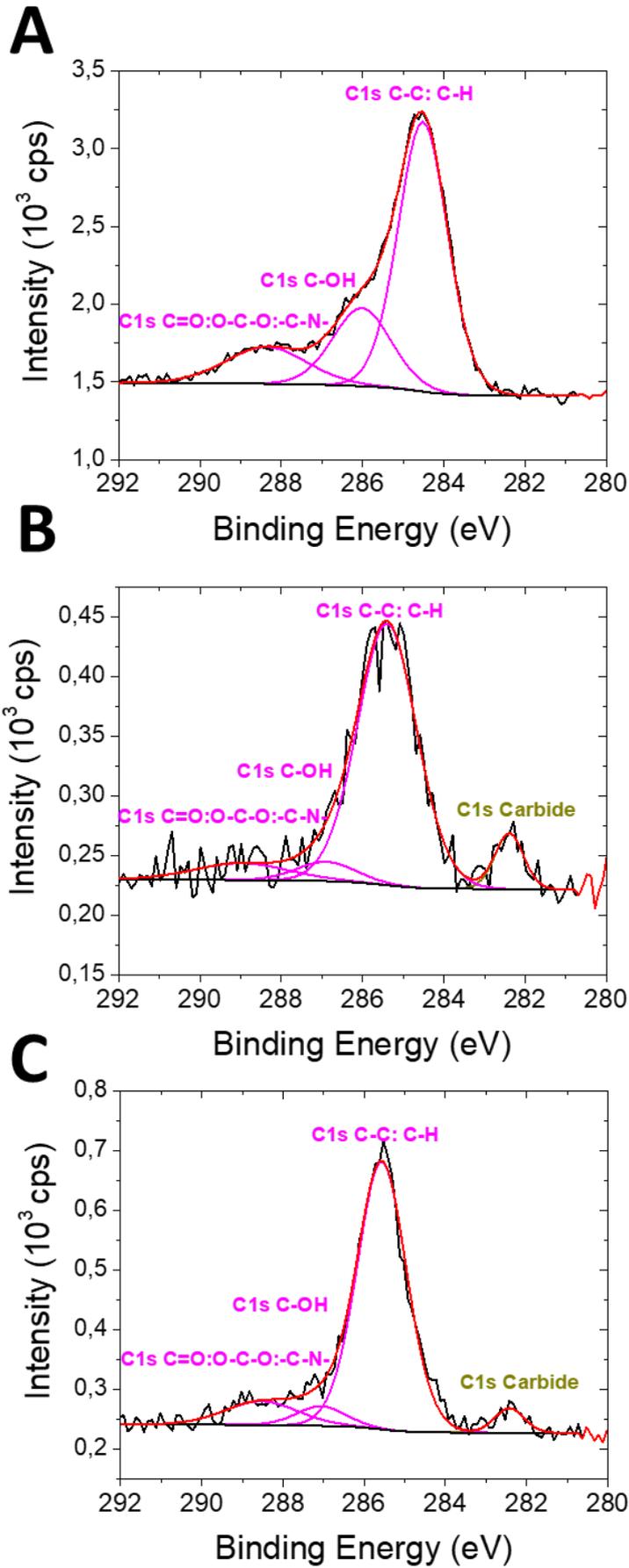


Figure IV.8 Spectres C1s de surface (A), du cratère intermédiaire (B) et à l'interface VN / Si_3N_4

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

Le tableau IV.1 rapporte la composition atomique dans la couche et le tableau IV.2 les ratios des différents éléments. Nous pouvons voir que le rapport V / N est supérieur à 1, nous indiquant une légère sous stœchiométrie en azote du film. La présence d'oxygène dans toute la couche indique la formation de VO_x, attribuée à du V₂O₃, VO₂ et un mixte des deux oxydes, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par ToF SIMS. Un rapport N / O montre qu'il y a deux fois plus d'azote que d'oxygène. Dans notre cas, notre film serait alors composé à 67 % de VN et 33 % de VO_x.

Tableau IV.1 Composition de du film mince de VN de 100 nm d'épaisseur

% atomique	Surface	Intermédiaire	Interface
N	37.1	32.9	28.7
O	15.4	13.3	13.0
V	38.5	45.0	38.0
C	8.9	8.7	15.9
Si	/	/	4.4

Tableau IV.2 Rapport des différents éléments du film mince de VN de 100 nm d'épaisseur

Ratio	Surface	Intermédiaire	Interface
N/C	4.2	3.8	1.8
N/O	2.4	2.5	2.2
V/N	1.0	1.4	1.3
V/O	2.5	3.4	2.9

III Caractérisation par spectroscopie d'absorption X en mode operando

La compréhension du phénomène de stockage de charge du VN n'est pas encore totalement établi. Dans la plupart des études, des techniques in-situ sont utilisées pour caractériser le VN^{117,125} mais ne reflètent pas le réel comportement du matériau lors du cyclage. De plus, elles sont rarement appliquées à des couches minces. Afin de réellement caractériser les mécanismes mis en jeu lors du cyclage d'une électrode, une caractérisation operando, c'est-à-dire, durant le fonctionnement normal d'une électrode soumise à des cycles de charge / décharge, est nécessaire. Les processus de stockage aux électrodes dans un supercondensateur étant rapides, les durées d'acquisition doivent être de quelques secondes ou moins, ce qui est extrêmement rare.

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

La spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS) couplée à une source synchrotron permet l'acquisition de spectre à grande vitesse avec une intensité de signal suffisamment élevée pour pouvoir réaliser la caractérisation d'électrodes de supercondensateurs plongées dans un électrolyte.

III.1 Principe de la spectroscopie d'absorption X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons-X (ou XAS pour X-ray Absorption Spectroscopy) consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption de l'échantillon en fonction de l'énergie des rayons-X incidents. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'ordre local d'un atome (distances interatomiques, nature et nombre de voisin, ...). Le couplage une source synchrotron permet de produire des rayons-X très intenses et ajustables. Le principe de la mesure est assez similaire à l'XPS, un faisceau de rayon-X incident d'énergie ajustable permet le balayage en énergie autour du seuil d'absorption d'un atome. Chaque atome ayant un seuil d'absorption différent, cette technique permet d'étudier l'évolution de la valence d'un atome sélectionné.

La figure IV.9 montre un spectre typique d'une caractérisation XAS. Les spectres sont composés de deux zones : XANES et EXAFS.

Lorsque l'énergie du faisceau incident est inférieure à l'énergie d'ionisation de l'atome mais assez intense pour mettre la transition électronique vers les premiers niveaux inoccupés, on peut observer une légère augmentation de l'absorption X appelée préseuil. Quand l'énergie atteint l'énergie d'ionisation de l'atome, l'absorption augmente brusquement pour former le seuil. La position du seuil dépend de l'atome étudié et varie linéairement avec son état de valence. Quand l'énergie incidente devient un peu plus élevée que l'énergie d'ionisation, un électron de cœur d'une orbitale K, L, ... appelé aussi photoélectron est émis et diffusé par les atomes voisins, formant des interférences visibles par des oscillations sur le spectre d'absorption pour des énergies dépassants l'énergie de seuil d'à peu près 50 eV. La zone regroupant le préseuil, seuil et les oscillations est alors appelée XANES (pour X-ray Absorption Near Edge Structure) et donne des informations sur la structure électronique de l'atome étudié et l'ordre local autour de lui.

Par la suite, des interférences entre les photoélectrons et des atomes proches font osciller l'absorption X sur plusieurs centaines d'eV. Cette zone est appelée EXAFS (pour Extended X-ray Absorption Fine Structure) permet de déterminer les distances interatomiques et la coordinence entre l'atome étudié et ses voisins.

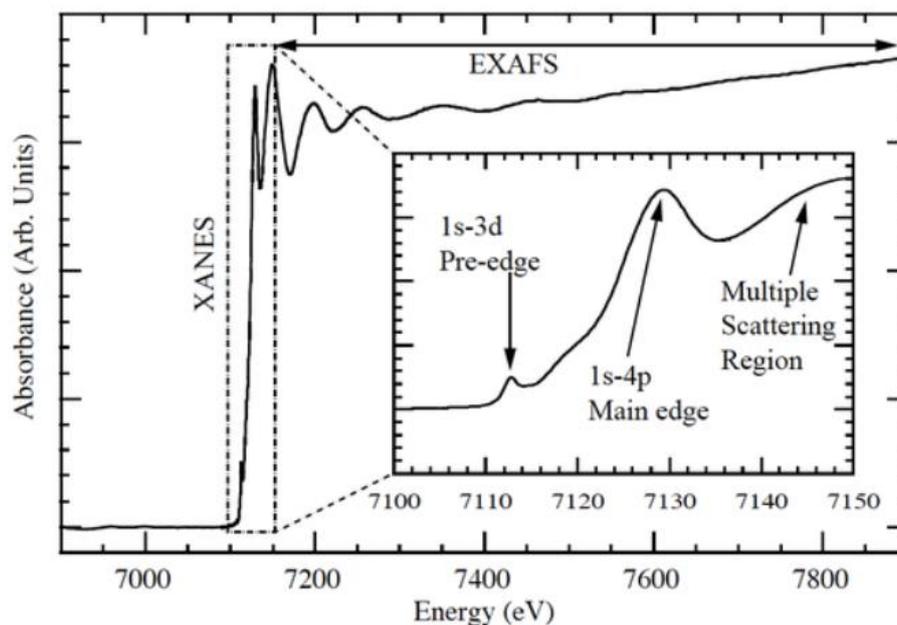


Figure IV.9 Spectre d'absorption des rayons-X au seuil K du Fe^{172}

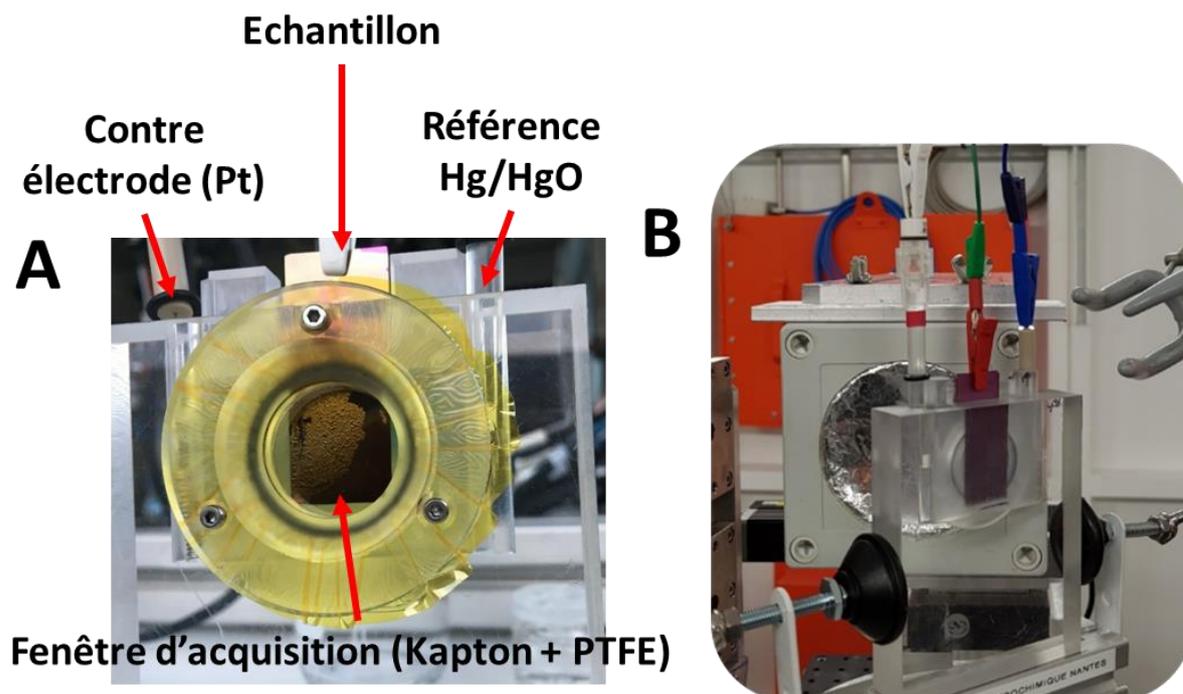
III.1 Déroulement de la mesure

La caractérisation XAS a été effectuée au synchrotron Soleil sur la ligne ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics) en collaboration avec Antonella Iadecola, Ingénieur de recherche RS2E sur cette ligne de lumière. Cette ligne, mise en service en 2015 permet l'analyse de réactions rapides dans le domaine de la catalyse, des batteries ou des supercondensateurs grâce à un balayage en énergie rapide et des durées d'acquisition courte (≈ 25 ms par spectres) sur des gammes d'énergie allant de 4 à 43 KeV. La taille du faisceau incident est de $0.3 \times 3 \text{ mm}^2$.

III.1-1 Cellule de test et préparation des échantillons

Dans notre cas, un substrat est nécessaire pour le dépôt de VN. Afin de rester dans les mêmes conditions de dépôt et être cohérent avec l'étude réalisée dans le chapitre 3, l'utilisation d'un substrat de silicium est requise. En conséquence la présence de ce substrat ne nous permet pas de réaliser la mesure en transmission. La mesure est donc effectuée par fluorescence (en réflexion) en utilisant un détecteur PIPS. Souhaitant déterminer la variation de valence du vanadium, la mesure est effectuée au niveau du seuil K du vanadium à 5 465 eV.

Les cellules utilisées ont été réalisées à l'IMN (Institut des Matériaux de Nantes) dans le groupe de Thierry Brousse et sont adaptées à la mesure par fluorescence (Fig IV.10). Elles ont été mises au point par Camille Douard et réalisées par Fanch Guillou. Elles sont composées d'un réservoir dans lequel l'échantillon, une électrode de référence Hg/HgO et une contre électrode sont immergés dans l'électrolyte. Une fenêtre composée d'une feuille de kapton et d'une seconde feuille en téflon (PTFE) permet le passage des rayons-X tout en empêchant les fuites d'électrolyte. Deux cellules ont été réalisées, une ayant une distance fenêtre / surface de l'échantillon de $150 \mu\text{m}$ et une seconde de $80 \mu\text{m}$.



Les dépôts ont été réalisés sur des lamelles de silicium, adaptées aux cellules de test, de 20 mm de largeur et de 42 mm minimum de hauteur afin pour pouvoir prendre le contact sur une zone qui n'est pas en contact avec l'électrolyte. Une couche de Si_3N_4 a été déposée sur les lamelles afin de protéger le silicium du KOH utilisé durant le cyclage. Les dépôts de VN ont été réalisés par pulvérisation cathodique réactive dans le bâti Alliance Concept CT200 (après transfert technologique). Les paramètres de dépôts sont ceux déterminés dans le chapitre 3 ($350\text{ }^\circ\text{C}$, 7.5×10^{-3} mbar, 150 W, débit Ar / $\text{N}_2 = 25 / 5$ sccm) pour des épaisseurs de 340 nm et 1 μm .

III.1-2 Optimisation du rapport signal/bruit

Afin d'avoir la meilleure précision possible lors de l'exploitation des spectres, l'intensité du signal doit être maximisée pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit (S/B) possible. Pour cela, plusieurs précautions sont à prendre. Mesurant la réflexion et non la transmission, le détecteur est positionné de manière à avoir le plus d'intensité possible.

Des tests dans différentes concentrations d'électrolyte ont été effectués avec la cellule possédant un écart fenêtre / échantillon de 80 μm : ces tests ont été menés avec des couches de VN de 1 μm . Nous pouvons voir sur les figures IV.11A et B que, comparé aux spectres réalisés avec du KOH à différentes concentrations (0.1 M ou 0.5 M), le spectre obtenu avec du KOH concentré à 1 M présente un niveau de bruit plus important caractéristique d'un faible rapport signal sur bruit. Afin d'être le plus proche possible des conditions expérimentales utilisées durant cette thèse, nous avons réalisé les mesures operando dans une solution de KOH 0.5M.

Dès lors que nous avons fixé la concentration du KOH, il faut maintenant minimiser la quantité d'électrolyte que les rayons-X doivent traverser pour maximiser le rapport signal sur bruit. Nous avons

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

donc réalisé un test des deux cellules (80 μm et 150 μm d'écart entre la fenêtre et l'échantillon). Pour ce test, nous avons utilisé des couches de VN de 1 μm d'épaisseur. Nous pouvons voir sur les figure IV.11 C et D que plus la quantité d'électrolyte présente entre la fenêtre d'acquisition et l'échantillon est élevée, plus le signal sera bruité. De ce fait, la cellule ayant un écart de 80 μm est le meilleur choix.

Le dernier paramètre expérimental pouvant jouer un rôle est la quantité de matériau analysé. En théorie, plus le nombre d'atomes sondés est important, meilleur sera la réponse. Nous avons donc comparé des couches de 340 nm et de 1 μm (Fig IV.11E et F) plongées dans une solution de KOH concentré à 0.5 M dans la cellule présentant une distance surface / échantillon de 80 μm .

Pour résumer, les conditions optimisées par la réalisation de mesures operando sont :

- L'utilisation de la cellule de 80 μm ,
- Nature de l'électrolyte = KOH à 0.5 M
- Épaisseur de VN = 1 μm .

Ces paramètres seront alors utilisés pour notre mesure.

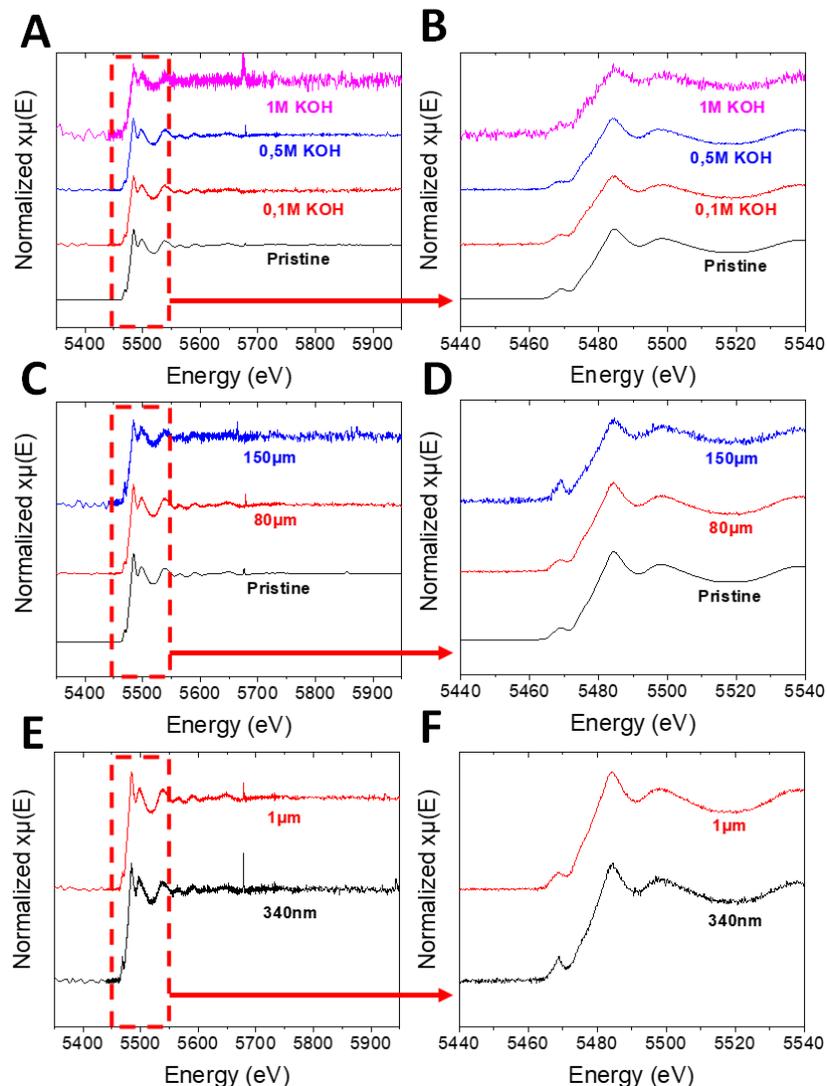


Figure IV.11 (A) et (B) spectres en fonction de la concentration de KOH ; (C) et (D) spectres en fonction de la distance fenêtre / échantillon ; (E) et (F) spectres en fonction de l'épaisseur des couches de VN

III.2 Mesure operando sur une couche mince de nitrure de vanadium

Les expérimentations de spectroscopie d'absorption X operando du VN ont été réalisées suivant les paramètres déterminés dans la partie précédente. Le nitrure de vanadium a été cyclé entre - 1 et - 0.4 V vs Hg/HgO à 2 mV.s^{-1} (soit 10 min par cycle de charge / décharge) durant 10 cycles. La fréquence d'acquisition du monochromateur Si(111) quick-XAS a été réglé à 0.5 Hz, soit 2 s par spectre. Un moyennage sera fait tous les 20 spectres. A la fin de la mesure, 150 spectres pourront être exploités. L'acquisition des spectres se fait autour du seuil d'ionisation de notre électrode dans une gamme d'énergie comprise entre 5250 à 6100 eV. Des références de VN, V_2O_3 , V_2O_4 et V_2O_5 ont aussi été mesurée sans électrolyte.

La figure IV.12A montre l'analyse par voltampérométrie cyclique durant la caractérisation operando. Nous pouvons voir que bien que la forme soit typique des CV du VN dans du KOH entre - 0.6 à - 1 V vs Hg/HgO, cette courbe est décalée vers les courants anodiques. Cela peut être expliqué par la présence d'oxygène dans l'électrolyte, voir la faible quantité d'électrolyte dans la cellule ou l'écart important entre l'électrode de travail et les électrodes de référence et contre électrode.

Les spectres relevés sont rapportés en figure IV.12B. Nous voyons que les spectres du VN ont tous la même forme. Des poudres de VN, V_2O_3 , VO_2 et V_2O_5 ont aussi été analysées pour déterminer le seuil d'absorption en énergie afin de les utiliser comme référence. Le décalage de seuil étant proportionnel au degré d'oxydation du matériau, nous pourrions donc en conclure quelles sont les espèces responsables du stockage de charges dans le VN.

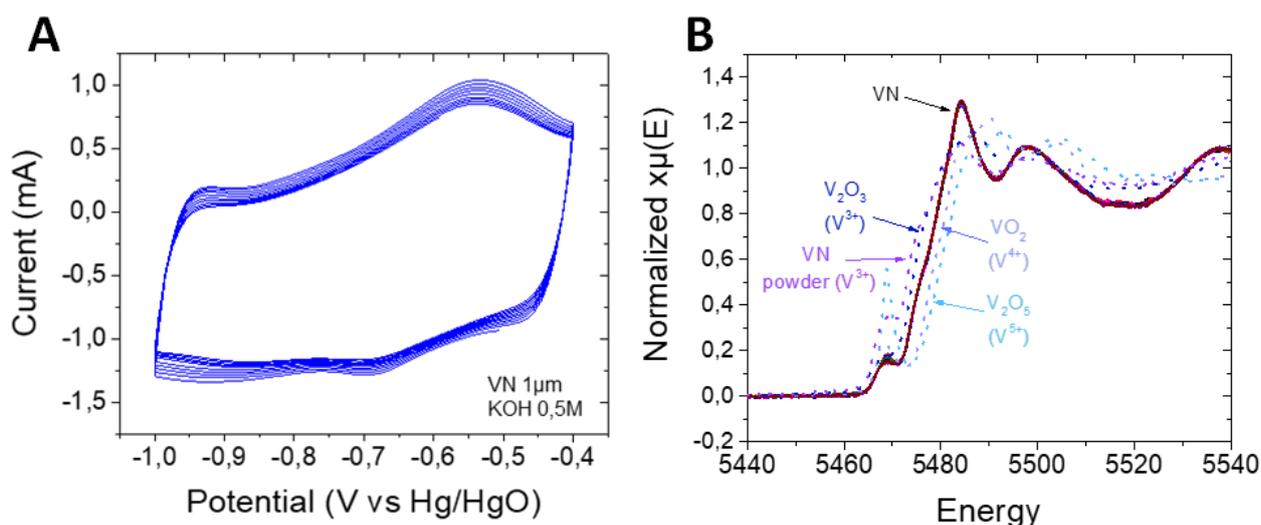


Figure IV.12 (A) CV à 2 mV.s^{-1} obtenues lors de la caractérisation operando XAS et (B) spectres XAS du VN et de différentes références

Afin de vérifier un décalage en énergie du seuil indiquant un changement de degré d'oxydation, un agrandissement au niveau du seuil a été effectué (Fig IV.13) à une absorption normalisée de 0.8. Nous pouvons voir un décalage du seuil vers les basses énergies lors de la réduction (Fig IV.13A) et vers les hautes énergies (Fig IV.13B) pour l'oxydation.

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

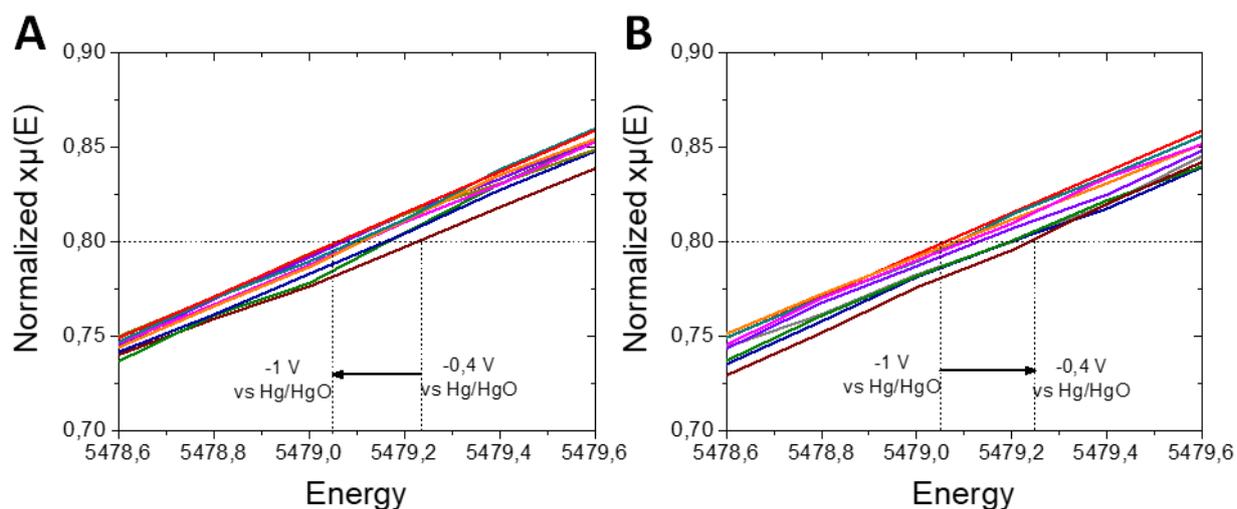


Figure IV.13 Décalage de du seuil d'absorption en réduction (A) et oxydation (B) de l'électrode de VN étudiée

L'énergie de seuil, relevé à une absorption normalisée de 0.8, en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de VN est tracée en figure IV.14. Nous pouvons voir une évolution « linéaire » du seuil d'absorption lorsque que le potentiel varie de - 0.4 V à - 1 V vs Hg/HgO. Cette linéarité est retrouvée lorsque le potentiel varie de - 1 à - 0.4 V Hg/HgO montrant que les processus d'oxydation et de réduction sont totalement réversibles. Ce comportement est typique d'un matériau pseudocapacitif.

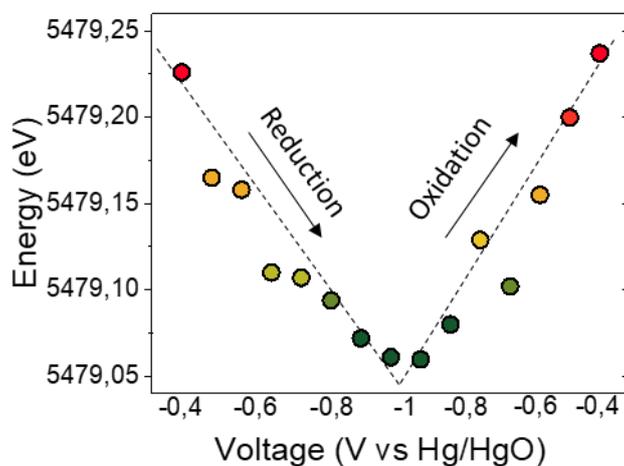


Figure IV.14 Evolution de l'énergie du seuil d'absorption en fonction du potentiel de l'électrode de travail.

En reportant nos mesures operando sur le graphique représentant la variation de l'énergie en fonction de la valence du vanadium, il est possible de déterminer le degré d'oxydation du VN (Fig IV.15A). Les énergies de seuil des références de VN, V_2O_3 , VO_2 et V_2O_5 ont alors été placées suivant leur valence. Comparé à l'énergie de seuil de la référence de VN (5476.5 eV), les énergies de seuil obtenues lors du cyclage sont plus importantes (aux alentours de 5479.1 eV), indiquant que les réactions de ne produisent pas avec le vanadium lié à l'azote. L'évolution de l'énergie de seuil avec la valence étant linéaire, nous avons tracé une droite passant par les énergies de seuil du vanadium lié à de l'oxygène à différents degrés d'oxydation. En supposant que le décalage d'énergie de seuil de notre électrode

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

est causé par une oxydation/réduction d'oxyde de vanadium, les énergies de seuil mesurée ont été reportées sur cette droite (Fig IV.15A). Nous pouvons alors voir une légère variation de la valence du vanadium lors de cyclage du VN (Fig IV.15B) correspondant à un changement de degré d'oxydation. Dans notre cas, la valence du vanadium passe de 3.56 à 3.67, soit une variation de 0.11 lorsque la CV est effectuée à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre - 1 et - 0.4 V vs Hg/HgO.

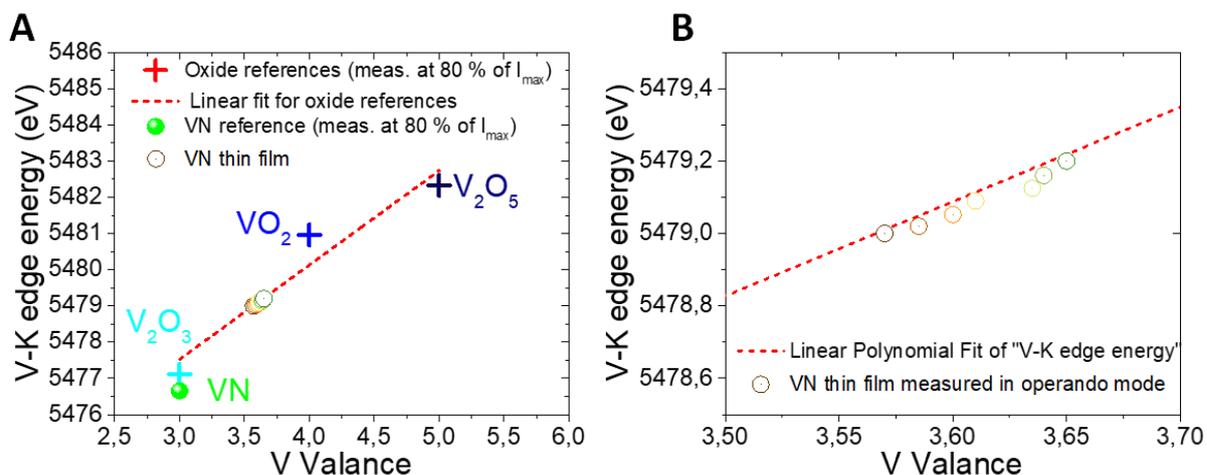


Figure IV.15 (A) Décalage de seuil d'absorption du vanadium en fonction de sa valence et (B) zoom sur les décalages du vanadium lors du cyclage d'une électrode VN

Une variation de valence de 0.11 signifie que le matériau subit des réactions de transfert de 0.11 électron par atome de vanadium. Sachant cela, il est alors possible de déterminer la capacité issue de ces réactions grâce à l'équation IV.3. Dans cette équation, C représente la capacité gravimétrique ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$), F la constante de Faraday ($= 96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), n le nombre d'électrons échangés (soit 0.11), M est la masse molaire du matériau étudié ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et V est la plage de potentiel (0.6 V).

$$C = \frac{F \cdot n}{M \cdot V} \quad \text{Equation IV.3}$$

Nous avons vu par XPS que notre matériau n'était pas uniquement constitué de VN mais comprenait aussi du VO_2 et du V_2O_3 . Le ratio VN/ VO_x moyen déterminé par XPS montre que nos couches sont composées à 66 % de VN et 33 % d'oxyde de vanadium. Dans notre calcul, nous avons considéré que les oxydes de vanadium étaient composés de 50 % de VO_2 et 50 % de V_2O_3 . La masse molaire de notre matériau est alors déterminée suivant l'équation IV.4 et est égale à $77.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La capacité gravimétrique calculée est alors de $206 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. En considérant une densité du matériau de $4.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (72% de la densité du vanadium déterminé lors de l'étude en épaisseur du VN dans le chapitre 3) pour une épaisseur de $1 \mu\text{m}$, la capacité surfacique serait de $87 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$.

$$M = 0.66 * M(\text{VN}) + 0.33 * [0.5 * M(\text{VO}_2) + 0.5 * M(\text{V}_2\text{O}_3)] \quad \text{Equation VI.4}$$

La mesure étant faite en utilisant du KOH 0.5M, un échantillon de VN de 340 nm d'épaisseur a été cyclé dans différentes concentrations de KOH pour déterminer l'influence de la concentration sur la capacité. Nous pouvons voir sur la figure IV.16A les capacités surfaciques de décharge en fonction de la concentration en KOH de l'électrolyte. Nous pouvons remarquer qu'à faible vitesse de balayage, la capacité surfacique obtenue en KOH 1M et 0.5M est similaire. Lors de l'étude en épaisseur du chapitre

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

3, nous avons déterminé une capacité surfacique de décharge de 88 mF.cm^{-2} pour une vitesse de balayage de 2 mV.s^{-1} et une épaisseur de $1 \mu\text{m}$ (Fig IV.16B).

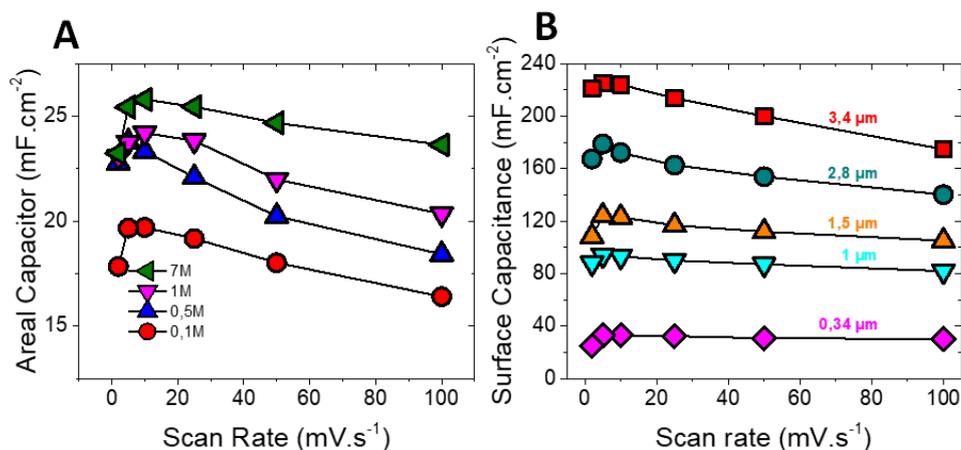


Figure IV.16 (A) Etude de l'influence de la concentration de KOH sur la capacité de décharge d'une électrode de VN et (B) capacité surfacique de décharge en fonction de l'épaisseur de VN effectué dans le chapitre 3

Nous voyons que la capacité calculée grâce à la variation de la valence est quasiment égale à celle obtenue expérimentalement. Cela montre que l'hypothèse fait par Choi¹¹⁷ sur l'origine du mécanisme de stockage de charge attribuée à de l'oxyde de vanadium présent en surface du VN est vérifiée pour nos couches minces.

IV Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier le mécanisme de stockage de charge du VN souvent attribuée à des changements de degré d'oxydation du vanadium via des réactions d'oxydoréduction de surface entre des espèces OH^- de l'électrolyte et des oxynitrides de surfaces.

Dans un premier temps, la composition de la couche a été déterminée par ToF SIMS couplé à une mesure par XPS. Le ToF SIMS a montré la présence d'oxydes de vanadium dans toute la couche (d'une épaisseur de 100 nm). Les mesures par XPS ont permis de déterminer que les différents oxydes présents dans la couche avaient un degré d'oxydation + III, attribué à du V_2O_3 et un oxyde possédant un degré d'oxydation supérieur, du VO_2 (+ IV) ou un mixte des deux oxydes. D'après les résultats, nous en avons conclu que le film était composé à 66 % de VN et 33 % du mélange d'oxydes.

Par la suite, des mesures XAS operando ont été menée sur un échantillon de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Dans le même temps, les énergies de seuil de références de VN, V_2O_3 , VO_2 et V_2O_5 ont été mesurées, permettant de comparer l'énergie de seuil de notre échantillon avec celle de V^{3+} (VN et V_2O_3), V^{4+} (VO_2) et V^{5+} (V_2O_5). Les analyses ont montré des décalages de l'énergie de seuil de l'échantillon durant la mesure correspondant à l'oxydation et la réduction du vanadium. La gamme d'énergie de seuil mesurée sur l'échantillon ne correspondant pas à celle de la référence de VN : les réactions d'oxydoréduction sont alors attribuées à de l'oxyde de vanadium. En traçant un graphique reportant les énergies de seuil des références en fonction de leur valence, nous avons déterminé une variation de valence de notre échantillon de 0.11. En utilisant la composition déterminée par XPS et en faisant l'hypothèse que l'oxyde de vanadium présent dans le film était composé à moitié de VO_2 et V_2O_3 , nous

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

avons calculé la capacité massique théorique 197.85 F.g^{-1} soit 87 mF.cm^{-2} en prenant la densité volumique du film déterminé dans le chapitre 3. Or, la capacité surfacique calculée est très proche de celle obtenue expérimentalement (88 mF.cm^{-2}), montrant que l'oxyde de vanadium présent en surface du VN est bien responsable de la capacité élevée.

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

CHAPITRE 4 : MECANISME DE STOCKAGE DE CHARGES DANS DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

Dans ce chapitre, les procédés de fabrication et la caractérisation électrochimique de deux types de dispositifs sont présentés. Une façon simple d'étudier le comportement de micro-dispositifs est de mettre deux électrodes face à face, chacune des deux électrodes ayant été déposée sur un substrat. La seconde géométrie envisagée pour la fabrication de micro-supercondensateurs allie les méthodes issues du domaine de la microélectronique afin de créer, sur une même surface, deux électrodes dans une configuration interdigitée : cette solution présente de nombreux avantages notamment en termes de compacité

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation de dispositifs face / face. Une présentation de la cellule utilisée ainsi que les résultats obtenus en faisant varier la distance entre les électrodes et l'épaisseur des électrodes seront effectuées.

La deuxième partie présente la réalisation de micro-dispositifs interdigités possédant des géométries (largeur de doigts et espacement entre les doigts) différentes afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur les performances des micro-dispositifs. La densité d'énergie surfacique des micro-supercondensateurs (MSC) étant dépendante de la quantité de matériaux embarqués sur le substrat, nous avons procédé à une étude des performances de ces MSC en fonction de l'épaisseur de l'électrode.

I Caractérisation de micro-dispositifs en topologie face/face

Afin de déterminer le comportement d'un dispositif symétrique composé d'électrodes de VN, un dispositif en configuration face / face a été étudié dans un premier temps. L'assemblage mis en place pour ce dispositif face / face est assez simple car il ne requière pas d'étapes technologiques supplémentaires et permet donc la fabrication et la caractérisation rapide de composants. Un dispositif face / face symétrique étant composé de deux électrodes identiques, la capacité totale sera équivalente à la capacité de deux condensateurs branchés en série, c'est-à-dire, la moitié de la capacité d'une électrode en mesure à trois électrodes.

I.1 Cellule et montage pour tests électrochimiques

Afin de réaliser des dispositifs face / face, il suffit de mettre en vis à vis deux électrodes. La caractérisation des dispositifs requière l'utilisation du KOH comme électrolyte liquide. Une nouvelle cellule de test a donc été mise au point pour l'utilisation des deux électrodes mises face à face tout en permettant l'ajout d'une électrode de référence et / ou d'une contre électrode au besoin.

Cette nouvelle cellule est grandement inspirée de la cellule utilisée pour caractériser les films minces de VN et la zone de test électrochimique est délimitée par un joint d'étanchéité pour faciliter le calcul de la capacité surfacique. Elle est composée de trois parties (Fig V.1A). Les flancs de la pièce centrale sont percés afin de servir de réservoir d'électrolyte et de permettre aux ions de l'électrolyte de migrer d'une électrode à l'autre. Le dessus de la pièce centrale est aussi percé (diamètre de 12mm) afin de pouvoir insérer une électrode de référence et une contre électrode dans le réservoir d'électrolyte.

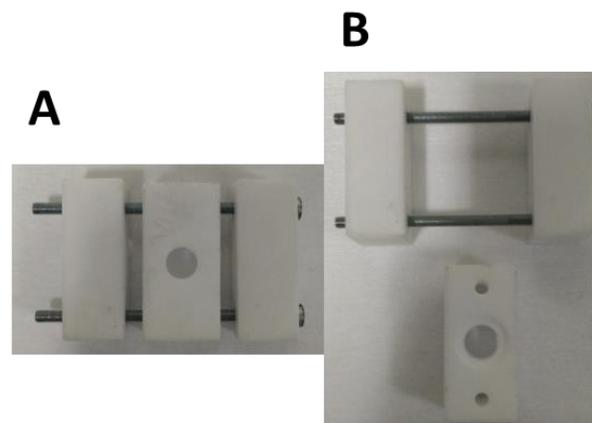


Figure V.1 Photographie de la cellule face / face vue du dessus (A) et pièce centrale vue de côté (B)

Pour former les dispositifs, les deux électrodes de travail identiques constituée d'un empilement d'une couche VN déposée sur 300 nm de Si_3N_4 servant à protéger le substrat de silicium de la gravure le KOH sont utilisées. Ces deux électrodes sont insérées de chaque côté de la pièce centrale et plaquées grâce aux pièces latérales en dépassant des pièces pour pouvoir prendre les contacts (Fig V.2). Des joints placés entre la pièce centrale et les électrodes permettent de limiter les surfaces de test. Les joints utilisés sont les mêmes que ceux utilisés dans la cellule « couche mince » et limitent la surface à 0.407 cm^2 . Les deux électrodes et les surfaces étant identiques, le dispositif est entièrement symétrique. Après avoir placées les deux électrodes en vis à vis, l'électrolyte KOH (1M) peut être inséré dans le

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

réservoir par le trou du dessus. Enfin, l'électrode de référence Hg/HgO ou une contre électrode de platine peuvent être immergées dans le réservoir.

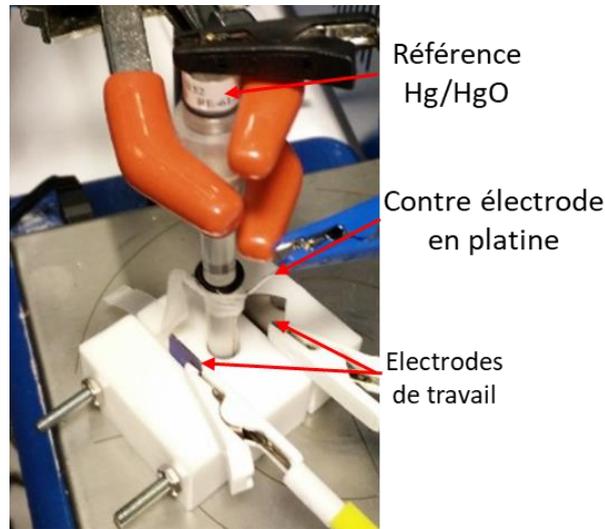


Figure V.2 Photographie d'un montage face / face pour tests électrochimiques

1.2 Déroulement de la mesure.

Comme expliqué dans le chapitre 2, le cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel (GCPL) est la technique utilisée pour la caractérisation des dispositifs. Le système étant symétrique, les deux électrodes de travail sont cyclées sur une moitié de la fenêtre de potentiel. De ce fait, une électrode de VN cycle entre - 1 à - 0.7 V tandis que l'autre électrode cycle entre - 0.7 et - 0.4V vs Hg/HgO. Dans une configuration complètement chargée, les électrodes présentent un potentiel respectif de - 1 et - 0.4 V vs Hg/HgO générant de ce fait une différence de potentiel de 0.6 V. Le dispositif est totalement déchargé lorsque que les deux électrodes atteignent le potentiel de - 0.7 V vs Hg/HgO. Afin de réaliser cela, une électrode sert d'électrode de travail tandis que la deuxième est considérée comme une contre électrode. Les caractérisations étant effectuées grâce à l'application d'un courant, plus celui-ci sera élevé et plus le dispositif se chargera ou déchargera rapidement. Grâce à cette technique, il est possible de remonter à la capacité, densité d'énergie et de puissance ainsi qu'à la résistance série équivalente du système.

Afin de déterminer le circuit équivalent du dispositif, la spectroscopie d'impédance électrochimique en potentiel (PEIS) est utilisée. Cette mesure est effectuée en superposant un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV au potentiel statique de - 0.7 V vs Hg/HgO à des fréquences comprises entre 10 mHz et 100 KHz.

Lors du branchement, les électrodes ont un potentiel de circuit ouvert aux alentours de - 0.34 V vs Hg/HgO et ne sont donc pas dans les bonnes gammes de potentiel pour leurs caractérisations électrochimiques. Afin de remédier à cela, une polarisation doit être faite avant le cyclage galvanostatique. De ce fait, nous court-circuitons les deux électrodes et appliquons une chronoampérométrie (CA) en utilisant la contre électrode de platine. Cette technique permet de fixer le potentiel d'une électrode à une valeur fixe grâce à un contrôle sur le courant. Ainsi, cette technique

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

est utilisée pour polariser les deux électrodes à - 0.7 V vs Hg/HgO, soit l'état complètement déchargé, pendant 15 minutes. L'étude effectuée par les groupes de Thierry brousse et Daniel Belanger a montré que la présence d'oxygène dans l'électrolyte avait pour conséquence une augmentation assez rapide du potentiel de circuit ouvert¹¹⁸. Ainsi, avant chaque PEIS ou GCPL, une polarisation a été effectuée.

I.3 Influence de la distance entre les électrodes de travail

Notre cellule de test en topologie face / face est constituée de 3 pièces. Ainsi, deux pièces centrales ont été fabriquées, chacune de ces pièces centrales générant un espacement entre les électrodes de travail de 17 mm ou 30 mm. Cela permet d'étudier l'influence de l'éloignement des électrodes de travail. Cette étude a été réalisée en utilisant une couche mince de 340 nm de VN déposée par pulvérisation cathodique à 350 °C et 5.10^{-3} mbar sur 300 nm de Si_3N_4 . Les tests ont été réalisés avec un électrolyte KOH concentré à 1M.

La spectroscopie d'impédance complexe est reportée sur la figure V.3A sous la forme d'un diagramme de Nyquist. Nous pouvons voir que les courbes obtenues pour les deux cellules (espacement de 17 mm et 30 mm respectivement) se superposent pour les basses fréquences. Lorsque l'on se focalise sur la zone des courbes à hautes fréquences, nous remarquons l'apparition d'un début de demi-cercle caractéristique. La figure V.3B décrit une PEIS typique d'un supercondensateur ainsi que son circuit équivalent. La résistance série équivalente peut être déterminée lorsque la fréquence tend vers l'infinie. Dans notre cas, quel que soit la fréquence haute (de 100 kHz à 500 kHz) le demi-cercle n'est pas visible, ce qui ne permet pas de déterminer précisément l'ESR du dispositif. Les films minces utilisés lors des deux mesures sont identiques, nous pouvons donc théoriquement considérer que la résistance de transfert de charge (R_{CT}), représentant la résistance électrique ainsi que la résistance ionique du matériau ne change pas entre les deux dispositifs. Cette hypothèse nous permettrait de dire que l'ESR augmente à peu près de $4 \Omega.cm^{-2}$ lorsque la distance lorsque l'écart séparant les deux électrodes est augmenté.

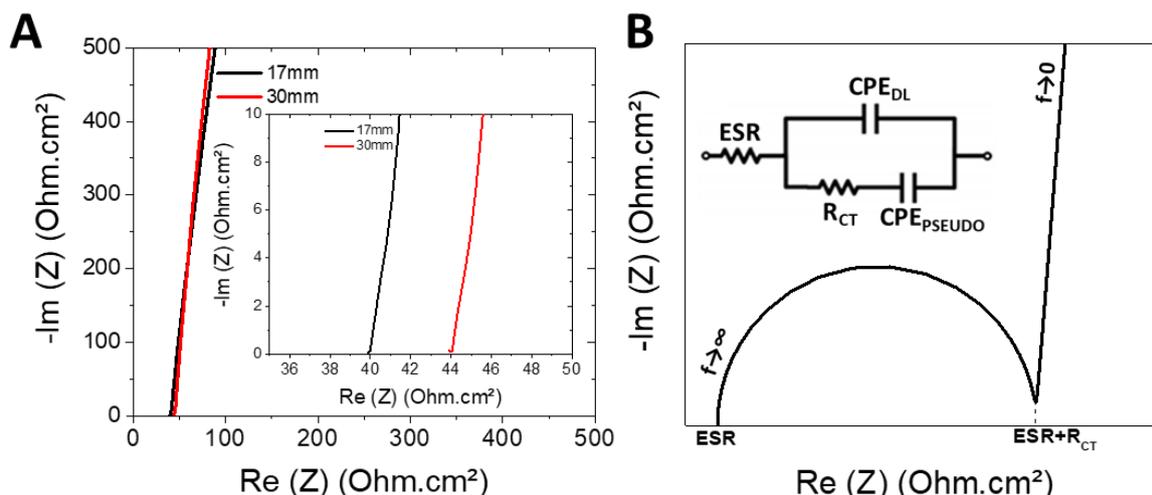


Figure V.3 (A) PEIS du dispositif face / face avec un écart entre les électrodes de 17 mm (noir) ou 30 mm (rouge) et (B) schéma équivalent utilisé pour le fit de la PEIS

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

Il est possible de déterminer l'évolution de la capacité surfacique du dispositif¹⁷³ en fonction de la fréquence grâce à la PEIS suivant les équations V.1 et V.2. Ce formalisme est utilisable uniquement si le micro-supercondensateur présente un comportement capacitif. De ce fait, ce formalisme présente une certaine limite si un phénomène de diffusion est constaté lors de la mesure (impédance de Warburg) par spectroscopie d'impédance complexe. La capacité maximale peut alors être déterminée à basse fréquence. Dans les deux configurations, la capacité surfacique maximale est proche de 15 mF.cm⁻² (Fig V.4). Un dispositif étant constitué de deux électrodes, la capacité est alors équivalente à la capacité de deux condensateurs branchés en série. Le dispositif étant symétrique, la capacité correspond alors à la moitié de la capacité d'une électrode ($C_{\text{dispositif face/face}} = C_{\text{électrode}} / 2$), ce qui est le cas ici car la capacité obtenue en montage trois électrode d'une électrode déposée avec les mêmes paramètres de dépôt est de 30 mF.cm⁻².

$$C = \frac{-Im(Z)}{2\pi f \cdot |Z|^2} \quad \text{Equation V.1}$$

$$|Z|^2 = (Re(Z))^2 + (-Im(Z))^2 \quad \text{Equation V.2}$$

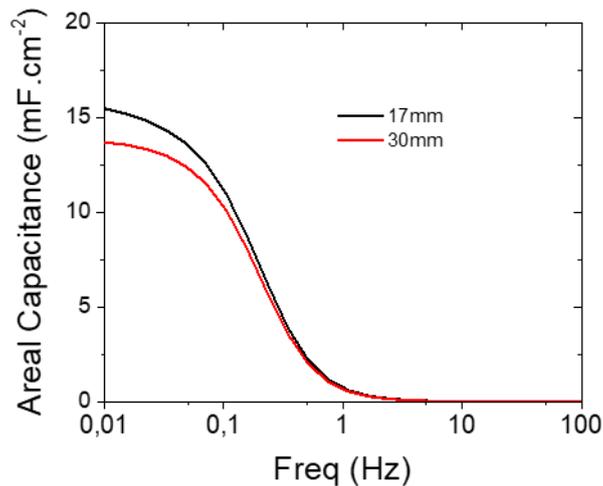


Figure V.4 Evolution de la capacité surfacique en fonction de la fréquence pour les deux configurations de dispositifs

La capacité surfacique maximum déterminée par GCPL est identique à celle déterminée par PEIS. A partir des équations permettant le calcul des densités d'énergie (Equation I.3) et des densités de puissance (Equation I.4), le diagramme de Ragone des deux dispositifs ont été tracés (Fig V.5). Ce diagramme est rapporté par unité de surface puisqu'il s'agit de la métrique de choix dans le domaine des dispositifs miniaturisés. Les capacités étant quasiment identique, les densités d'énergie rapportées à faible densité de puissance des deux systèmes sont superposables. Puis, plus la densité de puissance devient importante, plus la densité d'énergie du système utilisant la cellule 30 mm s'écarte de celle de la cellule de 17 mm. Cela peut être expliqué par l'ESR plus importante du dispositif où les électrodes sont séparées de 30 mm comme vu précédemment. Ce type de dispositif permet d'obtenir une densité d'énergie maximale de 0.8 μWh.cm⁻² à une densité de puissance de 0.015 mW.cm⁻² et une densité de puissance maximale de 0.8 mW.cm⁻² avec une densité d'énergie de 0.15 μWh.cm⁻².

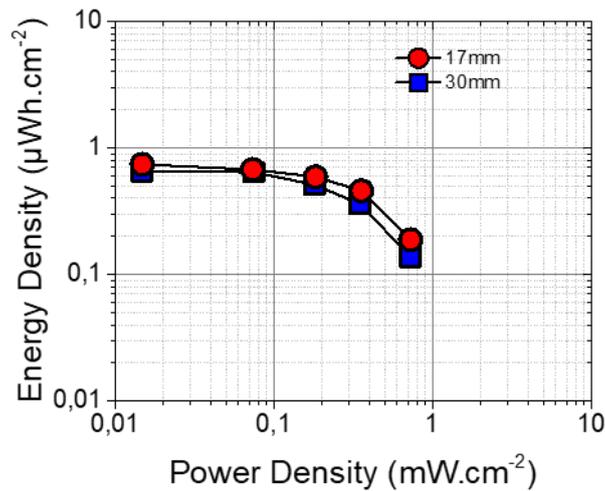


Figure V.5 Diagramme de Ragone en fonction de différentes longueurs entre les électrodes en configuration face/face

Pour conclure cette étude, nous avons vu que l'écart entre les électrodes n'influence pas la capacité des dispositifs mais joue un rôle sur la résistance série équivalente du système. Cela a pour effet de diminuer la densité d'énergie du dispositif pour les hautes densités de puissance. Le KOH étant un électrolyte aqueux, sa conductivité ionique est relativement élevée. L'utilisation d'un électrolyte organique ou d'un liquide ionique possédant des conductivités ioniques accentuera l'augmentation de l'ESR apportée par la distance. De ce fait, la distance séparant les électrodes d'un dispositif face / face doit être la plus petite possible.

D'un point de vue technique, afin d'avoir un système parfaitement équilibré, une limitation de la zone de test des deux électrodes est nécessaire. Cette cellule face / face est donc préférentiellement utilisable en comparaison d'une caractérisation effectuée dans un bécher. Le fait de devoir utiliser une électrode de référence et une contre électrode de platine oblige à avoir un trou d'au moins 12 mm dans la pièce centrale. Afin de ne pas fragiliser la pièce mécanique, des marges de 2.5 mm de chaque côté ont été prises. Réduire cette distance endommagerait la pièce centrale lors du montage des électrodes. Au totale, 17 mm d'écart est une distance minimale pour l'utilisation de cette cellule face / face. Elle est adaptée uniquement pour des mesures utilisant des électrolytes à haute conductivité ionique.

Afin d'augmenter les performances des dispositifs face / face, l'augmentation de l'épaisseur des électrodes de VN a été faite et les dispositifs ont été caractérisés en utilisant la cellule 17 mm.

I.4 Amélioration des performances

1.4-1 Les différentes méthodes pour améliorer les performances

Plusieurs chemins sont possibles afin d'augmenter les performances d'un micro-supercondensateur. La densité d'énergie dépend de la tension de cellule élevée au carré ainsi que de la capacité. La densité de puissance maximale dépend elle aussi de la tension de cellule au carré et aussi de l'ESR.

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

La variable commune à la densité d'énergie et de puissance est la tension de cellule. Afin de l'augmenter, deux solutions sont possibles. La première est de changer d'électrolyte. Nous savons que la fenêtre électrochimique du VN en milieu KOH est limité à 0.6 V afin d'avoir une stabilité en cyclage. Un autre type d'électrolyte, les liquides ioniques ayant des fenêtres de potentiels supérieures à celle des électrolytes aqueux peuvent remplacer le KOH. Ces liquides ioniques présentent l'inconvénient d'être très visqueux générant de très faibles conductivités ioniques ce qui a pour conséquence d'augmenter l'ESR. Une étude centrée sur l'utilisation de liquides ioniques et menée en collaboration avec Jean Le Bideau et Thierry Brousse sera présentée dans le chapitre 6. La seconde façon d'augmenter la fenêtre de potentiel est de faire un dispositif asymétrique ou hybride, composé d'une électrode de VN et d'une électrode d'un autre matériau pouvant être cyclé en KOH mais sur des bornes de potentiel différentes. Des dispositifs asymétriques couplant une électrode de VN et une électrodes de carbone^{87,128,174}, d'oxyde de nickel¹⁷⁵ (NiO) ou d'oxyde de cobalt⁸⁹ (Co₃O₄) ont déjà été réalisés permettant d'obtenir des fenêtre de potentiel de 1.8 V. Souhaitant réaliser des dispositifs symétriques simple, cette solution ne sera pas employée dans le cadre de cette thèse mais des solutions sont proposées en perspective.

L'augmentation de la capacité surfacique en configuration symétrique et en milieu KOH représente notre challenge. L'augmentation de la surface spécifique de l'électrode est donc un point essentiel, point qui peut être adressé par l'amélioration de la porosité du matériau ou par l'augmentation de la quantité de matériau des électrodes. Nous avons vu dans le chapitre 3 que nous pouvons moduler la porosité et donc la surface spécifique déployée par notre matériau en jouant sur les paramètres de dépôts par pulvérisation cathodique. Il est aussi possible de créer des substrats micro/nanostructurés et de les recouvrir de matériaux. Nous pouvons par exemple structurer le substrat de silicium afin d'augmenter la surface de dépôt tout en gardant la même empreinte surfacique^{147,176}. Cependant, la pulvérisation cathodique ne permet pas de réaliser des dépôts conformes. Cette technique pourrait éventuellement fonctionner mais pour des rapports d'aspect très faibles, résultant à une faible augmentation des performances pour un cout et un temps de fabrication plus élevé. Une autre technique de dépôt devra être utilisée dès lors que l'on envisage l'utilisation de substrat structuré. De ce fait, la manière la plus simple pour augmenter la performance d'un dispositif est d'augmenter la quantité de matière déposée grâce à une augmentation de l'épaisseur des électrodes. C'est cette méthode qui sera présentée dans ce paragraphe.

1.4-2 Augmentation de l'épaisseur des électrodes

Les dépôts réalisés par pulvérisation cathodique à une température de 350 °C, une pression de 5.10⁻³ mbar et des épaisseurs de 340 nm, 1 µm, et 2 µm ont été préparés pour cette étude. Tous les tests ont été effectués en utilisant la cellule espaçant de 17 mm les deux électrodes mises en vis à vis.

Les diagrammes de Nyquist de ces dispositifs sont rapportés en figure V.6. Dans un premier temps, nous pouvons voir une différence de comportement vers les basses fréquences. Tout d'abord, la diminution de la partie imaginaire signifie une augmentation de la capacité CPE_{PSEUDO}, ce qui est logique dans notre cas car nous augmentons la capacité surfacique. Tout comme l'étude précédente, nous ne voyons pas de demi-cercle à haute fréquence, ne nous permettant donc pas de déterminer l'ESR.

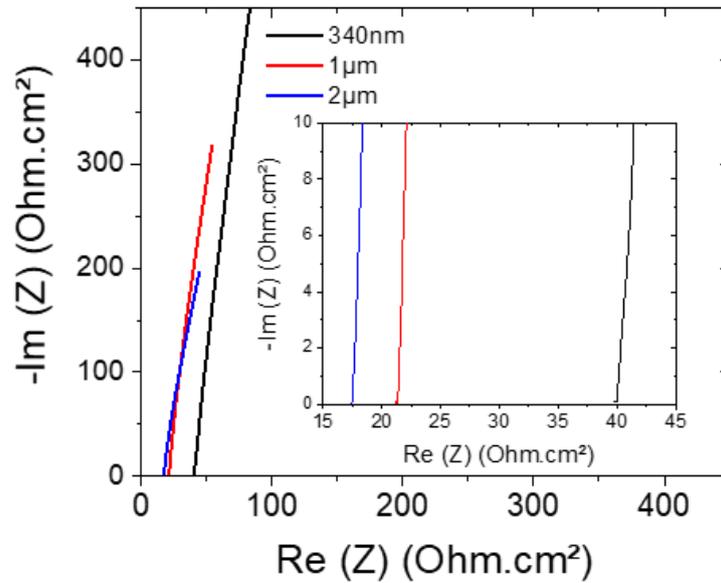


Figure V.6 PEIS de fonction de l'épaisseur des électrodes de dispositifs face/face et (B) évolution de la capacité en fonction de la fréquence

Le diagramme de Ragone résumant les performances des dispositifs en fonction de l'épaisseur des électrodes est disponible figure V.7A. Comme nous pouvons le voir, une augmentation de l'épaisseur amène bien une amélioration de la densité de puissance et d'énergie des dispositifs. Un rapport de 3 entre les performances d'un dispositif constitué d'électrode de 340 nm d'épaisseur et un dispositif dont les électrodes font 1 µm d'épaisseur peut être déterminé. En normalisant le diagramme de Ragone par l'épaisseur des électrodes (Fig V.7B), les performances d'un dispositif dont les électrodes présentent une épaisseur de 2 µm sont plus faibles que les plus basses épaisseurs. Cela traduit une non linéarité de l'augmentation de la capacité surfacique ainsi qu'une diminution de la conductivité ionique ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans le chapitre 3. Cela montre, dans notre cas, que l'augmentation de l'épaisseur des électrodes dans le but d'améliorer les performances d'un dispositif a des limites si le dépôt n'est pas bien maîtrisé. Toutefois, le contrôle de la morphologie de la couche est impératif dès lors que l'on souhaite augmenter les performances surfaciques de nos dispositifs en augmentant les épaisseurs des électrodes.

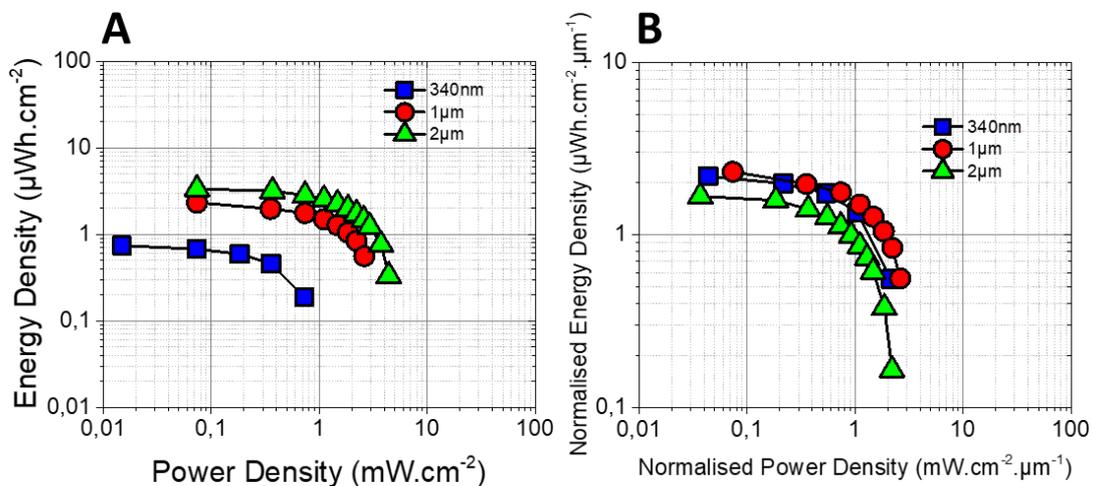


Figure V.7 Diagramme de Ragone (A) et diagramme de Ragone normalisé par l'épaisseur des électrodes de dispositifs en configuration face / face.

D'un point de vue transfert industriel, la réalisation de dispositifs composés de deux électrodes disposées en vis à vis et séparées par un liquide n'est pas viable. La réalisation de dispositifs où les deux électrodes sont sur le même plan permettrait de simplifier cela tout en permettant de réduire l'espace entre les deux électrodes.

II Réalisation et caractérisation de micro-dispositifs interdigités

II.1 Les différentes configurations de micro-supercondensateurs

Il existe plusieurs configurations permettant la réalisation de micro-dispositifs adaptées aux technologies issues de la microélectronique¹⁰³ (Fig V.8).

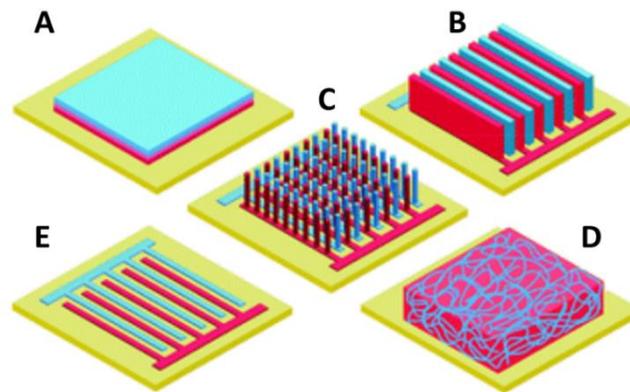


Figure V.8 Configuration pour la réalisation de micro-dispositifs¹⁰³ : (A) Empilement électrode/électrolyte solide/électrode ; dépôt des matériaux d'électrodes sur des murs (B) ou des piliers (C); réseau interpénétrant (D) et configuration interdigités (E)

La première est l'empilement de différentes couches (Fig V.8A). Les électrodes sont déposées sur une surface plane et séparées par un électrolyte solide. Cette configuration ressemble aux dispositifs face / face présenté précédemment, à la différence qu'un seul substrat est utilisé au contraire de ce que l'on montré précédemment. Il s'agit de la configuration utilisée dans le domaine des micro-batteries¹²⁵. Elle permet de délimiter les surfaces de test et simplifie grandement des calculs. Cette configuration impose l'utilisation d'un électrolyte solide. Pour les micro-batteries, la conductivité ionique faible des électrolytes solides ne pénalisent pas les performances puisqu'une micro-batterie n'est pas un composant de puissance. Un micro-supercondensateur nécessite l'utilisation d'électrolytes présentant des conductivités ioniques importantes, compatibles avec des composants de puissance. A ce jour, il n'existe pas d'électrolyte solide répondant à ce besoin : les seuls électrolytes « tout solide » étant sous forme de gels ils ne permettent pas non plus le dépôt de couches minces au-dessus par des technologies sous vide (pulvérisation cathodique). Pour utiliser ces électrolytes gélifiés et qui consistent à mélanger du PVA avec un électrolyte aqueux (ex : PVA-KOH) seul la topologie face / face est utilisable simplement.

Afin d'augmenter la surface de dépôt, des murs (Fig V.8B) ou des piliers (Fig V.8C) peuvent être réalisés par gravure du substrat de silicium. Cette augmentation de surface permet de déposer plus de matériau sur les électrodes pour améliorer les performances du dispositif. Ce type de configuration requière l'utilisation de techniques permettant le dépôt de couches conformes sur des structures à

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

haut rapport d'aspect. Or, le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique n'est pas conforme sur des structures 3D. De ce fait, la réalisation de ce type de topologie ne peut pas être sélectionné si les matériaux sont déposés par pulvérisation cathodique.

La figure V.8D présente un dispositif formé par des réseaux interpénétrants et séparés par un électrolyte solide. Encore une fois, l'utilisation d'un électrolyte solide empêche l'utilisation de ce type de structure. De plus, la réalisation des réseaux interpénétrants est incompatible avec la pulvérisation cathodique.

Enfin une configuration interdigitée (Fig V.8E) semble le meilleur choix pour la réalisation de micro-dispositifs symétriques à base d'électrodes déposées par pulvérisation cathodique. Cette configuration est largement utilisée pour la conception de micro-dispositifs^{100,109,115,177-179} car elle est simple à réaliser. Ce type de structure ne requière pas l'utilisation d'électrolyte solide, permet le control de la géométrie des électrodes. Cela permet par exemple de diminuer l'écart entre les électrodes au maximum. La figure V.9 rapporte les performances de divers micro-dispositifs en configuration interdigitée planaire^{100,110,114,180-186}.

C'est ce dernier modèle de microdispositif qui a été choisi pour la réalisation de micro-supercondensateurs interdigités. Une étude sur la structure géométrique ainsi qu'une étude sur l'augmentation de l'épaisseur des électrodes ont été menées et seront présentées dans la suite de ce chapitre.

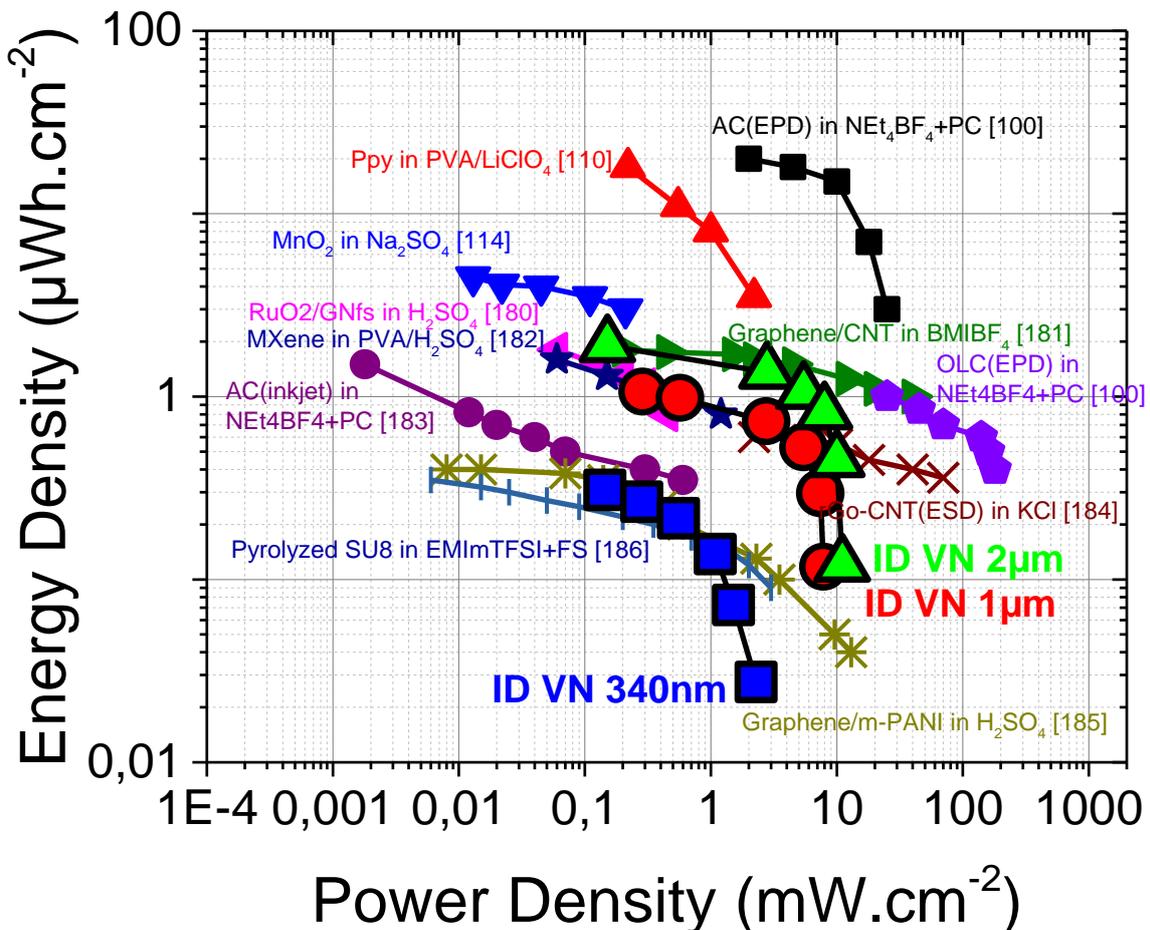


Figure V.9 Diagramme de Ragone de différents micro-dispositifs en configuration planaire interdigitée

II.2 Cellule de test pour micro-supercondensateurs interdigités

Le VN étant conducteur, il est utilisé en tant que collecteur de courant. De ce fait, les micro-dispositifs interdigités sont composés d'électrodes interdigitées et de collecteurs de courant en VN. Afin de réduire l'effet du collecteur de courant sur les performances des micro-dispositifs, les zones de tests sont délimitées pour avoir une surface proche de la surface des électrodes.

Pour cela, une nouvelle cellule a été imaginée (appelée cellule ID pour « cellule à électrodes interdigitée »). Tout comme pour la cellule face / face, la cellule ID doit permettre l'utilisation d'une référence Hg/HgO et d'une contre électrode en platine pour pouvoir réaliser la polarisation des électrodes. La zone de test est délimitée par un joint de 3 mm de diamètre (Fig V.10).

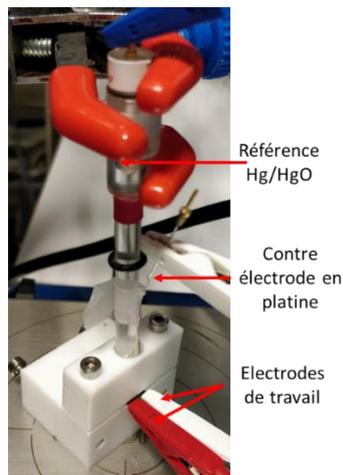


Figure V.10 Cellule ID utilisée pour le cyclage de micro-dispositifs interdigités

II.3 Réalisation de micro-supercondensateurs (MSC) à électrodes interdigitées

Les MSC à électrodes interdigitées sont réalisés par des techniques issues de la microélectronique.

Dans un premier temps, une couche de 300 nm de Si_3N_4 est déposée sur un substrat de silicium 3 pouces (≈ 7.6 cm de diamètre) par LPCVD. Ensuite, le VN est déposé par pulvérisation cathodique sur l'ensemble du substrat (Fig V.11A) en utilisant les conditions optimisées précédemment ($T = 350$ °C, pression = $5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Différentes épaisseurs sont testées.

À la suite du dépôt de VN, un promoteur d'adhérence (HMDS) et de la résine photosensible sont déposés par enduction centrifuge sur le substrat Si/ Si_3N_4 / VN. La résine utilisée est de la SPR-220 afin d'avoir, au final, une couche de résine de $3.7 \mu\text{m}$ d'épaisseur (Fig V.11B). Suivant la rugosité de la couche de VN, l'épaisseur de résine peut varier. Suite au dépôt de résine, un recuit de 5 minutes à 110 °C est effectué pour éliminer les solvants puis le substrat est laissé en relaxation 2 h afin de réhydrater la résine.

L'étape suivante (Fig V.11C) consiste à exposer pendant 7 s la résine à un rayonnement ultraviolet UV ($\lambda = 400$ nm). Pour « imprimer » les motifs des micro-supercondensateurs sur la résine, le rayonnement UV passe au travers d'un masque en verre présentant des zones opaques et transparentes aux UV, les

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

zones opaques représentant la forme des MSC à électrodes interdigitées. La SPR-220 étant une résine positive, la résine non protégée par le masque partira à la révélation. Une relaxation de 1 h est faite afin de permettre le dégazage en azote issu de la décomposition du composant photoréactif lors de l'insolation. Un second recuit est fait pour amplifier et compléter la photoréaction entamée lors de l'insolation.

La révélation est faite en utilisant un solvant MF 319. Le substrat est plongé dans un bain de MF 319 pendant 30 s puis est rincé dans l'eau pendant 30 s. Ce cycle est répété jusqu'à ce qu'il ne reste plus de résine insolée.

Le VN est ensuite gravé par voie sèche RIE / ICP en utilisant le bâti Sentech . Un plasma composé de chlore (Cl_2) et d'argon (Ar), dont les paramètres sont disponibles dans le tableau V.1, permet la gravure du VN à une vitesse de 3.5 nm.s^{-1} tout en présentant des flancs de gravure relativement droits (Fig V.11E).

Tableau V.1 Paramètres de gravure du VN par plasma

<i>Pression</i>	<i>Puissance DC</i>	<i>Puissance RF</i>	<i>Flux Ar/Cl₂</i>	<i>Température</i>
<i>5 mTorr</i>	<i>200 W</i>	<i>100 W</i>	<i>30/10 sccm</i>	<i>20 °C</i>

Pour finir, après gravure, la résine restante est retirée en immergeant le substrat pendant 5 min dans un bain d'EKC 265 puis en le nettoyant à l'eau et à l'isopropanol (Fig V.11D) pour finalement avoir un MSC à base d'électrode et de collecteur de courant en VN sur un film mince de Si_3N_4 protégeant le substrat de silicium. Ce procédé de fabrication est collectif, permettant la fabrication de 40 MSCs simultanément sur un même substrat : ce nombre est limité principalement à cause de l'empreinte surfacique des collecteurs de courant (1500 mm de long et 5 mm de large) pour connecter les MSC avec le monde macroscopique. La figure V.11F montre un exemple de MSC réalisé grâce à ce procédé³⁰. Ce MSC est composé de deux électrodes interdigitées de surface 4 mm^2 et de deux collecteurs de courant (même matériau car le VN est un matériau bifonctionnel, à la fois collecteur de courant et matériau d'électrodes). Les collecteurs de courant sont relativement grands comparé aux électrodes afin de pouvoir réaliser les mesures de façon simple. Pour une intégration dans un circuit, la taille de ces collecteurs sera grandement réduite.

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

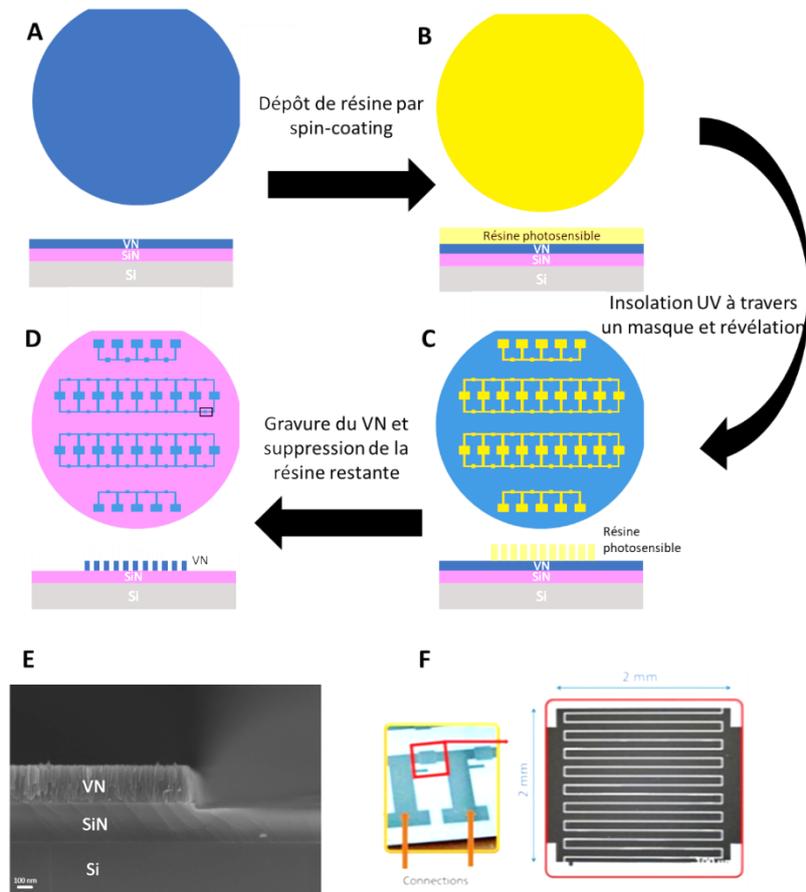


Figure V.11 (A-D) Etapes de réalisation de microdispositifs interdigités, (E) gravure du VN vu de profil et (F) exemple de microdispositif interdigité de 4 mm² réalisé à l'IEMN³⁰

II.4 Etude des paramètres géométriques des micro-supercondensateurs interdigités

Dans un premier temps, une étude sur l'influence des paramètres géométriques des MSCs a été faite. Pour cela, plusieurs structures ont été utilisées dont les paramètres sont reportés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 géométries des différents microdispositifs

Nom de l'échantillon	Nombre de doigts	Longueur d'un doigt (cm)	Largeur d'un doigt (μm)	Espacement (μm)
ID 20-10	70	0.2	20	10
ID 100-10	17	0.2	100	10
ID 200-10	8	0.2	200	10
ID 200-20	8	0.2	200	20
ID 200-30	8	0.2	200	30

La longueur des doigts restant fixée à 2 mm, les paramètres modifiés sont la largeur des doigts et l'espacement entre les doigts.

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

Comme nous pouvons le voir sur la figure V.12 représentant la zone de test des micro-supercondensateur interdigités délimitée par le joint, une partie des collecteurs de courant, composés de VN, participent au cyclage des dispositifs. La surface des collecteurs dépendant des paramètres géométriques des MSC à électrodes interdigitées, elle va influencer les performances des dispositifs. Ainsi, cette surface est à prendre en compte lors la normalisation des paramètres mesurée par la surface des différents dispositifs.

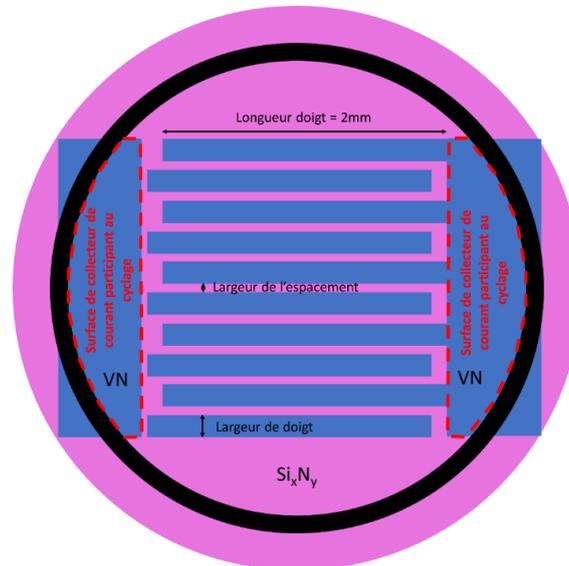


Figure V.12 Zone de test délimité par un joint d'étanchéité montrant qu'une partie du collecteur de courant en VN participe à la caractérisation du micro-dispositif

La surface totale des dispositifs en fonction de la surface du dispositif et de l'estimation de la surface du collecteur de courant participant au cyclage est disponible tableau V.3.

Tableau V.3 Surface totale des différentes géométries de microdispositifs

Nom	Surface collecteur (cm ²)	Surface microdispositif (cm ²)	Surface totale (cm ²)
ID 20-10	0.01672	0.028	0.04472
ID 100-10	0.01504	0.034	0.04904
ID 200-10	0.01336	0.032	0.04536
ID 200-20	0.01392	0.032	0.04592
ID 200-30	0.01448	0.032	0.04648

Afin de pouvoir comparer l'influence de la largeur de l'électrode et de l'espacement, les MSC doivent avoir une quantité de matière, donc la surface totale, la plus proche possible. Pour l'étude en fonction de la largeur des doigts les échantillons 20 - 10, 100 - 10 et 200 - 10 seront comparés. L'étude en fonction de l'espacement utilise les échantillons 200 - 10, 200 - 20 et 200 - 30 pour la comparaison.

II.4.1 Influence de l'espacement

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, afin de visualiser l'influence de l'espacement entre deux doigts, les échantillons ayant une largeur de doigt de 200 μm ont été étudiés. Cette étude a pour but de déterminer l'espacement idéal afin d'avoir la plus faible ESR et donc une meilleure densité de puissance.

Une fois encore, le demi-cercle à haute fréquence n'est pas visible sur les PEIS (Fig V.13A). La capacité maximale est quasi-identique pour les 3 configurations de MSC et est aux alentours de 7.5 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cela est dû au fait que contrairement au dispositif face / face, la configuration interdigitée est planaire et chaque électrode occupe la moitié de la surface. Un rapport 2 s'ajoute à la capacité d'un composant face / face pour obtenir le quart de la capacité d'une électrode. La capacité d'une électrode étant de 30 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, le quart de cette capacité correspond bien à la capacité obtenue ici. Une étude de l'écartement de doigts d'un dispositif interdigité à base de RuO_2 a montré une augmentation de ESR lorsque l'écart entre les doigts été élargi¹⁰⁹. Le matériau ne changeant pas nous pouvons en conclure que l'ESR de nos dispositifs évolue de la même façon.

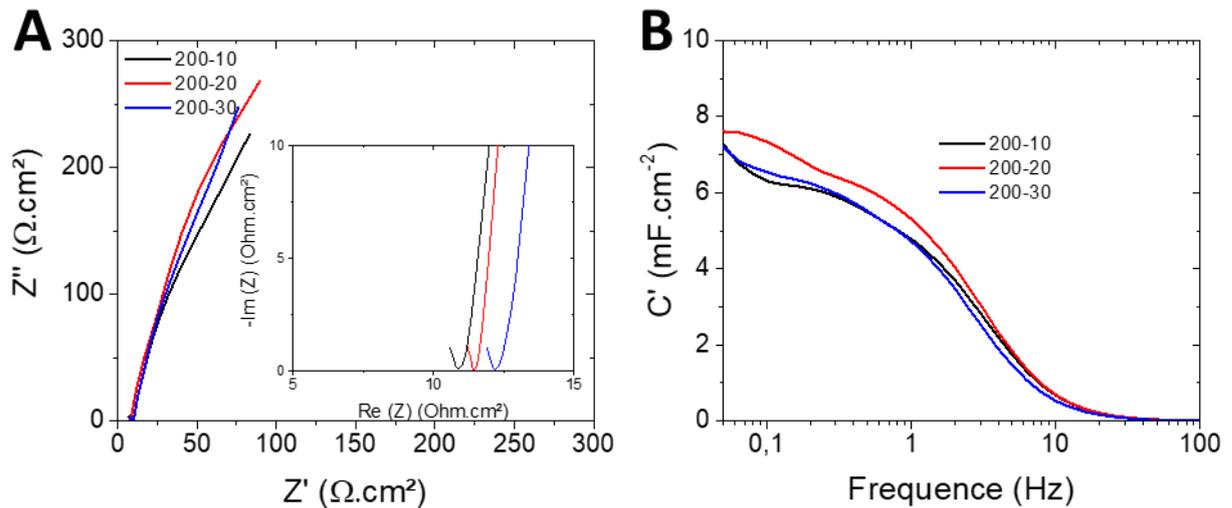


Figure V.13 Etude par spectroscopie d'impédance complexe (PEIS) de l'étude en fonction de l'écartement des doigts

En faisant la même hypothèse effectuée lors de l'étude de dispositifs face / face à différent écartement, les électrodes étant identiques, la résistance de transfert de charge (R_{CT}) ne devrait pas changer. Nous aurions donc une augmentation de de l'ESR, ce qui serait cohérent avec l'étude menée par le groupe de David Pech¹⁰⁹ sur différentes configuration d'électrodes interdigitées de RuO_2 ou il montre une augmentation de l'ESR avec l'augmentation de l'écart séparant les doigts des électrodes.

Sur le diagramme de Ragone (Fig V.14), nous pouvons voir que les performances des trois MSC sont similaires. La capacité étant identique pour les trois dispositifs et la différence de d'ESR étant minime, la densité d'énergie ainsi que la densité de puissance ne varient quasiment pas car la capacité est identique et la différence d'ESR n'est pas grande. Ce type de dispositifs permet d'atteindre une densité d'énergie maximale de 0.35 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une densité de puissance maximale de 3 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Si nous comparons avec le diagramme de Ragone des dispositifs face / face avec différent écart, nous voyons que la densité d'énergie est inférieure mais que la densité de puissance est supérieure. Etant donné que la capacité est diminuée de moitié par rapport à un dispositif face / face, une perte en densité

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

d'énergie est normale. Le fait de réduire l'écart entre les électrodes a fait diminuer l'ESR ce qui a permis une augmentation de la densité de puissance.

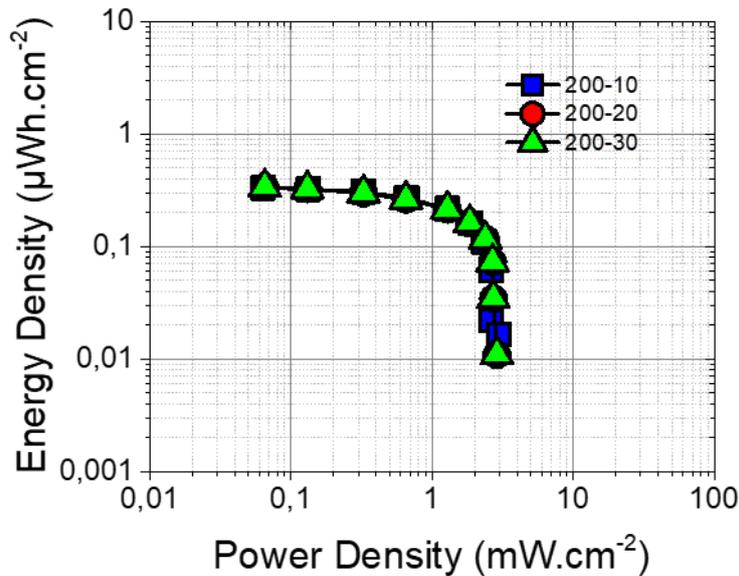


Figure V.14 Diagramme de Ragone de MSC ayant des écarts entre les doigts différents

II.4.2 Influence de la largeur des doigts

Lors de la seconde étude, l'écart entre les doigts a été fixé à 10 μm et la largeur des doigts a été diminuée à 200, 100 et 20 μm respectivement. Suite à une erreur lors de la conception du masque utilisé pour la lithographie, le nombre de doigts du dispositif 100 - 10 est impaire, une électrode est constituée de 7 doigts et l'autre de 8, par conséquent, le dispositif n'est pas totalement symétrique. Cela peut être la cause de la variation illogique de l'ESR (Fig V.15). D'après l'étude publiée par David Pech¹⁰⁹, l'élargissement des doigts d'un MSC à électrodes interdigitées permet une diminution de l'ESR jusqu'à une largeur de 75 μm puis l'ESR ne change plus. Sur la figure IV.15, nous retrouvons bien une diminution entre une configuration 20 - 10 et 200 - 10.

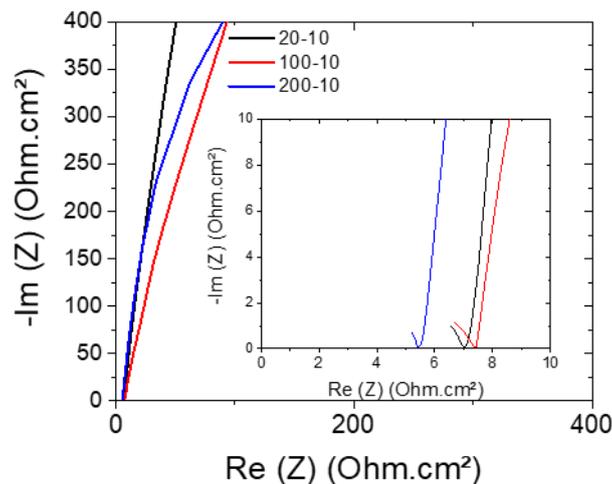


Figure V.15 PEIS de dispositif dont la largeur des doigts est variée

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

Nous pouvons voir sur le diagramme de Ragone suivant (Fig V.16) que les densités d'énergie et de puissance pour des dispositifs en configuration 20 - 10 et 200 - 10 sont identiques alors que celles du dispositif 100 - 10 sont plus basses. Cela montre l'importance d'avoir une configuration symétrique lorsque les électrodes sont composées d'un matériau identique.

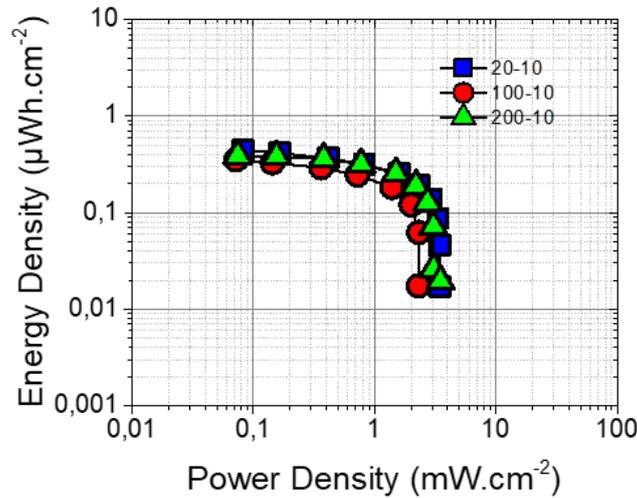


Figure V.16 Diagramme de Ragone de dispositifs interdigités ou la largeur de doigt a été variée

II.4.3 Conclusion de l'étude des paramètres géométriques

Les diagrammes de Ragone des différentes géométries sont disponibles en figure V.17A et B. Quel que soit la géométrie, les résultats sont quasiment identiques. La largeur des doigts ou l'espacement entre eux n'a donc pas d'impact important dans notre configuration, tout au moins dans la gamme de dimensions testées. Le fait d'utiliser un matériau conducteur ainsi qu'un électrolyte ayant une bonne mobilité ionique permet de s'affranchir des contraintes liées à la structure des MSC du moment que la quantité de matière reste constante.

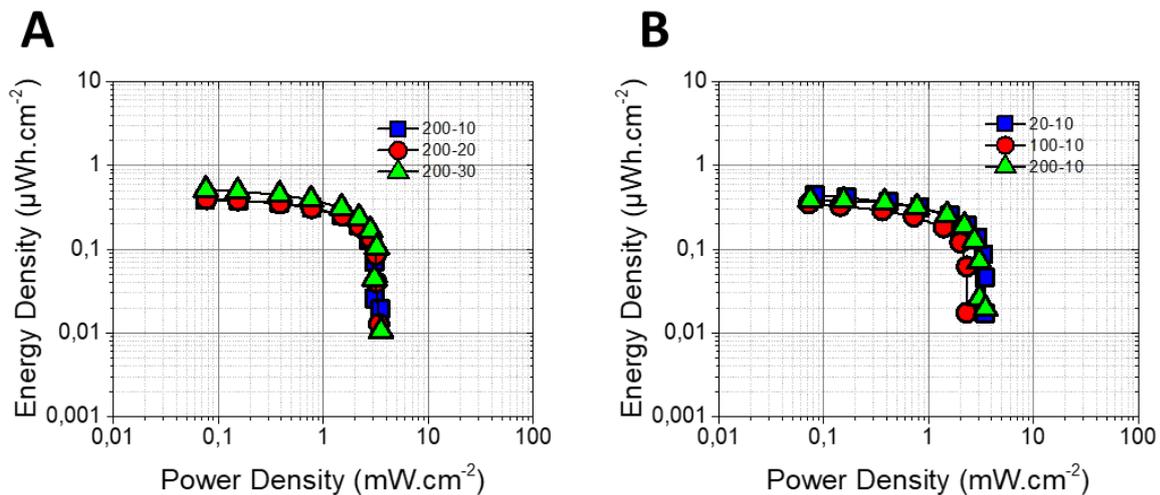


Figure V.17 Diagrammes de Ragone en fonction de (A) l'espacement entre les doigts et (B) la largeur des doigts

II.5 Augmentation de l'épaisseur des électrodes

Tout comme lors de l'étude de dispositifs face / face, l'augmentation de l'épaisseur a été choisie pour permettre l'amélioration des performances des micro-supercondensateurs interdigité.

La géométrie utilisée lors de cette étude est visible en figure V.18. Chaque électrode interdigitée possède 7.5 doigts de 2 mm de longueur sur 100 μm de largeur. Chaque doigt est espacé de 10 μm . La surface de test estimée en prenant en compte les collecteurs de courant limitée par le diamètre du joint (3 mm) et de 5.4 mm^2 soit 0.054 cm^2 . Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation cathodique à une température de 350 $^{\circ}\text{C}$, une pression de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar et des épaisseurs de 340 nm, 1000 nm, ou 2000 nm.

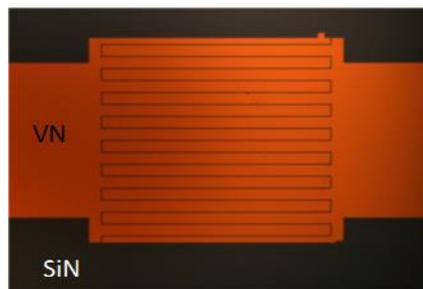


Figure V.18 Structure utilisée pour l'étude de variation de l'épaisseur des électrodes

Les PEIS montrent que les composants (Fig V.19) ne sont pas court-circuités. De plus, comme lors de la caractérisation de dispositifs face / face, nous voyons une réduction de l'ESR.

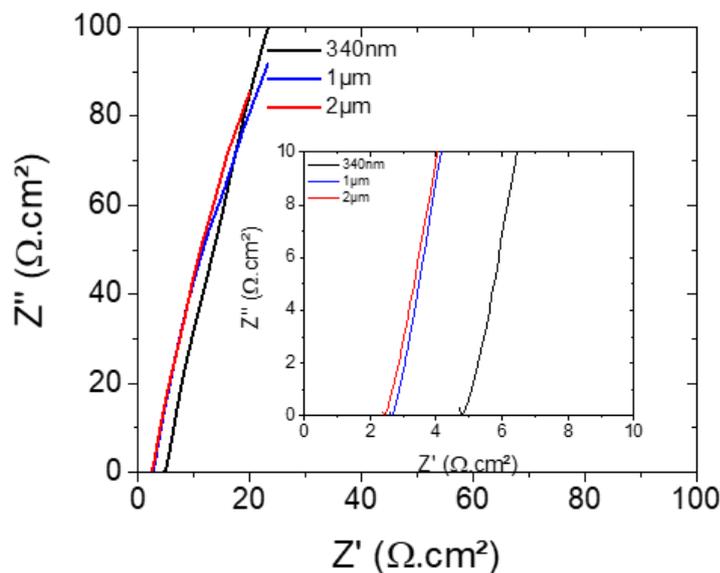


Figure V.19 PEIS de MSC dont les électrodes présentent une épaisseur de 340 nm, 1 μm ou 2 μm

Nous observons les mêmes conclusions que pour les dispositifs face / face, l'augmentation de l'épaisseur permet d'obtenir une meilleure densité d'énergie et de puissance (Fig V.20A). L'énergie maximale obtenue avec ces MSC à électrodes interdigités est de 2 $\mu\text{Wh.cm}^{-2}$ et de 12 mW.cm^{-2} pour la densité de puissance instantanée maximale. Normaliser les densités par l'épaisseur (Fig V.20B) montre encore une fois une perte en densité d'énergie et de puissance pour des épaisseurs

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

supérieures à $1 \mu\text{m}$ causée par une évolution de la capacité en fonction de l'épaisseur non proportionnelle ainsi qu'une diminution de la conductivité électrique.

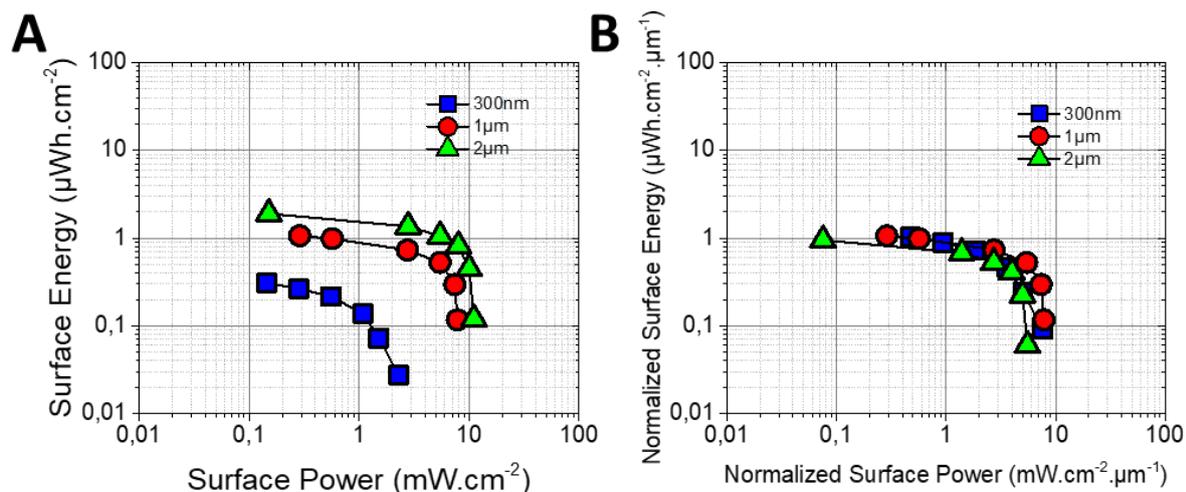


Figure V.20 (A) diagramme de Ragone et (B) diagramme de Ragone normalisé par l'épaisseur des électrodes pour une configuration interdigitée

Un MSC de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur a subi un grand nombre de charges / décharges afin de valider la pertinence de ces travaux. La capacité de rétention de ce MSC est rapportée en figure V.21.

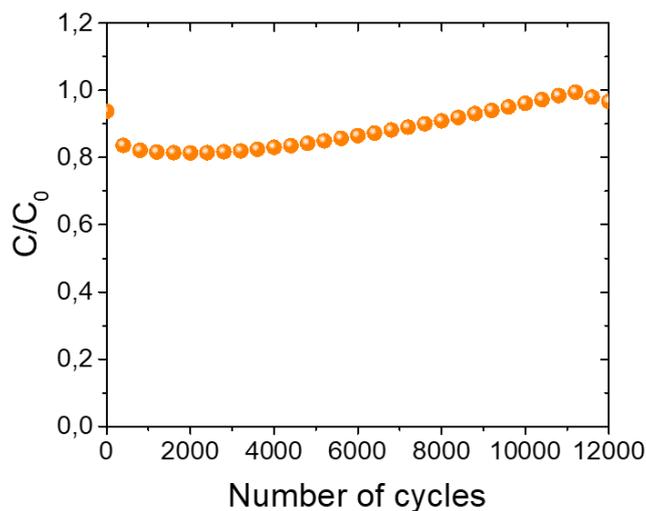


Figure V.21 Capacité de rétention d'un MSC composé de deux électrodes interdigitées de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

III Conclusion de ce chapitre

Nous avons vu dans ce chapitre la caractérisation de dispositifs en configuration face / face dans une cellule « maison » permettant l'utilisation d'une électrode de référence Hg/HgO et d'une contre électrode de platine passées à égale distance des électrodes de VN (17 mm de séparation). En faisant varier l'espacement entre les électrodes nous avons vu que le rapprochement des électrodes a pour conséquence la diminution de la résistance série équivalente. L'augmentation de l'épaisseur des films de VN permet une augmentation de la densité d'énergie. En normalisant les densités d'énergie et de puissance, nous voyons que les dispositifs présentant une épaisseur de $2 \mu\text{m}$ possède

CHAPITRE 5 : REALISATION DE DISPOSITIFS EN TOPOLOGIE FACE / FACE ET CONFIGURATION INTERDIGITEE

des densités d'énergie et de puissance plus faibles. Cela est dû à une augmentation non linéaire de la capacité et une diminution de la conductivité électrique lorsque le dépôt est plus épais que 1 μm .

Afin de diminuer la distance être les électrodes, des dispositifs interdigités ont été fabriqués par des techniques issues de la microélectronique (dépôt de couches minces par LPCVD et PVD, photolithographie, gravure sèche RIE / ICP, ...). Nous avons vu qu'agrandir l'écart entre les doigts interdigités avait pour conséquence d'augmenter l'ESR des dispositifs et qu'élargir ces doigts diminue l'ESR. Les faibles variations engendrées pour la modification de la géométrie n'ont quasiment pas d'influences sur les densités d'énergie ou de puissance des MSCs.

L'augmentation de l'épaisseur des électrodes permet une fois de plus une augmentation de la densité d'énergie et de puissance. Mais, en normalisant ces densités par l'épaisseur, nous constatons que le film de 2 μm possède des performances plus basses dû à une diminution de conductivité électrique et une non linéarité de la capacité avec l'augmentation de couche. Cela montre que l'augmentation des performances par l'épaisseur a des limites.

Les performances des MSCs à électrodes interdigitées et présentant des épaisseurs de 340 nm, 1000 nm et 2000 nm ont été rapportés sur le diagramme de Ragone regroupant des MSC interdigités issues de la littérature (Fig V.22). Nous pouvons voir que les performances sont au niveau de l'état de l'art. Nos micro-dispositifs présentent l'avantage d'avoir des électrodes moins épaisses que la plupart des MSC rapportés dans la littérature. De plus, le fait d'utiliser le VN permet de se passer de collecteurs de courants réduisant la durée et le cout de fabrication.

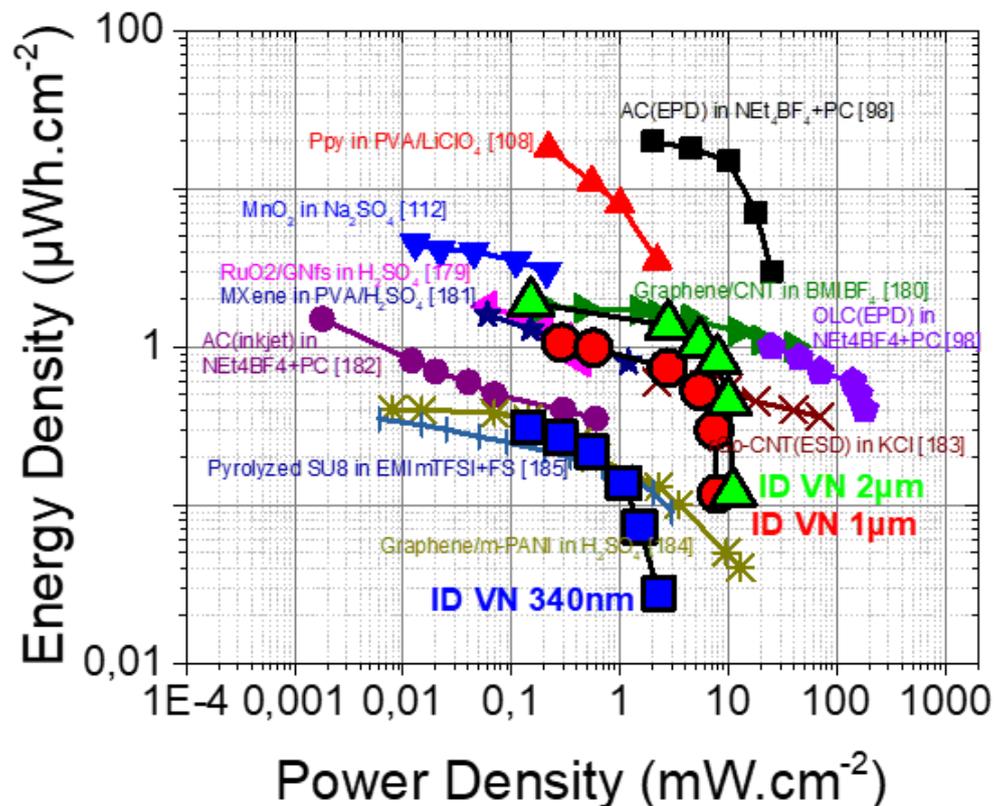


Figure V.22 Diagramme de Ragone comparant les résultats issus de cette thèse et des dispositifs de la littérature

CHAPITRE 6 : DEPOT DE NITRURE DE VANADIUM PAR ALD ET REALISATION DE IONOGE

Ce chapitre dresse les premières études réalisées à l'IMN pour augmenter la densité d'énergie de micro-supercondensateurs et pour rendre ces micro-dispositifs tout solide. Le dépôt de VN est maintenant effectué en utilisant la technique du dépôt par couches atomiques (ALD). Cette technologie de dépôt permet de couvrir des substrats 3D de grande surface spécifique par des films minces conformes. Afin de réaliser un micro-supercondensateur tout solide, des études électrochimiques sont menées tout d'abord en milieu liquide ionique dans le but de formuler un ionogel, i.e. un électrolyte solide enfermant un liquide ionique dans un réseau confinant comme par exemple une matrice de silice poreuse. Cette étude est menée en collaboration avec Thierry Brousse et Jean Le Bideau de l'Institut des Matériaux de Nantes.

La première partie de ce chapitre présente l'étude du dépôt de VN par ALD. Deux paramètres sont importants pour cette technique de dépôt : la température du réacteur ainsi que le temps de présence de chaque précurseur dans le réacteur. Après avoir effectué l'optimisation des paramètres de dépôt sur un substrat planaire, un dépôt a été réalisé avec succès sur un substrat 3D à haut rapport d'aspect. Ce substrat 3D permet l'augmentation de la surface géométrique du VN sans dénaturer l'empreinte surfacique. Des recuits de cristallisation post dépôt ont été effectués.

La deuxième partie de ce chapitre est centrée sur l'étude des liquides ioniques et la préparation de ionogel. Cette étude a été réalisée durant des déplacements à Nantes dans l'équipe ST2E de l'IMN. Plusieurs liquides ioniques ont été utilisés pour effectuer les caractérisations électrochimiques de films minces de VN préparés par pulvérisation cathodique. Après avoir choisi un liquide ionique, des ionogels ont été réalisés.

I Objectif de cette étude

Dans le chapitre précédent, des MSC symétriques VN / VN réalisés par pulvérisation cathodique ont été présentés. Afin d'améliorer les performances énergétiques de ces micro-dispositifs, une augmentation de l'épaisseur des électrodes a été effectuée. Cependant, il a été démontré que cette solution présente certaines limites principalement liées à la diffusion des ions dans électrodes en couche mince qui perd progressivement sa morphologie colonnaire alignée. Dans le chapitre 3, nous avons constaté une augmentation non linéaire de la capacité surfacique du VN avec l'épaisseur ainsi qu'une diminution de la conductivité électronique. Cela a pour conséquence d'améliorer la densité d'énergie tout en limitant la densité de puissance.

Comme évoquées dans le chapitre 5, deux méthodes sont proposées afin d'augmenter les densités de puissance et d'énergie d'un dispositif à base de nitrure de vanadium.

- Tout en gardant une empreinte surfacique réduite, il est possible d'augmenter la surface de dépôt et donc la quantité de matériaux déposés en déposant de façon conforme des couches minces sur des substrats micro/nanostructurés.
- La densité d'énergie étant proportionnelle au carré de la fenêtre de potentiel, un agrandissement de la plage de potentiel des micro-supercondensateurs est investigué. Pour cela, l'utilisation de liquides ioniques ne contenant pas d'eau sera présentée.

D'un point de vue industriel, le verrou technologique majeur des micro-dispositifs présentés dans le chapitre 5 se situe dans l'utilisation d'un électrolyte liquide. Si un transfert industriel de nos procédés est envisagé, les micro-supercondensateurs fabriqués requièrent une encapsulation étanche. Les ionogels, technologie d'électrolytes solides formulés à partir de liquides ioniques semblent être une solution attractive pour simplifier l'encapsulation tout en maintenant les propriétés des liquides ioniques utilisés.

Le but final de cette étude étant de combiner 3D et ionogel afin de réaliser un dispositif symétrique tout solide.

II Dépôt de VN par ALD

II.1 Réalisation de substrats micro/nanoarchitecturés

II.1.1 Les différents types de structurations

Le développement de surface par structuration du substrat peut être réalisé de plusieurs façons¹⁸⁷. Une première approche consiste à déposer un matériau micro/nanostructuré et conducteur électronique servant de matrice poreuse sur lequel un matériau pseudocapacitif est déposé. On appelle cela une approche de type bottom up. La seconde méthode consiste quant à elle à usiner un substrat pour y graver des motifs de piliers¹⁸⁸, de tubes¹⁴⁷, de ruban¹⁸⁹... : on appelle cela une approche top down.

Un des matériaux les plus utilisés pour le développement de surface spécifique est le carbone¹⁹⁰. S'il est utilisé seul, il s'apparente à une électrode classique de supercondensateur. Dans le cas où un matériau pseudocapacitif (oxyde, polymère conducteur, nitrure de métaux de transition) est déposé sur ce carbone, il joue le rôle de collecteurs de courant nanostructurés conducteurs. Comme vu dans le chapitre 1, le carbone et ces dérivés possèdent de grande surface spécifique²⁶ ($> 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). De plus,

le carbone possède une bonne conductivité électrique et des propriétés mécaniques permettant de l'utiliser comme collecteur de courant^{33,43} et comme substrat flexible¹⁹¹⁻¹⁹³. Plusieurs types de carbones ont été utilisés. Une étude réalisée par S. Chen et W. Chen montre l'utilisation de l'induction électrochimique permet d'imposer une direction de croissance aux nanotubes de carbones (CNT). Recouverts d'un polymère conducteur (Polyaniline - PANI), cette électrode CNT/PANI démontre une capacité massique de 50 F.g⁻¹ pour des CNT désordonnés. Cette capacité monte à 400 F.g⁻¹ (Fig VI.1) pour des CNT orientés¹⁹⁴. Le graphène est un autre matériau utilisé pour l'augmentation de surface^{195,196}.

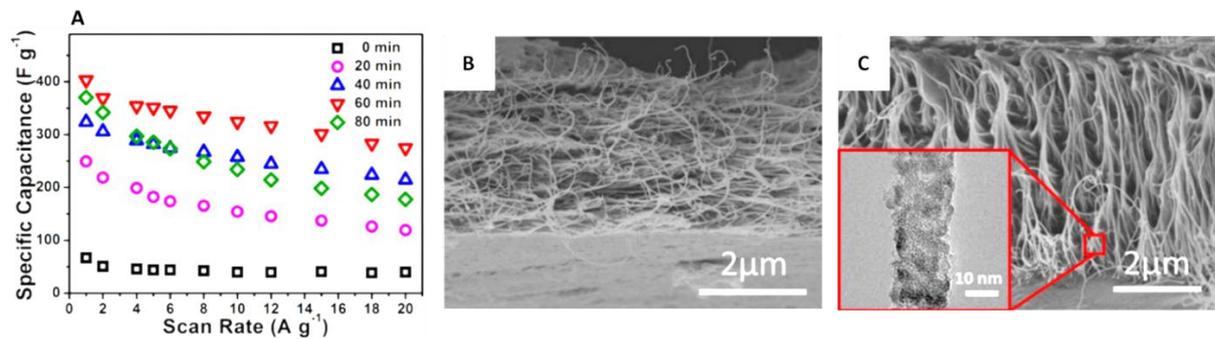


Figure VI.1 Capacité d'électrodes de PANI/CNT en fonction du temps d'induction électrochimique contrôlant l'orientation des CNT, (B) et (C) images MEB des CNT désordonnés (courbe noir) et avec 60 min d'induction électrochimique (courbe rouge)

Une autre façon de créer des micro/nanostructures 3D est d'utiliser des matrices poreuses qui serviront de « templates ». Ces templates sont utilisés pour former des collecteurs de courant ou des matériaux d'électrodes structurés et sont par la suite dissout pour libérer les structures. En 2006, le groupe de Patrice Simon utilisa cette méthode afin de former des nanopiliers en cuivre en réalisant un dépôt électrolytique à travers les pores d'une membrane en oxyde d'aluminium (Fig VI.2A) pour être utilisé comme collecteur de courant et déposé du Fe₃O₄ (Fig VI.2B)¹⁹⁷. Après avoir déposé le Fe₃O₄, la membrane est retirée en plongeant l'échantillon dans une solution basique. L'utilisation de ce procédé leur a permis de fabriquer des électrodes 3D présentant des performances sept fois plus importantes.

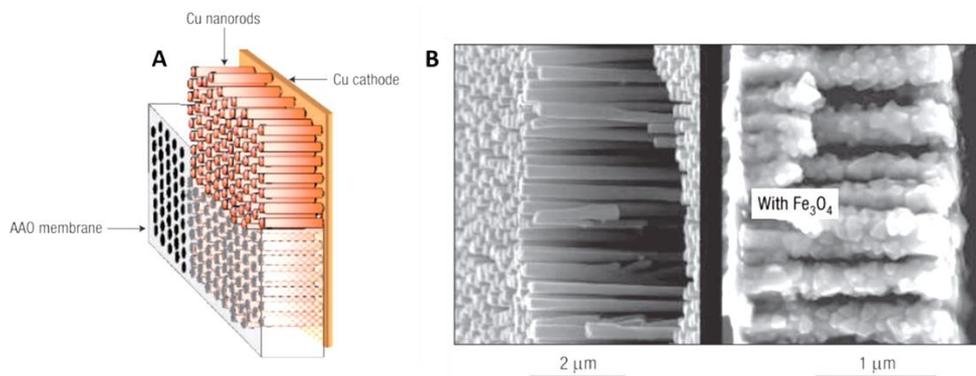


Figure VI.2 (A) Réalisation de nanopiliers de cuivre par template et (B) images MEB des nanopiliers avoir retiré la membrane et après dépôt de Fe₃O₄ par électrodéposition¹⁹⁷

Une autre méthode consiste à utiliser les techniques de la microélectronique pour structurer le substrat sur lequel les dépôts de collecteurs de courant et les matériaux d'électrode seront déposés, point que nous nous proposons de traiter dans la suite de ce manuscrit.

II.1.2 Structures réalisées à l'IEMN

Dans le but de fabriquer des micro-supercondensateurs 3D, la technique retenue est la structuration de substrat par gravure. Durant sa thèse financée par le RS2E et commune entre les groupes de recherche de T. Brousse à l'Université de Nantes et celui de C. Lethien à l'Université de Lille, Etienne Eustache a étudié le développement de surface spécifique par gravure de substrat de silicium à l'IEMN¹⁹⁸. Les structures réalisées devaient répondre à deux contraintes :

- Avoir le gain de surface le plus grand possible
- Avoir un espace entre les structures assez grand pour y déposer plusieurs couches de matériau

Deux techniques sont ensuite combinées pour déposer les matériaux sur les structures 3D : le dépôt par couche atomique ALD et le dépôt électrolytique pulsé. Le point commun entre ces deux techniques de dépôts est l'utilisation d'un régime impulsif, régime de croissance nécessaire pour l'obtention de dépôt conforme sur des substrats de forme géométrique complexe. Sur un substrat 3D microstructuré, un isolant électrique ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 50 \text{ nm}$, ALD), un collecteur de courant ($\text{Pt} = 50 \text{ nm}$, ALD) et le matériau d'électrode ($\text{MnO}_2 = 100 \text{ à } 200 \text{ nm}$, dépôt électrolytique pulsé) ont été déposés soit une épaisseur totale de 300 à 400 nm. Sachant que l'électrolyte doit être inséré entre deux structures, un espacement minimal de 1 μm entre les structures a été défini.

Concernant la géométrie des structures, des piliers et tubes (Fig VI.3) à base carré ont été étudiés pour avoir un gain de surface ou AEF (Areal Enlargement Factor) le plus grand possible suivant l'équation suivante¹⁴⁷ :

$$AEF = 1 + \frac{(d_{out} \cdot p_{out}) + (d_{in} \cdot p_{in})}{SP^2} \quad \text{Equation VI.1}$$

Dans cette expression, d_{out} et d_{in} représente respectivement la profondeur externe et interne, p_{out} et p_{in} les périmètre externe et interne et SP le pas de répétition du motif prenant en compte le coté externe et l'espacement de 1 μm entre les structures ($SP = \text{coté} + 1 \mu\text{m}$). Dans le cas de piliers, il n'y a pas de parois internes donc d_{in} et p_{in} sont égales à 0.

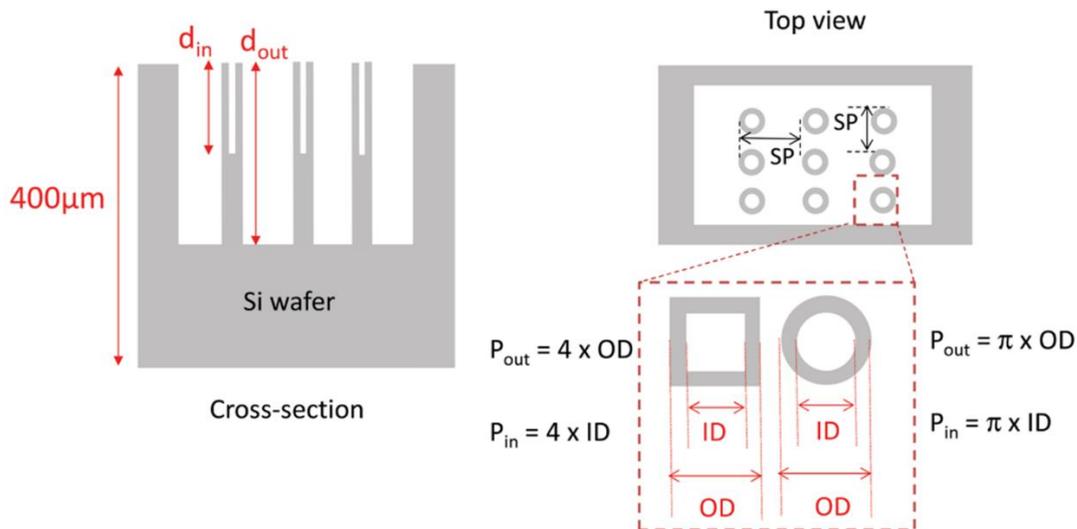


Figure VI.3 Schéma de la structuration de substrat par réseau de microtubes réalisé à l'IEMN¹⁴⁷

Afin de réaliser ces micropiliers ou microtubes, la lithographie optique est utilisée. Or cette technique permet la réalisation de motif avec une précision de 800 nm à 1 µm, ce qui limite la taille des parois des motifs. Pour réaliser des motifs plus petits, la lithographie électronique peut être utilisée mais présente un temps d'insolation et un coût de production beaucoup plus élevé. De plus, la taille des micropiliers / tubes est limitée par leur résistance mécanique. Plus le pilier ou le tube présente un diamètre faible, plus il aura tendance à se briser facilement ou à démontrer une trop grande flexibilité si le micropiliers ou microtubes est trop profond. Après plusieurs tests, des tubes ayant un SP de 4 µm, un diamètre externe de 3 µm et un diamètre interne de 1 µm (structure appelée 4 / 3 / 1) présentent le meilleur compromis entre AEF et résistance mécanique. Des structures 4 / 3 / 1 gravées à 55 µm de profondeur ont été utilisées pour le dépôt de MnO₂, permettant un gain de surface¹⁷⁶ et donc, des gains de capacité surfacique, de 44.

Ce procédé de structuration peut aussi être employé avec des microdispositifs à électrodes interdigitées, des matrices de microstructures 3D étant déployées sur les doigts des interdigités (Fig VI.4) : nous utilisons cela afin de faire des micro-supercondensateurs interdigités symétriques MnO₂ / MnO₂¹⁸⁸. Après avoir réalisé la gravure des microtubes (Step 1), un dépôt d'alumine (Al₂O₃) servant d'isolant électronique et du platine (Pt) sont déposés par ALD (Step 2 et 3). Une étape de photolithographie utilisant une résine épaisse (AZ 40XT) est ensuite effectuée (Step 4) afin de graver le platine et de délimiter les doigts du dispositif interdigité (Step 5). Pour finir, le MnO₂ est déposé sur les deux électrodes interdigitées par dépôt électrolytique pulsé (Step 6). Les micro-supercondensateurs 3D MnO₂ / MnO₂ opérant en milieu aqueux sur 0.8 ou 1 V et fabriqués par ce procédé sont capables de rivaliser avec les performances obtenues avec des micro-supercondensateurs interdigités à base de carbone (travaillant en milieu organique sur 3 V) tout en ayant des épaisseurs de matériau beaucoup plus faibles, montrant l'intérêt de la structuration du substrat dans la fabrication de micro-dispositifs.

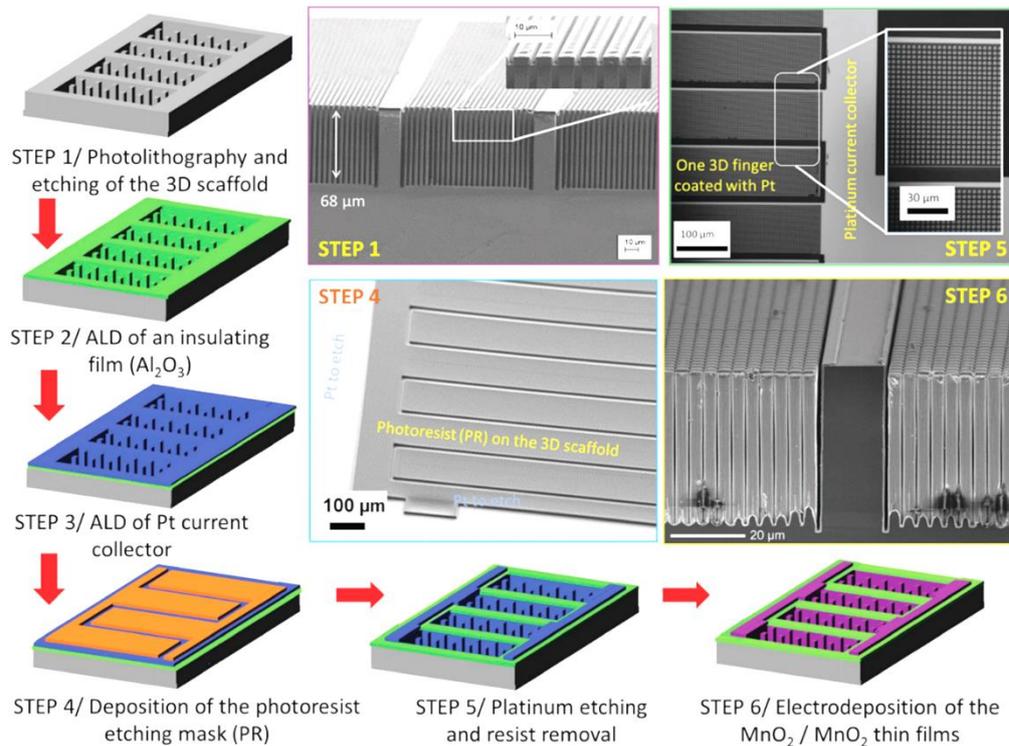


Figure VI.4 Procédé permettant la réalisation de microdispositifs interdigités avec microtubes¹⁸⁸

II.2 Techniques de dépôt utilisées sur des squelettes 3D

Afin d'utiliser au mieux la surface développée par la structuration du substrat, les dépôts doivent être conformes, c'est-à-dire avoir la même épaisseur sur les structures à haut rapport d'aspect qu'à la surface de l'échantillon. Comme justifier dans le paragraphe précédent, deux techniques permettent cela : le dépôt électrolytique pulsé et le dépôt par couche atomique (ALD).

La première technique et largement utilisée dans le domaine du stockage de l'énergie. Comme explicité dans le paragraphe précédent, elle a déjà été utilisée pour déposer du MnO_2 sur des structures préparée à l'IEMN¹⁷⁶. A ce jour, aucune publication ne rapporte le dépôt direct de VN par cette technique. Par contre, il est possible de déposer de l'oxyde de vanadium¹⁹⁹⁻²⁰¹ puis de le recuire sous NH_3 afin d'obtenir du VN. L'IEMN ne disposant pas de fours permettant le recuit sous NH_3 , cette solution n'est pas adaptée pour notre cas.

Seulement deux publications reportent le dépôt de VN par ALD. Dans ces deux publications, le VN est utilisé comme barrière de diffusion du cuivre en microélectronique.

Mayumi B. Takeyama et al ont utilisés du Tetrakis(diethylamido)vanadium (TDEAV) comme précurseur de vanadium est de l'ammoniac (NH_3) comme réactant²⁰². Afin d'éviter au maximum la contamination, la pression de la chambre de dépôt est maintenue à 3.10^{-9} mbar hors dépôt. Le TDEAV étant un précurseur sous forme solide, il est chauffé à 100°C afin d'obtenir sa phase gazeuse pour pouvoir être injecté dans la chambre de dépôt. Les temps de pulse du TDEAV et du NH_3 ont été réglés à 10 s et 20 s respectivement. Les dépôts ont été réalisés à une température de 190 à 250°C , donnant lieu à une vitesse de dépôt proche de $1 \text{ \AA} / \text{cycle}$. Dans la seconde étude, Geert Rampelberg²⁰³ et al ont réalisé

des dépôts de VN par ALD assisté par plasma ce qui permet de faire des dépôts à des températures plus basses¹⁴⁵.

Le dépôt assisté par plasma était nécessaire car le précurseur (le Tetrakis(ethylmethylamido)vanadium (TEMAV)) utilisé possède une température de décomposition de 175 °C. La température de dépôt de la chambre est fixée à 150 °C.

Notre étude est basée sur l'utilisation du TDEAV comme précurseur et du NH₃ comme réactant. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la source contenant le TDEAV est chauffée à 100 °C afin d'obtenir sa phase gazeuse. Contrairement à ce qui a été rapporté dans les deux publications précédentes^{202,203} la configuration de notre bâti ALD (Beneq TFS 200) ne permet pas d'avoir de faibles pressions (0.2 mbar maximum). La première partie de cette étude consiste à déterminer la fenêtre de température. Par la suite, les durées de pulses du précurseur et du réactant seront modifiées afin de définir les paramètres adéquats pour l'obtention d'une vitesse de dépôt stable nécessaire pour réduire la consommation du précurseur et de la réaction optimisant donc le temps de dépôt. Une augmentation du nombre de pulse a permis de vérifier la linéarité de la croissance avec le nombre de cycles. Après avoir défini les paramètres permettant de faire un dépôt ALD, des recuits post dépôt ont été réalisés dans le but de cristalliser le VN. Après avoir déterminé les conditions de dépôt idéales sur un substrat planaire, un test de dépôt de VN sur des micropiliers sera présenté.

II.3 Détermination des paramètres de dépôt par ALD

II.3.1 Détermination de la fenêtre ALD du dépôt

Un précurseur peut se trouver sous forme solide (poudre), liquide ou gazeuse. Néanmoins, afin d'être injecté dans la chambre, les précurseurs doivent être sous forme gazeuse. Pour cela, ils sont placés dans des réservoirs, ou sources sous vide, afin de ne pas être contaminés, puis chauffés.

Comme évoqué précédemment, les précurseurs utilisés pour le dépôt de VN par ALD sont le NH₃ et le TDEAV. Le NH₃ étant un gaz, il n'a pas besoin d'être chauffé. Le TDEAV se présente, quant à lui, sous la forme d'un liquide visqueux et sensible à l'oxygène. La source contenant le TDEAV est donc remplie en boîte à gants et chauffée à 100 °C lors des dépôts.

Lors de l'insertion d'un précurseur dans la chambre de dépôt, plusieurs régimes de croissance sont possibles suivant la température de la chambre, influençant la vitesse de dépôt du matériau (Fig VI.5). Pour des températures de dépôt basses (zone 1), deux effets peuvent avoir lieu. Soit l'énergie thermique n'est pas suffisante pour réaliser les réactions chimiques à la surface du substrat, résultant à une vitesse de dépôt très basse. La seconde possibilité est que la condensation des précurseurs lorsque la température de la chambre est plus faible que la température de chauffe des précurseurs : dans ce cas, la vitesse de dépôt est alors grande. Des températures de dépôt trop importantes (zone 2) entraînent la décomposition des précurseurs, ce qui ne permet plus d'avoir une croissance auto-limitée et augmente donc la vitesse de dépôt. Il se peut aussi qu'il y est désorption du dépôt et dans ce cas, la vitesse de dépôt devient quasiment nulle. Enfin, il existe une gamme de température appelée fenêtre ALD (zone 3). Dans cette fenêtre, la vitesse de dépôt reste idéalement stable²⁰⁴ et correspond au dépôt d'une monocouche (ou moins) par cycle.

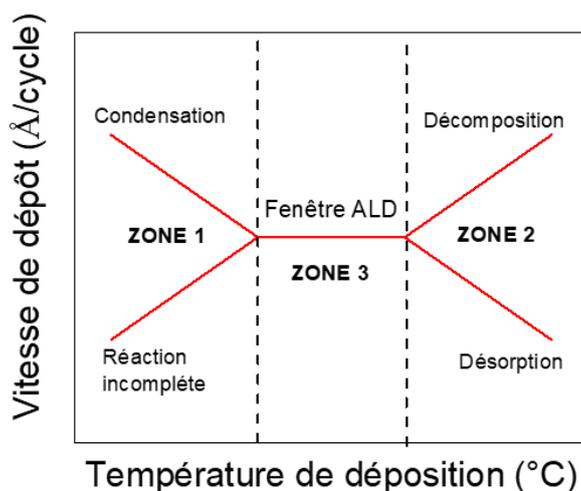


Figure VI.5 Vitesse de dépôt en fonction du comportement des précurseurs avec la température

Afin de déterminer la fenêtre d'un précurseur, les temps d'introduction des précurseurs dans la chambre de dépôt doivent être assez élevés pour saturer totalement la surface. Dans notre cas, les temps de pulse de TDEAV et du NH_3 ont été fixés à 5 s, des temps relativement grands pour le bâti utilisé. Afin de retirer le surplus de précurseurs et ainsi éviter de réaliser un dépôt CVD (les deux précurseurs présents en même temps dans la chambre), des temps de purge de 10 s sont réalisés entre chaque pulse de précurseur / réactant. Dans le but de mesurer l'épaisseur par réflectivité des rayons-X (XRR) et de visualiser la couche au MEB, 150 cycles ont été réalisés pour chaque dépôt. La température de la chambre de dépôt minimale devant être supérieure à la température de transition liquide/gaz du TDEAV, la chambre est chauffée à 150 °C et sera augmentée progressivement.

La figure V.6 représente la vitesse de dépôt en fonction de la température du bâti. Sur cette figure, nous pouvons retrouver les 3 zones décrites précédemment. De 150 °C à 250 °C, la vitesse de dépôt augmente, ce qui montre que l'énergie thermique n'est pas suffisante pour mettre des réactions chimiques sur la totalité de la surface du substrat et correspond à la zone 1 de la figure V.5. Pour des températures supérieures à 350 °C, la vitesse de dépôt décroît, nous sommes alors dans la zone 2 où il y a désorption des précurseurs à la surface du substrat. De 250 à 350 °C la vitesse de dépôt reste relativement stable autour de 3.4 Å/cycle. Cette gamme de températures correspond à la fenêtre ALD du dépôt. Le paramètre de maille du VN est aux alentours de 4.13 Å, ce qui signifie qu'à chaque cycle, moins d'une monocouche de VN est déposée. Le fait de ne pas déposer une monocouche d'un matériau par cycle en ALD est commun et est dû à l'encombrement stérique des molécules et à la densité des sites réactifs présents à la surface du substrat. Ainsi, à chaque cycle, 80 % d'une monocouche de VN est déposé.

La vitesse de dépôt de la fenêtre ALD obtenue est trois fois plus élevée que celle obtenue par Takeyama et al (1 Å / cycle). Dans la publication, Takeyama indique que la température du substrat a été varié entre 190 °C à 250 °C sans montrer de graphique indiquant l'évolution de la vitesse de dépôt. Il mentionne une vitesse de dépôt de 1 Å / cycle pour une température de 190 °C. Cette vitesse de dépôt peut être retrouvée sur la figure VI.6 en se plaçant à 190 °C.

Dans la suite de l'étude, la température de la chambre sera fixée à 300 °C.

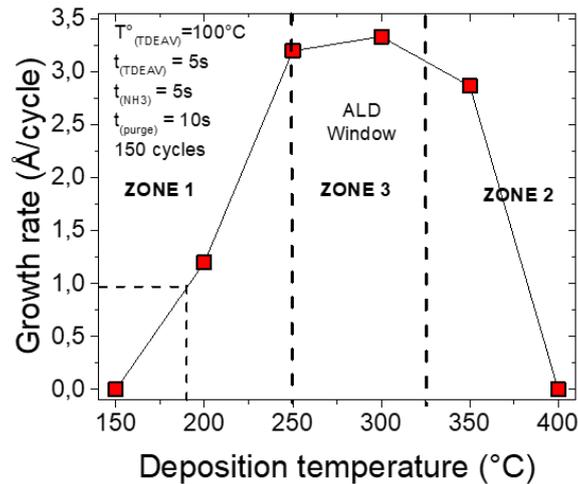


Figure VI.6 Vitesse de dépôt en fonction de la température de la chambre ALD du TDEAV

II.3.2 Durée des pulses de précurseurs

Une des caractéristiques décrivant les dépôts par ALD est l'auto-limitation du dépôt. Lorsqu'un précurseur a totalement recouvert la surface d'un wafer, le reste du précurseur ne réagit pas et est évacué. Cet effet est à l'origine de l'excellent contrôle de l'épaisseur des dépôts. Afin de réduire le temps de dépôt et la consommation des précurseurs (le TDEAV est très onéreux), une étude a été faite en faisant varier la durée des pulses de chaque précurseur afin de déterminer quelle est la durée minimale permettant la saturation de la surface. La durée d'un pulse dépend du volume de la chambre de dépôt et de la propagation des gaz. Plus la chambre aura un volume réduit, moins les temps seront longs. L'avantage du bâti ALD utilisé (Beneq TFS200) est le faible volume de sa chambre, permettant une économie de précurseur.

Afin de déterminer le temps minimal du précurseur sans être perturbé par le réactant, le temps de pulse du précurseur/réactant non étudié est fixé à 5 s. Dix secondes de purge sont nécessaires pour éviter le dépôt par CVD. Une durée de dépôt de 150 cycles est effectuée et la température de la chambre est de 300 °C.

La figure VI.7 montre que pour des temps de pulses supérieur à 3 s, la vitesse se stabilise et ce, quel que soit le précurseur. Des temps de pulse des précurseurs de 4 s séparés par des temps de purge de 8 s formera un cycle du dépôt.

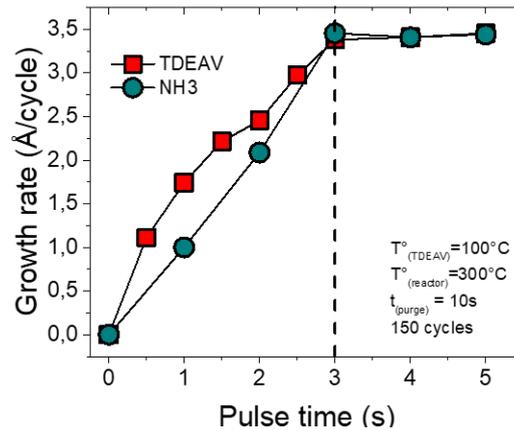


Figure VI.7 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction des temps de pulse du TDEAV et du NH3. Durant l'étude d'un précurseur, le second est fixé à 5 s

II.3.3 Augmentation du nombre de cycle

Les dépôts ALD sont caractérisés par leur vitesse de dépôt stable (en Å / cycle). De ce fait, une linéarité de l'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de cycle est observée. Réaliser des dépôts en faisant varier le nombre de cycles permet donc de vérifier si les paramètres utilisés permettent d'avoir un dépôt ALD. Il existe toutefois une exception à cette stabilité de vitesse de dépôt. Lors du dépôt des premières couches, les précurseurs se déposent à la surface du substrat et commencent à la recouvrir. Au fur et à mesure, le nombre de sites d'adsorption peut varier, ce qui entraîne plusieurs modes de croissances possibles (Fig V.8)¹⁴² :

- Si la vitesse de dépôt ne varie pas, c'est que le nombre de sites d'adsorption ne change pas, le régime est linéaire (Fig VI.8a)
- Le substrat peut avoir plus de sites d'adsorption que le matériau déposé, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de dépôt lors des premiers cycles, la croissance est alors assistée par le substrat (Fig VI.8b)
- Inversement, le substrat peut avoir moins de sites d'adsorption que le matériau, ce qui provoque une augmentation de la vitesse de dépôt. La croissance est inhibée par le substrat (Fig VI.8c).

Dans tous les cas, la variation de la vitesse de dépôt se fait sur les premiers cycles puis la vitesse devient stable.

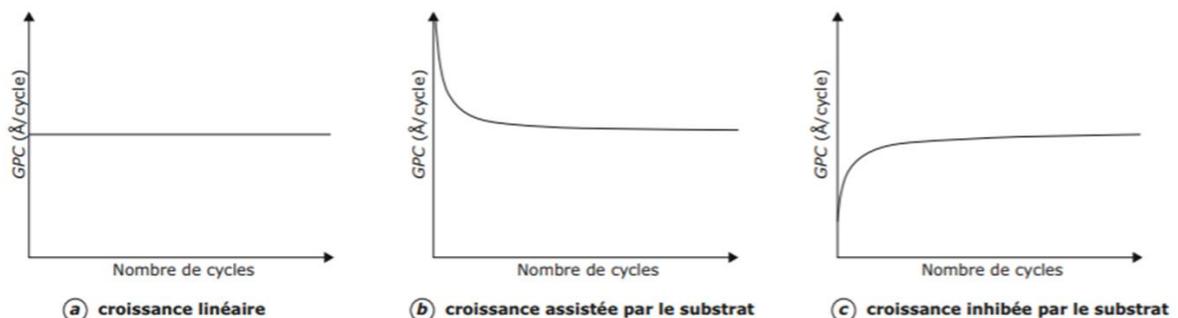


Figure VI.8 Représentation des différents régimes de croissance en fonction du nombre de cycles¹⁴²

Dans notre cas, le but étant de déposer le plus de matière possible, l'évolution de la vitesse de dépôt pour un faible nombre de cycles n'a pas été étudiée. En utilisant la température et les durées de pulses des précurseurs déterminés précédemment (300 °C et 4 s de pulse des précurseurs pour 8 s de purge), des dépôts de 100 à 400 cycles ont été effectués. La figure IV.9A montre que l'évolution de l'épaisseur lors de la variation du nombre de cycle est linéaire autour de 3.3 Å / cycle. L'image MEB (Fig VI.9B) d'un dépôt de 400 cycles vu en coupe montre un dépôt dense et régulier.

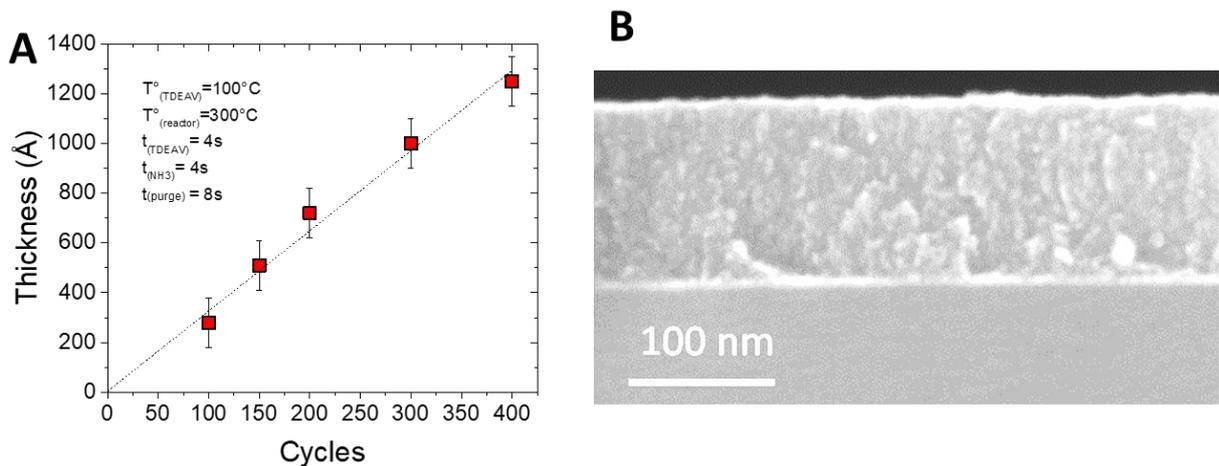


Figure VI.9 (A) Evolution de l'épaisseur des dépôts en fonction du nombre de cycles et (B) image MEB d'un dépôt de 400 cycles

II.4 Caractérisations et recuits

Après avoir déterminé les paramètres de dépôt, les caractérisations structurales et électrochimiques d'un film de 120 nm d'épaisseur (soit 400 cycles) fait à une température de 300 °C et des temps de pulse de précurseurs de 4 s ont été réalisées.

Le diffractogramme de l'échantillon (Fig VI.10) fait apparaître trois pics à 38 °, 44 ° et 81 °. Ces trois positions en 2θ sont proches des pics (111), (200) et (222) des fiches pdf théoriques des oxynitrides de vanadium (positionnés respectivement à 37.75, 43.72 et 80.62). Le fait que la conductivité des films ne puisse pas être mesurée (car trop faible) malgré le fait qu'ils soient denses peut indiquer la présence de contamination d'oxygène dans la couche. En effet, d'après les fiches PDF d'oxydes ou d'oxynitride de vanadium, le V_2O_5 (pdf : 00-041-1426), V_2O_3 (pdf : 00-034-0187), VO_2 (pdf : 00-042-0876), et V_2NO (pdf : 01089-2532) possèdent des pics proches de ces positions. De plus, la faible intensité des pics (rapport signal/bruit faible) peut vouloir dire que le matériau n'est pas bien cristallisé.

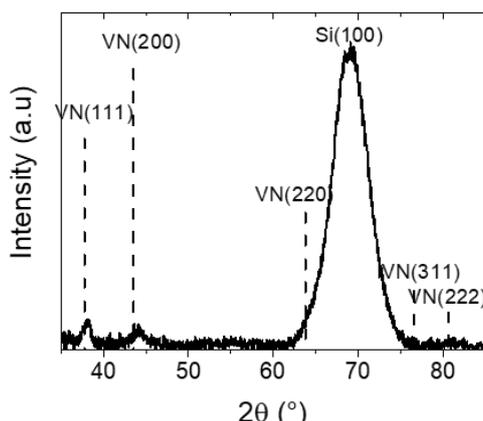


Figure VI.10 Diffractogramme d'un échantillon de 120 nm d'épaisseur de VN déposé par ALD

Les mesures électrochimiques de l'échantillon ont été faites en montage trois électrodes en utilisant un film de platine en contre électrode, une référence Hg/HgO et du KOH 1M comme électrolyte. Les CV à basse et haute vitesses de balayage sont présentées en figure V.11A. Nous pouvons voir que les CV, surtout celle à basse vitesse de balayage, sont décalées vers des courants anodiques. Cela est dû à des réactions irréversibles de réduction de l'oxygène présent dans le KOH comme expliqué dans le chapitre 3. De plus, la forme des CV ne correspond pas aux CV classiques de VN cyclé en KOH 1M entre -0.4 et -1 V vs Hg/HgO, ajoutant un doute quant à la composition du film mince.

La figure VI.11B montre l'évolution de la capacité surfacique et de la capacité de rétention du dépôt en fonction de la vitesse de dépôt. Sans surprise, l'efficacité coulombique est relativement basse à cause des réactions irréversibles. Bien que le film soit dense et limite la surface d'interaction électrode/électrolyte, la capacité surfacique est relativement basse ($< 1\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le fait que le matériau ne soit pas bien cristallisé et dense, donc avec une faible surface de contact avec l'électrolyte ou qu'il contient des contaminations peut en être la cause.

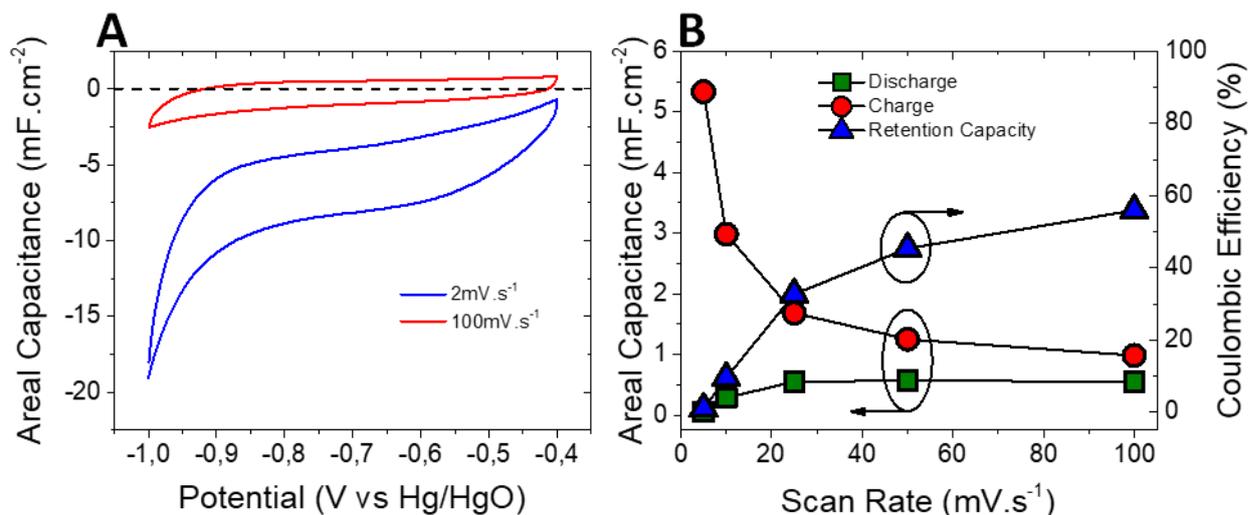


Figure VI.11 (A) CV du dépôt de 120 nm de VN par ALD et (B) évolution de la capacité de charge/décharge et de l'efficacité coulombique en fonction de la vitesse de de balayage

CHAPITRE 6 : DEPOT DE NITRURE DE VANADIUM PAR ALD ET REALISATION DE IONOGEL

Afin de cristalliser le matériau et d'améliorer la capacité, des recuits sous N_2 à différentes températures et pour différents temps ont été réalisés sur des échantillons de 120 nm d'épaisseur.

Le tableau VI.1 présente l'évolution de la conductivité électrique suivant le recuit. Bien que la conductivité électrique du film augmente puis se stabilise autour de 300 S.cm^{-1} , elle est largement inférieure à la conductivité électrique théorique du VN ($12\,500 \text{ S.cm}^{-1}$).

Tableau VI.1 : Évolution de la conductivité électrique en fonction du recuit d'un film de 120nm de VN déposé par ALD

	<i>Non recuit</i>	<i>1H @100°C</i>	<i>1H @500°C</i>	<i>1H @800°C</i>	<i>3H @800°C</i>	<i>12H @800°C</i>
<i>Conductivité électrique (S.cm^{-1})</i>	X	X	561	540	309	289

La caractérisation électrochimique des échantillons est rapportée en figure V.12. Nous pouvons voir sur les CV réalisées à 5 mV.s^{-1} (Fig VI.12A) et 100 mV.s^{-1} (Fig VI.12B) que l'allure des CV ne changent pas dès lors que la température des recuits (durée = 1 h) est comprise entre 100 et 500 °C. Un changement brutal de l'allure des courbes de voltampérométrie cyclique peut être constaté lorsque les films sont recuits à des températures de 800 °C. A cette température de recuit, la forme des CV s'élargit et est quasiment rectangulaire à basse vitesse de balayage mais aucun pic redox n'est visible comme observé précédemment avec le nitrure de vanadium déposé par pulvérisation cathodique.

Les capacités de décharge obtenues lorsque le film est recuit à une température de 800 °C sont quasiment dix fois plus élevées que la capacité de décharge d'un film non recuit ou recuit à des températures de 100 à 500 °C. Nous atteignons des capacités de décharge de 12 mF.cm^{-2} à une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} en milieu KOH 1M, ce qui est relativement élevée pour un film de 120 nm (Fig VI.12C). De plus, les courbes représentant l'évolution de l'efficacité coulombique en fonction de la vitesse de balayage correspondent plus au profil des courbes déjà obtenues pour du VN déposé par pulvérisation cathodique, démontrant une faible efficacité coulombique à faible vitesse de balayage qui augmente au fur et à mesure de l'augmentation de la vitesse de balayage. Un changement de composition et/ou une cristallisation du matériau pourrait expliquer cette augmentation de capacité.

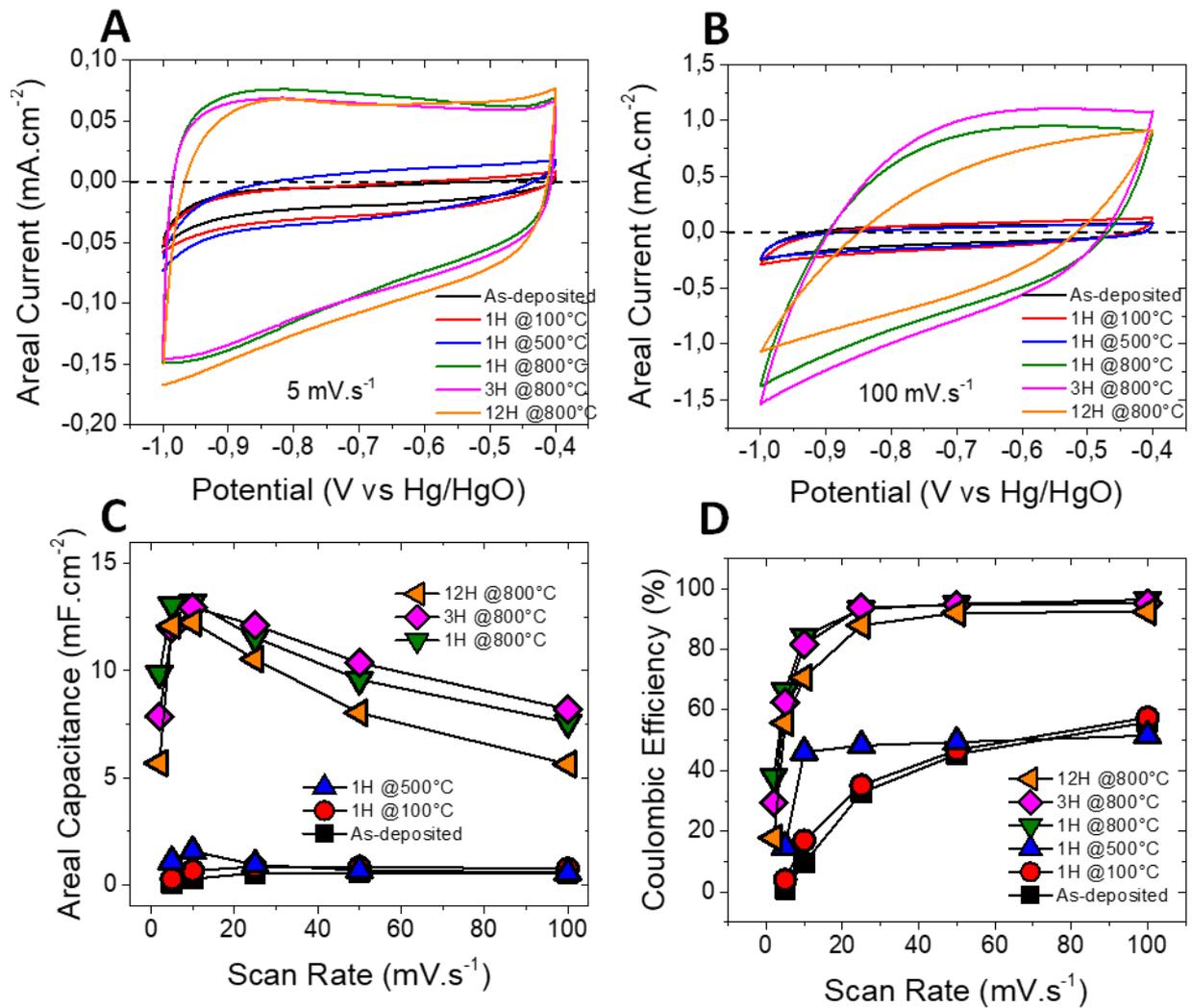


Figure VI.12 CV à 5 mV.s⁻¹ (A) et 100 mV.s⁻¹ (B) en fonction de la température de recuit d'un film de VN (120 nm) de VN déposé par ALD, (C) capacité de décharge mesurées et (D) évolution de l'efficacité coulombique

Nous pouvons voir sur la figure VI.13A les vues en coupe au microscope électronique à balayage des échantillons à plusieurs températures de recuit. A première vue, quel que soit la température de recuit, le dépôt reste compact avec la même morphologie. Les diffractogrammes (Fig VI.13B) montrent une légère augmentation de l'intensité des pics pouvant être attribués à une cristallisation progressive de nos films de nitrure de vanadium. Nous pouvons aussi constater l'apparition de pics supplémentaires à 55° et 85°. Ces positions de pics de figurant pas dans la fiche PDF du nitrure de vanadium (PDF 00-035-078), cela prouve la présence d'un autre composé se cristallisant à 800°. Ces pics à 55° et 85° sont présents dans les fiches pdf des composés VO₂ (pdf 00-042-0876) ou V₂N (pdf 00-033-1439). Des investigations plus poussées doivent être effectuées pour confirmer ces hypothèses.

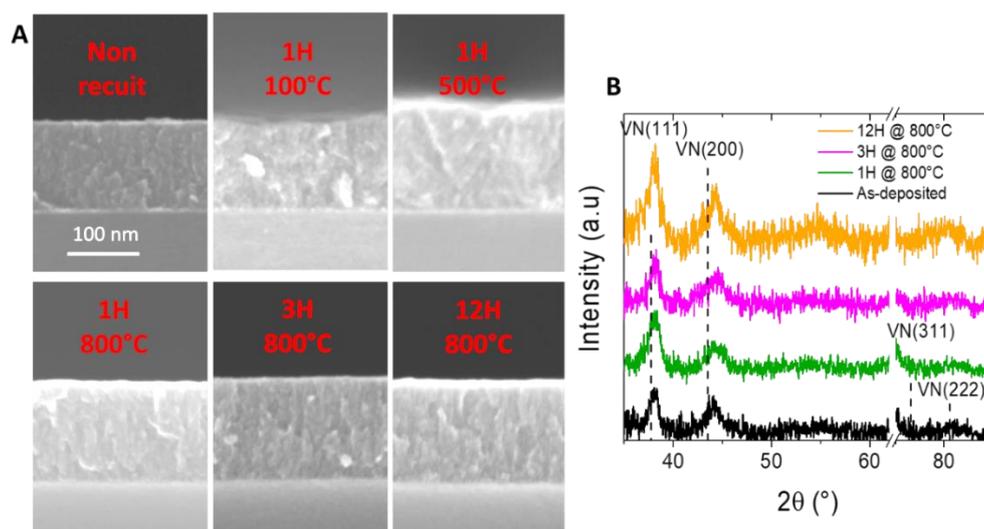


Figure VI.13 (A) Images MEB (vue en coupe) et (B) diffractogrammes de films de 120 nm de VN déposé par ALD et recuits à différentes températures

Afin de vérifier que le décalage des CV vers les courants cathodiques est réellement dû à l'autodécharge causée par la présence d'oxygène dans l'électrolyte, un échantillon recuit à 800 °C durant 1 h a été cyclé en milieu KOH 1M où nous avons préalablement diminuer la quantité d'oxygène par un bullage sous azote. Globalement, la forme des CV ne change pas (Fig VI.14A et B), mais nous pouvons constater une augmentation de la capacité à basse vitesse et une diminution à haute vitesse. La capacité de décharge (Fig VI.14C) atteint une capacité impressionnant de 26 mF.cm⁻² toujours pour un dépôt de 120 nm tout en ayant une efficacité coulombique proche de 100 % même à basse vitesse de balayage (Fig VI.14C).

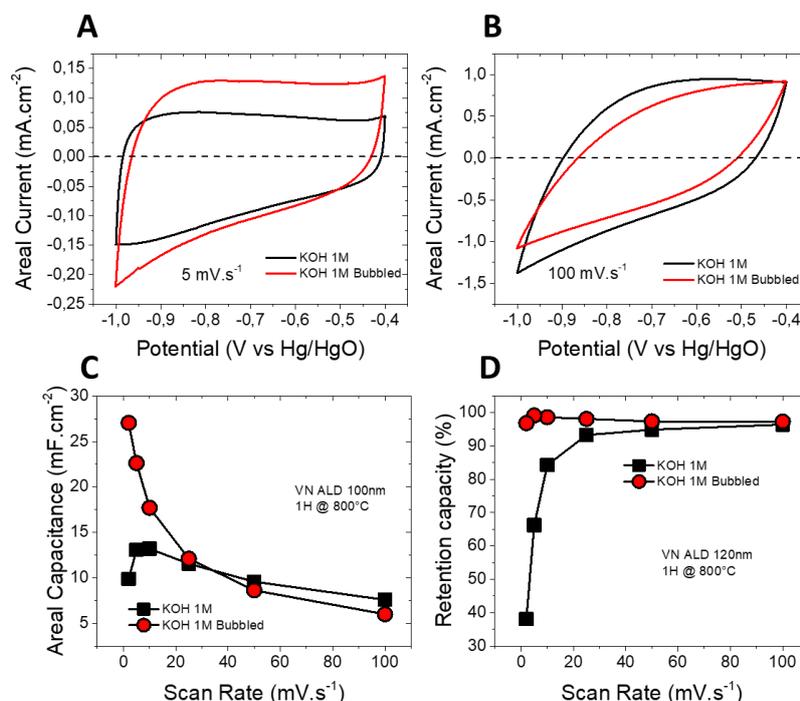


Figure VI.14 CV a 5 mV.s⁻¹ (A) et 100 mV.s⁻¹ (B), capacité de décharge (C) et efficacité coulombique (D) en milieux KOH 1M et KOH 1M bullé d'un film de 120 nm de VN déposé par ALD et recuit à 800 °C sous azote pendant 1h.

II.5 Test de dépôt de VN par ALD sur micropiliers

Le principal avantage des dépôts de couches minces par ALD est la conformité de ces films sur des structures à haut rapport d'aspect. Un test de dépôt de VN par ALD a été effectué sur des micropiliers carré de taille 6 / 4 / 2 (respectivement le pas, le côté extérieur et côté intérieur) gravé à 90 μm de profondeur (soit un gain de surface de 51).

Comme pour les études précédentes, la température du substrat a été fixée à 300 °C. Afin de laisser le temps aux précurseurs de pénétrer dans la totalité de la profondeur des micropiliers, nous avons augmenté les temps de pulses à 6 s. Les purges ont été fixées à 20 s. Afin d'avoir une épaisseur suffisante favorisant la visualisation au MEB, 300 cycles ALD ont été effectués pour obtenir une couche de 100 nm.

Nous pouvons voir sur les images MEB (Fig VI.15) que le film mince épouse bien la forme des micropiliers. En haut des piliers, un dépôt de 100 nm est observé, en accord avec l'épaisseur retrouvée sur un substrat plan alors que dans le fond des structures, le film a une épaisseur de 70 nm. Nous pensons que les temps de pulse ne sont pas suffisamment importants pour laisser le temps au précurseur et réactant de diffuser sur l'entièreté de la profondeur des structures 3D.

Les structures n'ayant pas été recouvertes de Si_3N_4 au préalable, les tests électrochimiques n'ont pas été effectués et notre bâti ALD a connu plusieurs problèmes techniques. Mais dans l'hypothèse qu'une couche de 120 nm recuit 1h à 800 °C permet d'obtenir une capacité de 26 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur une surface plane, l'utilisation de structures 3D possédant un gain de surface de 51 comme celles utilisées ici permettrait d'obtenir une capacité surfacique de 1.3 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, une capacité jamais obtenue pour des films minces de 120 nm ! C'est avec beaucoup de déception que je n'ai pu continuer cette étude.

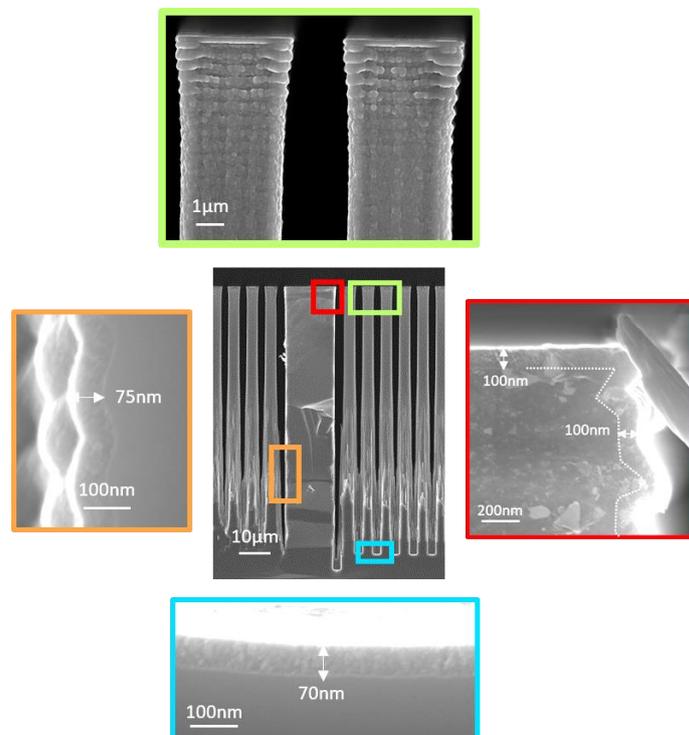


Figure VI.15 Dépôt de VN par ALD sur des micropiliers en silicium

II.6 Conclusion sur les dépôts de VN par ALD

Lors de cette étude, nous avons déterminé les paramètres (température, et temps de pulse des précurseurs) permettant le dépôt de VN par ALD à partir de TDEAV (précurseur de vanadium) et de NH_3 . L'étude en température a montré que la fenêtre de stabilité dans laquelle un dépôt ALD pouvait être fait était entre 250 et 325 °C, permettant d'obtenir une vitesse de dépôt de 3.3 Å/cycle. L'étude de la variation des temps de pulse a permis de déterminer des temps minimums de 4 s de pulse pour un dépôt sur un substrat plan. L'augmentation du nombre de cycles a montré une linéarité de l'évolution de l'épaisseur des dépôts.

La caractérisation d'un dépôt de 120 nm d'épaisseur a montré que le film avait une grande résistivité électrique et une faible capacité surface. Cela pourrait être dû au fait que le film n'est pas bien cristallisé et le fait qu'il soit compact ne permet pas d'avoir une surface de contact avec l'électrolyte élevée. Afin de remédier à cela, des recuits sous N_2 ont été effectués à des températures et des temps de recuit différents. Bien que cela ne change pas la morphologie des films, un recuit à 800 °C pendant 1 h permet d'augmenter la conductivité électrique à 561 S.cm^{-1} (ce qui reste faible par rapport à la conductivité électrique théorique de 12500 S.cm^{-1}) et d'obtenir une capacité surfacique de maximale de 13.2 mF.cm^{-2} pour une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} dans du KOH 1M non bullé. Cette augmentation de capacité et de conductivité électrique vient peut-être d'un film plus cristallisé à haute température comme l'atteste la légère augmentation de l'intensité des pics de diffraction attribués au VN et visibles sur les diffractogramme. En revanche, le fait que des pics supplémentaires apparaissent à 55° et 85° montre que le VN coexiste avec une autre phase. Lors du cyclage en KOH 1M préalablement bullé sous N_2 , la capacité à basse vitesse atteint 26 mF.cm^{-2} pour un film présentant une épaisseur de 120 nm.

Un dépôt de 300 cycles a été fait sur des micropiliers de 90 μm de profondeur. L'épaisseur du film mince déposé était de 100 nm en haut des structures et 70 nm dans le fond montrant que la durée des temps de purge n'était pas suffisamment importante pour permettre un dépôt conforme sur toute la profondeur des structures.

Malheureusement, à la suite de pannes techniques du bâti de dépôt ALD fin 2017 (bras de transfert défaillant, différences de pressions, ...) empêchant la reproductibilité des dépôts avec des variations importantes des vitesses de dépôt et diffractogramme différents) couplé avec le prix onéreux du TDEAV (1000 € pour 5 g soit 10/12 dépôts), cette étude n'a pas été prolongée pour l'instant. Le bâti ALD Beneq étant maintenant plus stable, le groupe de Christophe Lethien à l'IEMN va reprendre cette étude pour la finaliser.

III Utilisation de liquides ioniques et réalisation de ionogels

III.1 Sélection de liquides ioniques

III.1-1 Les liquides ioniques comme électrolytes

Comme expliqué au début de ce chapitre, la tendance vise à privilégier l'augmentation de la densité d'énergie des supercondensateurs qui dépend du carré de la tension de cellule. Pour augmenter cette densité d'énergie, un changement d'électrolyte apparaît comme la solution idéale.

Dans le chapitre 1, nous avons vu qu'il existé plusieurs types d'électrolytes : les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques et les liquides ioniques. Les électrolytes aqueux étant composés d'eau, leur fenêtre de potentiel est limitée par la fenêtre de stabilité de l'eau (1.23 V). Au-delà de cette fenêtre de potentiel, l'eau se décompose en oxygène et hydrogène. Les électrolytes organiques quant à eux possèdent de large fenêtre de potentiel (> 2 V) mais nécessitent des précautions particulières car ils sont toxiques, inflammables et volatiles.

Récemment, les liquides ioniques, des sels fondus à température ambiante, ont été utilisés en temps qu'électrolyte²⁰⁵⁻²⁰⁸. L'avantage des liquides ioniques est qu'ils peuvent atteindre des fenêtres de potentiels plus élevées que celles des électrolytes organiques. De plus, contrairement aux électrolytes aqueux ou organiques, les liquides ioniques sont stables à des températures supérieures à 100 °C, augmentant même leur conductivité ionique lors de l'augmentation de la température. L'inconvénient majeur est leur plus faible conductivité ionique principalement à cause de leur grande viscosité (≈ 100 cP)²⁰⁹ car ils ne contiennent pas de solvants.

Plusieurs études ont montré la possibilité d'utiliser des liquides ioniques avec des électrodes à base de carbone²¹⁰⁻²¹³. Les liquides ioniques les plus utilisés sont en général composés de cations à base de pyrrolidinium et d'imidazolium avec des anions plus petits comme le tétrafluoroborate (BF_4^-), le dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), le (fluorométhanesulfonyl) imide (FSI) ou le bis(trifluorométhanesulfonyl) imide (TFSI).

Les liquides ioniques protiques ont aussi été utilisé comme électrolyte pour des dispositifs à base de matériau pseudocapacitif comme le RuO_2 ²¹⁴⁻²¹⁶. Le MnO_2 quant à lui est dissout dans des électrolytes acides, ce qui empêche l'utilisation de liquides ioniques protiques en faveur de liquides ioniques aprotiques^{76,217,218}.

III.12 Les liquides ioniques utilisés avec du VN dans la littérature

Comme pour l'ALD, seulement deux revues rapportent l'utilisation de liquides ioniques comme électrolyte dans le but de faire cycliser une électrode composée de VN^{160,219}.

Dans une 1^{ère} étude, Nina Fechner fait la synthèse d'électrodes de VN dopées aux carbones avec un contrôle sur la porosité du matériau dans le but d'augmenter la durée de vie des électrodes de VN¹⁶⁰. Des liquides ioniques aprotiques composés de cations 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium (Pyr14) couplé avec des anions bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI) ou de bis(fluorosulfonyl)imide (FSI) ont été utilisés afin d'étudier la meilleure combinaison taille de pores/taille d'ions. Dans le but de comparer les résultats avec les électrodes issues de l'industrie, une électrode de PICA a aussi été testée dans les différents liquides ioniques. Les CV et capacités obtenues (Fig VI.16) montre des résultats similaires lors du cyclage des électrodes composites à base de VN et celle en PICA laissant croire que la capacité obtenue serait uniquement dû à la double couche électrochimique sans réactions d'oxydo-réductions.

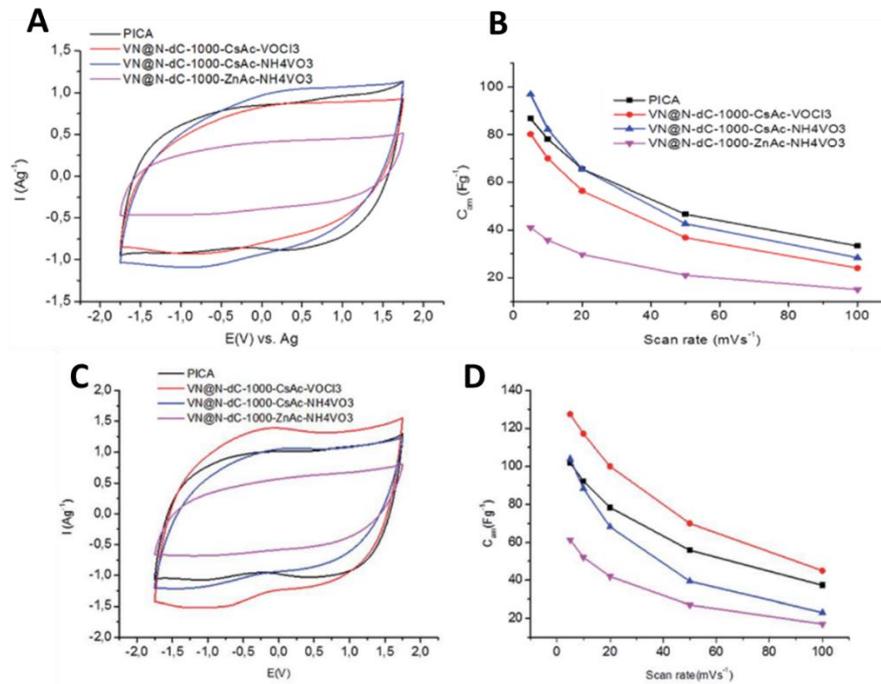


Figure VI.16 CV et évolution de la capacité massique lors du cyclage en Pyr14 TFSI (A et B) ou Pyr14 FSI (C et D)

D'après une étude menée par le groupe de Levi T. Thompson²¹⁹, les liquides ioniques protiques (PIL), permettant de fournir des cation H^+ , semblent être le meilleur choix pour le cyclage de nitrure de métaux de transition. Il compare notamment les résultats obtenus en faisant cycliser du VN avec du 2-picoline trifluoroacetic acid (P-TFA) avec ratio 1:2, un liquide ionique protique et du H_2SO_4 0.1 M. Bien que les électrolytes basiques permettent d'obtenir la meilleure capacité, les études en milieu H_2SO_4 0.5 M ont montré des capacités proches de celles obtenues en KOH 1 M^{121,129}. Le tableau VI.2 répertorie ces résultats. Ces résultats montrent que les ions H^+ participent aux réactions d'oxydoréduction du VN selon l'équation V.2 et justifie l'étude des liquides ioniques protiques comme électrolytes.

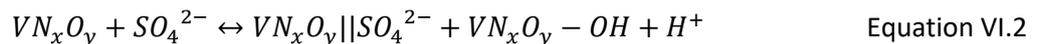


Tableau VI.2 : Capacités du VN cyclé en KOH 1M ou H_2SO_4 0.5M

Référence	Capacité en KOH 1M ($F.g^{-1}$)	Capacité en H_2SO_4 0.5M ($F.g^{-1}$)
121	273 (à $30 mV.s^{-1}$)	114 (à $30 mV.s^{-1}$)
129	105 (à $2 mV.s^{-1}$)	80 (à $2 mV.s^{-1}$)

Les capacités mesurées par Thompson en H_2SO_4 0.1M et P-TFA à $2mV.s^{-1}$ sont respectivement de 340 et $437 \mu F.cm^{-2}$ ($153 F.g^{-1}$)²¹⁹. Les liquides ioniques n'étant pas composés d'eau, la fenêtre de potentiel en P-TFA est de 1.7 V contre 1.1 V en milieu H_2SO_4 . Les liquides ioniques étant plus visqueux que les électrolytes aqueux, l'ESR augmente, passant de 3Ω en H_2SO_4 à 12.3Ω en P-TFA. Au final, l'utilisation du liquide ionique permet d'avoir une capacité et une fenêtre de potentiel supérieure à celles obtenues en H_2SO_4 , augmentant ce de fait la densité d'énergie mais diminuant la densité de puissance par l'augmentation de l'ESR.

Ces résultats prouvent la viabilité de l'utilisation des liquides ioniques, et plus exactement des liquides ioniques protiques comme électrolyte pour faire cycliser des électrodes de VN.

III.1-32 Liquides ioniques testés lors de cette thèse

La sélection et le cyclage en liquides ioniques a été faite lors d'un séjour à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) en concertation avec Jean Le Bideau et Thierry Brousse. Les fenêtres de potentiels de chaque électrolyte ont été évaluées en utilisant un montage trois électrodes en flat-cell. Les électrodes de travail utilisées sont des films identiques de VN déposé par pulvérisation cathodique dans le bâti alliance concept DP600 afin de pouvoir comparer les performances avec celles obtenus en électrolyte aqueux. Les paramètres de dépôt utilisés sont ceux déterminés lors de l'optimisation (350 °C et 5.10^{-3} mbar) pour une épaisseur de dépôt de 340 nm. Un fil de platine est utilisé comme contre électrode et un film d'argent comme pseudo-référence. Quatre liquides ioniques ont été testés lors de ce séjour :

- 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hydrogen Sulfate (BMIm HSO₄)
- 1,3 Dimethylimidazolium methyl-phosphonate (MMIm MPO₃)
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIm Ac)
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMIm TFSI)

Les deux premiers liquides ioniques (BMIm HSO₄ et MMIm MPO₃) sont protiques alors que les deux autres (EMIm AC et EMIm TFSI) sont aprotiques.

La caractérisation électrochimique se faisant à l'air, les liquides ioniques ont été déshydratés à 60°C sous vide durant une nuit afin de retirer les traces d'eau avant chaque caractérisation. Dans un premier temps, une étude par voltampérométrie cyclique a été réalisée à une vitesse de 25 mV.s⁻¹ afin de déterminer les fenêtres de potentiel des électrodes de VN dans chaque électrolyte. Les courbes obtenues (Fig VI.17A) montrent que le MMIm MPO₃ se démarque des autres liquides ioniques étudiés par une réponse en courant plus élevée pour une fenêtre de potentiel de 2.3 V.

Les fenêtres de potentiel, les capacités mesurées à 25 mV.s⁻¹ ainsi que les densités d'énergie calculées à partir de l'équation I.3 en fonction des liquides ioniques utilisés sont reportés sur la figure VI.18. Comme supposé par Levi T. Thompson, les capacités obtenues avec les liquides ioniques protiques (MMIm MPO₃ et BMIm HSO₄) sont plus importantes que celle obtenues avec les liquides ioniques aprotiques (EMIm TFSI et EMIm AC). Bien que la capacité maximale (Fig VI.17B) mesurée en liquide ionique soit deux fois inférieure à celle mesurée en KOH 1M à la même vitesse, quasiment tous les films minces cyclés en liquide ionique ont une densité d'énergie supérieure. Cela est grandement dû aux larges fenêtres de potentiel utilisables en liquide ionique. Le liquide ionique permettant d'avoir la plus grande capacité et densité d'énergie est le MMIm MPO₃ sera utilisé pour la réalisation de ionogel.

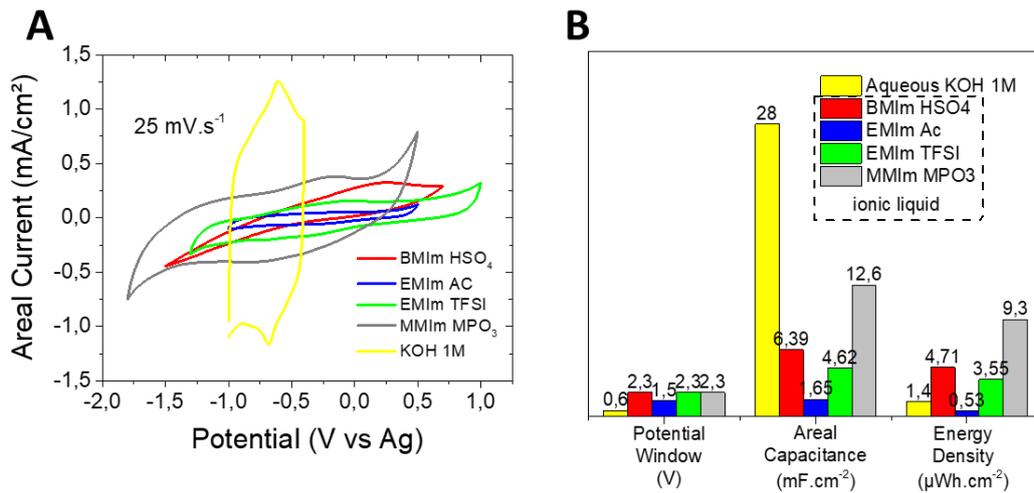


Figure VI.17 (A) CV de VN cyclé dans différents liquides ioniques et (B) comparaison de la fenêtre de potentiel, capacité surfacique et densité d'énergie d'électrodes de VN cyclées dans différents électrolytes

Nous pouvons voir sur la figure VI.18A les courbes de voltampérométrie cyclique d'un échantillon de VN cyclé dans le MMIm MPO₃ entre -1.8 et 0.5 V vs Ag quasi ref. En normalisant ces courbes par la vitesse de balayage (Fig IV.18B) nous en déduisons la capacité surfacique. Nous constatons une augmentation brutale de la capacité surfacique qu'à partir de -1.2 et 0.1 V vs Ag pouvant être attribuée à la dégradation du MMIm MPO₃. Afin d'éviter cela, la fenêtre de potentiel a été restreinte entre -1.2 à 0.1 V vs Ag. Les CV réalisées dans cette fenêtre de potentiel (Fig VI.18C) ne présentent plus de pics intenses même lorsque les CV sont normalisées par la vitesse de balayage (Fig VI.18D). Le fait que les CV à haute vitesse de balayage soient distordus est attribué à la faible conductivité ionique du MMIm MPO₃.

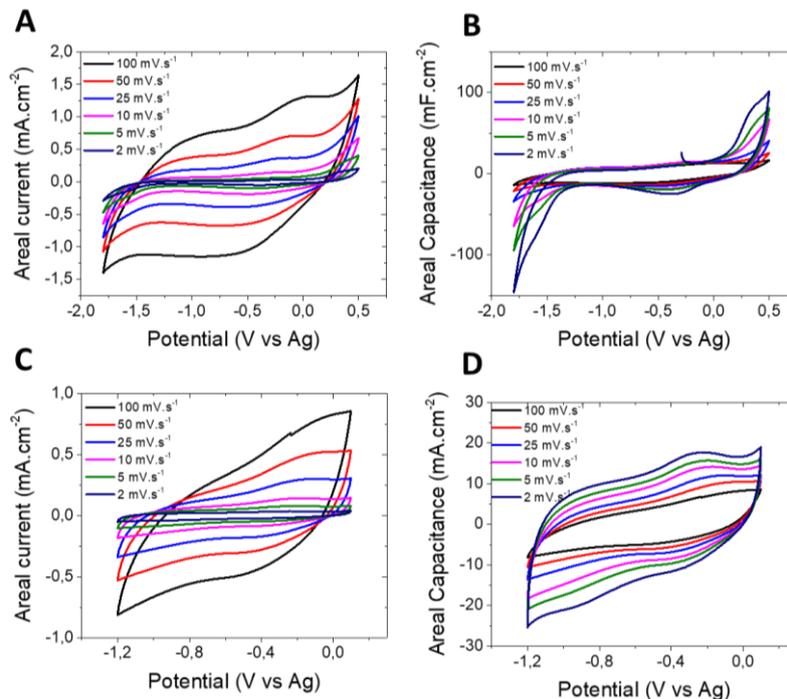


Figure VI.18 CV et CV normalisées par la vitesse de balayage d'un film de VN de 340 nm cyclé dans du MMIm MPO₃ entre (A et B) -1.8 à 0.5 V vs Ag et (C et D) entre -1,2 à 0.1 V vs Ag

La figure suivante (Fig VI.19A) montre une stabilisation de la capacité à basse vitesse de balayage lorsque le VN est cyclé avec la pleine fenêtre de potentiel. Or, la capacité devait augmenter car les cinétiques sont plus lentes à basse vitesse de balayage donc plus adaptées à l'utilisation d'un électrolyte ayant une conductivité ionique faible. Le cyclage à basse vitesse étant réalisé en dernier, cette stabilisation est en fait une perte de capacité dû à la dégradation de l'électrolyte. La fenêtre de potentiel restreinte permet de ne pas avoir de dégradation, ce qui permet d'avoir un comportement typique d'un supercondensateur : augmentation de la capacité lors de la réduction de la vitesse de balayage.

A figure VI.19B montre l'évolution de la densité d'énergie d'un même échantillon de VN cyclé en KOH 1M et MMIm MPO₃. Nous voyons que pour les hautes vitesses de balayage, la densité d'énergie en MMIm MPO₃ est plus basse qu'en KOH. Cependant, à basses vitesses, la densité d'énergie est supérieure. Par manque de temps, aucun micro-supercondensateurs à électrodes interdigités n'a été cyclé dans du MMIm MPO₃ mais son utilisation aurait augmenté la densité d'énergie du dispositif au détriment de la densité de puissance.

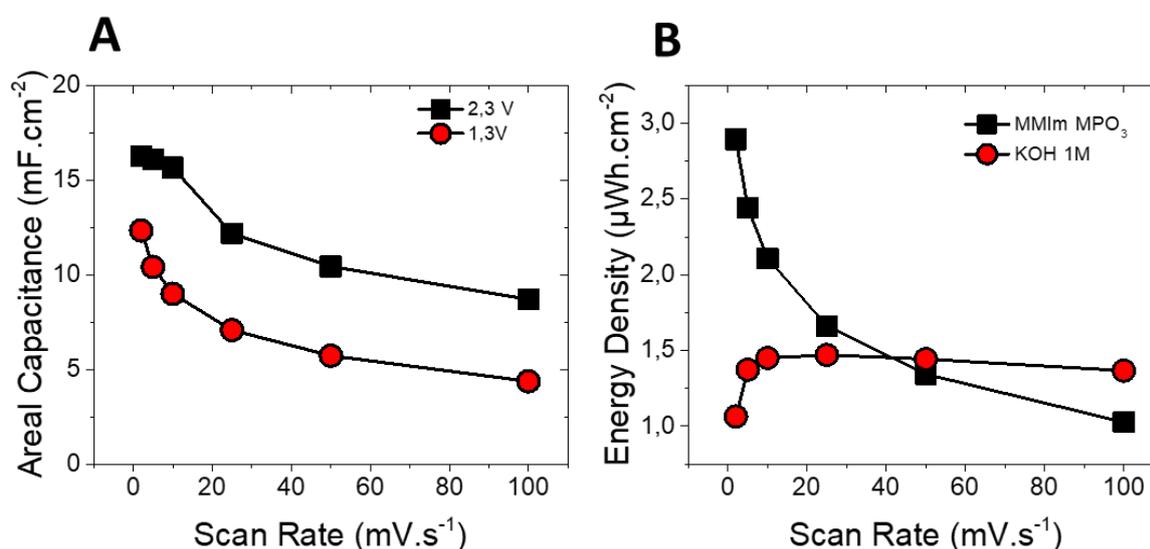


Figure VI.19 Capacité surfacique en fonction de la vitesse de balayage et de la fenêtre de potentiel

Le véritable intérêt des liquides ioniques est la possibilité de faire des ionogels, des électrolytes solides possédant les mêmes caractéristiques que les liquides ioniques. La suite de ce chapitre est donc consacrée à la réalisation de ionogel à partir de MMIm MPO₃.

III.2 Réalisation de ionogels

En plus de permettre l'augmentation de la fenêtre de potentiel des électrodes et des micro-dispositifs, un autre avantage des liquides ioniques est la possibilité de les utiliser dans la formulation d'électrolytes solides à base de ionogels. Ces ionogels, réalisés en collaboration avec Jean Le Bideau de l'IMN de Nantes combinent la solidité d'un verre poreux avec les propriétés des liquides ioniques circulant dans la porosité du verre. Certaines formulations de ionogels permettent d'envisager la mise au point d'électrolyte solide flexible.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées afin de former des ionogels, comme l'utilisation de polymères^{17,220}. La technique utilisée ici est celle développée par Jean Le bideau^{221,222}. Ce type de ionogel est formé d'un liquide ionique confiné dans une matrice de silice poreuse. Ces ionogels sont préparés suivant un procédé dit « sol-gel » : le liquide ionique est mélangé à un précurseur de silice et à un catalyseur permettant de déclencher les réactions de polycondensation. Les liquides ioniques étant non volatils, lors de l'évaporation du catalyseur, ils resteront piégés dans la porosité de la matrice de silice. Nous obtenons alors une conductivité ionique proche de celle de liquide ionique tout en fabriquant un électrolyte totalement solide.

Le précurseur de base utilisé lors de la réalisation de ionogel par polycondensation est le tetraméthoxysilane (TMOS) car il est moins enclin à s'hydrolyser. Afin d'avoir un ionogel solide, le ratio Liquide Ionique (LI) / TMOS doit être inférieur à 1 mais doit être maximisé pour avoir la conductivité ionique du ionogel la plus proche possible de la conductivité ionique du LI. Dans le but d'obtenir de bonne propriété mécanique, un ratio LI/TMOS de 0.5 a été déterminé lors de la réalisation de ionogel à base de EMIM TFSI permettant d'avoir un compromis entre les propriétés mécaniques et la conductivité ionique du ionogel²²¹. Afin de déclencher la polycondensation, de l'acide formique (AF) est utilisé. Le ratio molaire AF / TMOS choisi est alors de 7.

Ce même procédé a été utilisé pour la réalisation de ionogel à base de MMIm MPO₃. Dans un premier temps, 0.5 g de MMIm MPO₃ séché a été mélangé à 0.79 g de TMOS dans un flacon en verre puis agité durant 10 min. Par la suite 1.7 g d'AF ont été ajoutés au mélange puis agité 5 minutes. Trois jours sont nécessaires afin d'obtenir le ionogel solide. L'étude étant de déterminer la faisabilité de la formation d'un ionogel par ce procédé, les mélanges ont été faits dans un flacon en verre qui est par la suite brisé pour libérer le ionogel. La figure VI.20 montre le ionogel réalisé à partir de MMIm MPO₃, prouvant qu'un ionogel peut être formé à partir de ce liquide ionique.



Figure VI.20 Ionogel de MMIm MPO₃ fait en utilisant du TMOS (LI/TMOS=0,5) et de l'AF (AF/TMOS=7)

Du diméthyl-diméthoxysilane (DMDMS) peut être ajouté comme co-précurseur permettant de rendre la matrice de silice légèrement flexible et d'éviter des craquelures²²². De manière générale, la composition molaire de la matrice de silice est de 70 % de TMOS pour 30 % de DMDMS. Le ratio molaire MMIm MPO₃ / [70 % de TMOS + 30 % DMDMS] ainsi la quantité d'AF utilisée reste à 0.5 et 7 x TMOS.

Nous pouvons voir sur la figure VI.21 qu'encore une fois, la polycondensation s'est bien produite. Nous pouvons remarquer une perte de volume conséquente dû à la grande quantité d'AF ajouté au mélange.

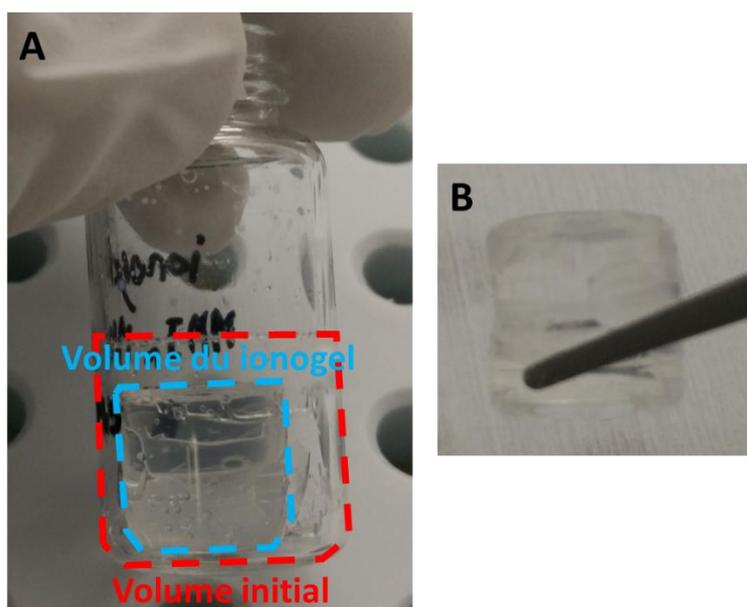


Figure VI.21 Ionogel de MIM MPO₃ fait en utilisant du TMOS et DMDMS et de l'AF (AF/TMOS=7) (A) dans le flacon et (B) en dehors

Afin d'éviter cette perte de volume, une étude a été faite sur la réduction de la quantité d'AF utilisée. Pour cela, des ionogels présentant différents rapports AF / TMOS de 4, 1 et 0 ont été préparés. Des problèmes de solubilité du MIM MPO₃ dans le TMOS / DMDMS ont été constatés lors de la préparation pour les ratios 1 et 0. L'ajout d'une petite quantité de d'éthanol a permis de résoudre ce problème. Comme nous pouvons le voir sur la figure VI.22 quel que soit la quantité d'AF, la polycondensation est faite. Cela est dû au fait que le MIM MPO₃ est acide et ne nécessite donc pas de catalyseur.

Les ionogels réalisés n'ont malheureusement pas pu être caractérisés par manque de temps.

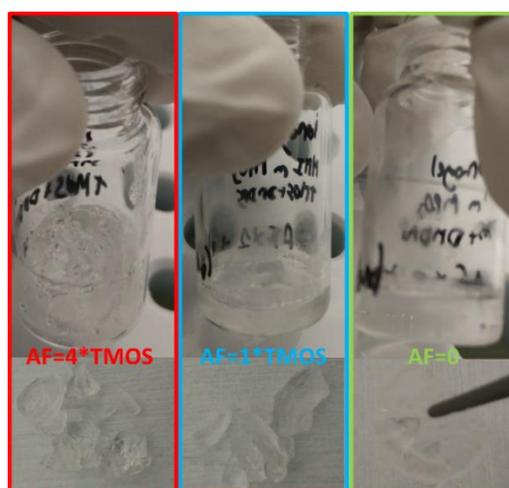


Figure VI.22 Ionogels réalisés à différentes concentrations d'AF

IV Conclusion

Ce chapitre rapporte une étude du dépôt de VN par ALD ainsi que la caractérisation d'un échantillon de VN dans différents liquides ioniques afin de réaliser des ionogels dans le but de faire des dispositifs tout solides.

L'étude du dépôt de VN par ALD nous a permis de déterminer les paramètres idéaux afin de réaliser un dépôt sur une surface plane. Ainsi, la température du TDEAV et de la chambre de dépôt sont de 100 °C et 300 °C respectivement. Des temps de pulse de 8 s sont nécessaires pour obtenir une vitesse de dépôt stable de 3.4 Å / cycle. Un film de 120 nm de VN déposé par ALD utilisant les paramètres déterminés précédemment montre une faible capacité surfacique et conductivité électrique pouvant être expliqué par le fait que le matériau n'est pas complètement cristallisé (faible intensité des pics de diffraction) ou par une contamination en oxygène. Un recuit sous N₂ à plusieurs températures et différentes durées a permis d'augmenter la capacité surfacique pour atteindre 12 mF.cm⁻² pour un recuit d'une heure à 800 °C. Cette augmentation de la capacité n'est pas attribuée à un changement de morphologie. Les pics positionnés à des angles de 55° et 85° sur le diffractogramme, n'appartenant pas au VN, confirme l'hypothèse de la formation d'une phase additionnelle.

Plusieurs liquides ioniques ont été testés comme électrolyte en utilisant une électrode de VN préparée par pulvérisation cathodique réactive lors d'un déplacement à Nantes. Le MMIm MPO₃ permet d'avoir une réponse en courant relativement grande par rapport aux autres liquides ioniques sur une plage de potentiel de [- 1.8 ; +0.5] V vs Ag. Cette fenêtre de potentiel a été réduite à [- 1.2 ; +0.1] V vs Ag afin d'éviter la dégradation du liquide ionique. Dans ces bornes de potentiel, la densité d'énergie calculée est supérieure à celle utilisant le KOH comme électrolyte pour les basses vitesses. Cela montre une augmentation de la densité d'énergie, malgré une capacité surfacique trois fois plus faible, grâce à une fenêtre de potentiel deux fois plus grande. Les liquides ioniques ayant une conductivité ionique relativement faible par rapport aux électrodes aqueux, ils ne permettent l'utilisation de hautes vitesses de balayage, réduisant de ce fait la densité de puissance.

Le MMIm MPO₃ a été utilisé pour former des ionogels. Pour cela, il a été mélangé à des précurseur de silice : le TMOS et le DMDMS. Plusieurs jours sont nécessaires pour la polycondensation et l'évaporation de l'AF. Afin de réduire une perte de volume importante lors de la polycondensation, des ionogels ont été formulé en réduisant la quantité d'AF. Même sans catalyseur, la polycondensation est faite grâce à l'acidité du MMIm MPO₃.

Malheureusement, par manque de temps, les ionogels n'ont pas été utilisé pour nos micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse avait deux objectifs principaux : le premier objectif était la fabrication collective de micro-supercondensateurs à base de nitrure de vanadium (VN) par des techniques issues de la microélectronique. Le second était quant à lui centré sur la compréhension du mécanisme de stockage de charges dans le VN.

Dans un premier temps, une étude sur le dépôt de VN par pulvérisation cathodique, technique de dépôt largement utilisée dans l'industrie, a été effectuée afin de déterminer l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des films de VN. Afin de permettre l'intégration sur puce des micro-supercondensateurs, leurs fabrications doivent être compatibles avec la technologie utilisée. Pour cela, les dépôts sont faits sur un substrat de silicium protégé par du nitrure de silicium présentant une morphologie dense afin d'éviter la gravure du silicium par le KOH utilisé comme électrolyte. Pour le VN, trois paramètres de dépôt ont été étudiés : la pression, la température et la durée de dépôt. Nous avons vu que l'augmentation de la température entraîne une densification du dépôt, apportant une amélioration de la conductivité électrique mais une diminution de la capacité surfacique. A l'inverse, l'augmentation de la pression augmente la porosité, diminuant la conductivité électronique mais améliorant la capacité. Il est alors possible d'optimiser les paramètres de dépôt, passant d'une conductivité électronique de 750 S.cm^{-1} pour une capacité de 47 mF.cm^{-2} (à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 5.10^{-3} mbar) à une conductivité de 2500 S.cm^{-1} pour une capacité de 25 mF.cm^{-2} (à $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-2} mbar), soit donc de tripler la conductivité ou de doubler la capacité surfacique. L'augmentation de la durée de dépôt permet l'augmentation de la capacité surfacique mais de façon non linéaire. De plus, pour des dépôts d'épaisseur supérieure à $1 \text{ }\mu\text{m}$, la conductivité électronique augmente. Un transfert technologique a par la suite été effectué sur un autre bâti, montrant des performances similaires pour des films de 340 nm . La réalisation d'un film de $7 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur a été réalisé avec ce nouveau bâti, montrant cette fois-ci une évolution de la capacité linéaire (contrôle fin de la relation débit de gaz Ar/N₂ et pression de dépôt) et permettant d'obtenir une capacité surfacique de 666 mF.cm^{-2} .

Les analyses ToF-SIMS couplée à des analyses par XPS ont permis de déterminer la composition atomique en surface, à la moitié de l'épaisseur et à l'interface VN / Si₃N₄ d'une couche de VN de 100 nm . Les résultats montrent la présence d'oxyde de vanadium dans toute la couche due à la porosité du dépôt. Une analyse operando par XAS a permis de déterminer que le mécanisme de stockage de charge est attribué à des réactions d'oxydoréduction d'oxydes de vanadium présents à la surface et dans la couche du VN (VO₂ et V₂O₃).

Par la suite, des dispositifs ont été créés à partir des films minces déposés par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive. Des électrodes de 340 nm déposées à 350°C et à 5.10^{-3} mbar ont été utilisées pour former des dispositifs face/face, caractérisés grâce à une cellule adaptée. L'écart entre les électrodes a été varié, montrant un décalage de l'impédance réelle des PEIS, indiquant une augmentation de l'ESR. Une augmentation de l'épaisseur des électrodes a montré une amélioration des densités d'énergie et de puissance. Ce type de dispositifs permet l'obtention de densité d'énergie et de puissance maximales de $25 \text{ }\mu\text{Wh.cm}^{-2}$ et 8 mW.cm^{-2} respectivement. Des films minces de VN ont été gravés par gravure sèche afin de former des microdispositifs planaires à électrodes interdigitées.

CONCLUSION GENERALE

Différentes largeurs de doigts et d'écart entre les doigts ont été étudiées pour déterminer l'influence des paramètres géométriques. Les faibles écarts sur les PEIS sont attribués à l'augmentation de l'ESR lors de l'éloignement des doigts ou la diminution de la largeur des doigts mais, n'ont pas de réelle influence sur la densité de puissance ou d'énergie, dans les gammes de dimensions testées. La réalisation d'un film de 2 μm d'épaisseur a permis la réalisation d'un dispositif dont les performances sont au niveau de l'état de l'art des microdispositifs interdigités pour une épaisseur plus faible et sans l'utilisation de collecteur de courant.

Pour finir, deux voies ont été explorées afin d'améliorer les performances de nos microdispositifs : l'augmentation de la surface de dépôt par gravure du silicium et l'utilisation d'électrolytes permettant le cyclage sur des fenêtre de potentiel plus importantes.

Afin d'exploiter le gain apporté par la gravure du silicium (AEF pour Areal Enhancement Factor), des techniques de dépôt présentant une grande conformité de dépôt sur des structures à hauts rapport d'aspect est nécessaire. Pour cela, nous avons développé le dépôt de VN en dépôt par couche atomique (ALD). La première étape a été de déterminer les paramètres de dépôt du VN en utilisant du TDEAV comme précurseur de vanadium et du NH_3 comme réactant. En faisant varier la température de dépôt, nous avons pu obtenir la fenêtre ALD du matériau compris entre 250 et 325 $^{\circ}\text{C}$. La modification de la durée des pulse des deux précurseurs ont permis de déterminer des durées de pulse minimale de 3 s. Un dépôt réalisé à 300 $^{\circ}\text{C}$ avec des durées de pulse de 4 s est démontré comme étant faiblement cristallisé par diffraction des rayons X. De plus, la conductivité électrique et une capacité surfacique faible ($< 1\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) indiquent que le dépôt a besoin d'être recuit. Des recuits sous N_2 à différentes températures et durées ont donc été fait. Un recuit d'une heure à 800 $^{\circ}\text{C}$ permet d'obtenir une conductivité électrique de 540 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ tout en augmentant la capacité surfacique à 13 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette augmentation de capacité n'est pas attribuée à l'apparition de porosité dans le dépôt (pas de changement visible par MEB), et l'apparition de pics sur le diffractogramme (à 55 et 85 $^{\circ}$) montre la présence de contaminations d'oxygène. La non-conformité (70 %) d'un film mince déposé sur des structures à haut rapport d'aspect (AEF de 54) montre que le dépôt n'est pas optimisé pour le dépôt sur du 3D et nécessite des durées de pulse de précurseurs supérieurs. Malheureusement, à la suite d'une panne de bâti, cette étude n'a pas été prolongée durant cette thèse.

Pour terminer, l'utilisation de liquides ioniques comme électrolyte pour le cyclage d'électrodes de VN a été exploré lors d'un déplacement à l'IMN de Nantes. Nous avons vu que les liquides ioniques protiques (permettant un échange de protons) permettait d'obtenir la meilleure capacité surfacique. Après comparaison, le MMIm MPO_3 , avec lequel nous avons obtenu la meilleur capacité surfacique (12.6 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) a été sélectionné pour la création de ionogels, des électrolytes solides gardant les caractéristiques du liquide ionique. Les liquides ioniques ont été mélangés à des précurseurs de silice suivant la méthodologie proposée par Jean Le Bideau, Professeur des Universités à l'Institut des Matériaux de Nantes afin de former les ionogels. Une étude de variation de la quantité d'acide formique utilisé pour accélérer la polycondensation a montré la faisabilité de former des ionogel sans acide formique, réduisant de ce fait la perte de volume. Par manque de temps, les ionogels n'ont pas pu être caractérisés.

CONCLUSION GENERALE

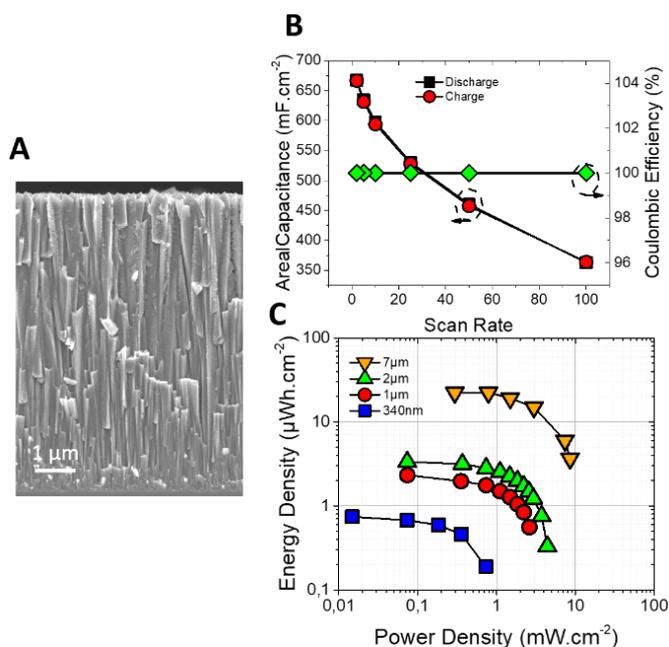
CONCLUSION GENERALE

PERSPECTIVES

Au regard des résultats obtenus durant cette thèse, de nombreuses voies d'amélioration des performances des électrodes et des micro-dispositifs peuvent être investiguées. Plusieurs perspectives sont donc abordées au travers de ces quelques pages :

- *Repousser les limites en épaisseur des électrodes de VN déposées par pulvérisation cathodique :*

Un dépôt de VN d'une épaisseur de 7 μm a été réalisé à 100 $^{\circ}\text{C}$ et 7.5×10^{-3} mbar à la fin de cette thèse sur le bâti de pulvérisation CT200 (après transfert technologique). Nous voyons que la morphologie reste colonnaire sans apparition de structures pyramidales (Fig Perspectives.1A). Il apparaît que le dépôt est mieux maîtrisé sur ce nouveau bâti, principalement grâce au contrôle fin de la relation débit de gaz Ar / N₂ et pression de dépôt. Une capacité surfacique de décharge maximale impressionnante de 0.7 F.cm⁻² a été obtenu lors du cyclage à 2 mV.s⁻¹ en milieu KOH 1M entre -1 et -0.4 V vs Hg/HgO. Deux électrodes ont été mises en vis-à-vis afin de réaliser un dispositif face / face. La densité d'énergie maximale obtenue avec deux électrodes de 7 μm est alors supérieure à 20 $\mu\text{Wh.cm}^{-2}$. Cette densité d'énergie surfacique se situe parmi les meilleures valeurs obtenues par des micro-supercondensateurs à ce jour et se positionne au même niveau que celle obtenue avec des MSCs à électrodes de carbone nanoporeux³⁰, capacité obtenue en milieu organique sur 3 V. Bien que la capacité surfacique de nos électrodes soit très prometteuse, nous sommes convaincus que la marge de progression est importante et qu'il sera possible d'atteindre rapidement la mise au point d'électrodes de 10 μm d'épaisseur afin de fournir des électrodes de MSC en technologie couche mince générant plus de 1 F.cm².



PERSPECTIVES

Figure Perspectives.1 (A) Image MEB vue de section du film de VN de 7 μm déposé par pulvérisation cathodique ; (B) Evolutions des capacités surfaciques de charge, décharge ainsi que l'efficacité coulombique du dépôt en fonction de la vitesse de balayage et (C) diagramme de Ragone comparant les performances de dispositifs face / face

Un autre sujet d'étude possible est la réalisation de nitrures bimétalliques de type A_xB_yN où A et B sont des nitrures de métaux de transition. Plusieurs études ont montré que le fait d'assembler deux nitrures de métaux de transition (A_xN et B_yN) permettait d'obtenir de meilleures performances que les nitrures seul^{153,223-226}, la seule contrainte étant d'avoir des fenêtres de potentiel compatibles entre les deux systèmes binaires envisagés. Le VN a déjà été combiné à du nitrure de titane (TiN) sous forme de fibre et a été comparé avec des fibres des nitrures « monométallique »²²⁶. Les analyses par voltamétrie cyclique montrent que ce nitrure bimétallique Ti_xV_yN permet une légère augmentation de la réponse en courant de la fibre, tout en gardant la forme du VN initiale (Fig Perspective.2A). La capacité surfacique obtenue est alors sensiblement augmentée et reste plus stable lors de l'augmentation de la vitesse de balayage (Fig Perspective.1B). Ce même composé a été réalisé par pulvérisation cathodique par Amine Achour en collaboration avec Thierry Brousse¹⁵⁶, montrant l'influence de la composition en vanadium et titane sur la capacité surfacique et la capacité de rétention.

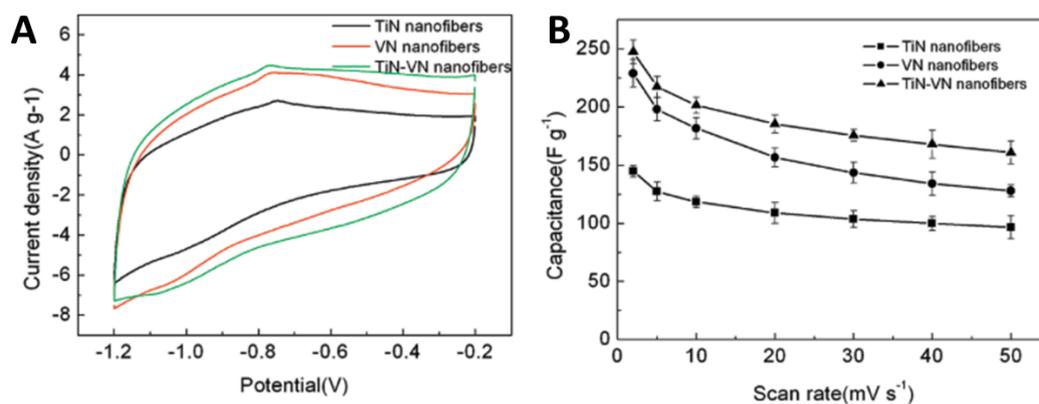


Figure Perspectives.2 (A) CV et (B) capacité de nitrure bimétallique VN/TiN²²⁶

Actuellement, le développement de dépôt de nitrure de tungstène (WN) par pulvérisation cathodique est mené à l'IEMN, montrant des capacités surfaciques proches de celle obtenues avec le VN sur la même fenêtre de potentiel et le même électrolyte (Fig Perspectives.3). De plus, le WN étant lui aussi un bon conducteur, l'utilisation d'un collecteur de courant n'est pas nécessaire. Par la suite, la copulvérisation d'une cible de vanadium et d'une cible de tungstène en atmosphère réactif (azote) pourrait être réalisé afin de former du V_xW_yN .

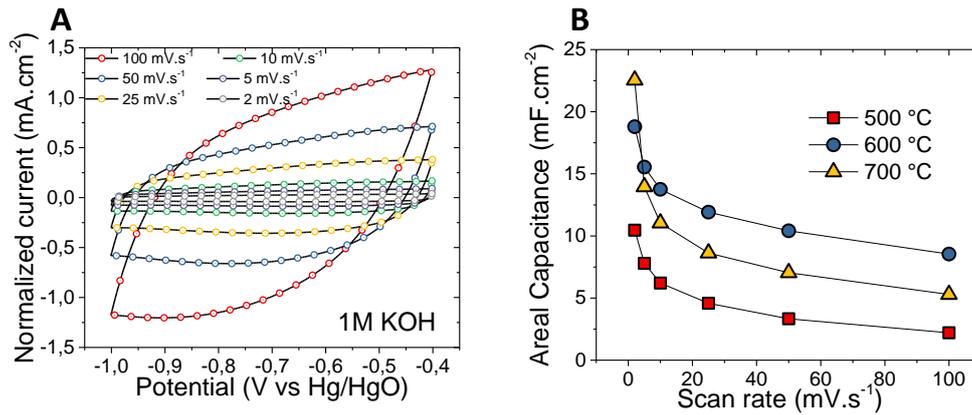


Figure Perspectives.3 (A) voltamétrie cyclique d'une électrode de WN de 385 nm d'épaisseur déposée à 600 °C et (B) capacités surfacique de films de WN déposés par pulvérisation cathodique réactive RF à différentes températures à l'IEMN (épaisseurs = 385 nm)

- *Réalisation de micro-dispositifs asymétriques :*

Afin d'améliorer la densité d'énergie de micro-dispositifs (topologie face / face ou en configuration d'électrodes interdigitées), nous cherchons à assembler une électrode de VN avec une électrode composée d'autre autre matériau cyclant en milieu KOH dans une autre fenêtre de potentiel afin de former un micro-dispositif asymétrique, ce qui permettrait d'augmenter sensiblement la tension de cellule. Dans le cadre du CRCT de mon directeur de thèse, nous avons mené une étude visant à démontrer la possibilité d'utiliser une électrode de RuO₂ face à une électrode de VN ou WN en milieu KOH. En se basant sur étude effectuée par Ardizzone¹⁶⁶, nous avons mené des tests de dépôt de RuO₂ par dépôt électrolytique à l'IMN. Les dépôts de RuO₂ ont été fait sur des substrats recouvert d'alumine (Al₂O₃) et de platine (Pt) utilisé comme collecteur de courant. La voltamétrie cyclique (Fig Perspectives.4A) à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹ a été utilisée comme technique de dépôt. L'électrolyte de dépôt est composé de 5 mM de RuCl₃, de 0.01 M de HCl et de 0.1 M de KCl. Une référence Ag/AgCl et une contre électrode de platine sont utilisées dans notre montage. La vitesse de dépôt a été estimée à 0.8 nm par cycle (Fig Perspectives.4B et C).

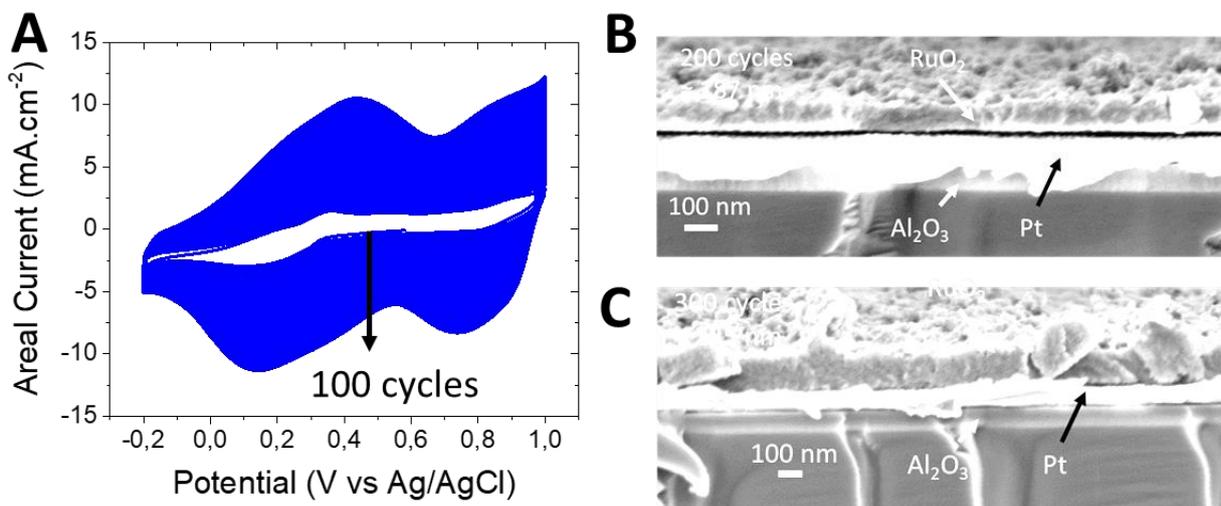


Figure Perspectives.4 Dépôt de RuO₂ par voltamétrie cyclique (100 cycles) dans 0.01M RuCl₃ et 0.01 HCl (B) et (C) les images MEB vue de coupe de dépôts de 200 et 300 cycles respectivement

Une fenêtre de potentiel maximale entre -0.8 et 0.4 V vs Hg/HgO a été déterminée sur une électrode de RuO₂ d'une épaisseur estimée de 80 nm (100 cycles de dépôt) (Fig Perspectives.5A). Cette fenêtre a par la suite été réduite entre - 0.4 et 0.12 V vs Hg/HgO afin d'obtenir une voltamétrie cyclique quasiment rectangulaire, typique d'une électrode de supercondensateur (Fig Perspectives.5B).

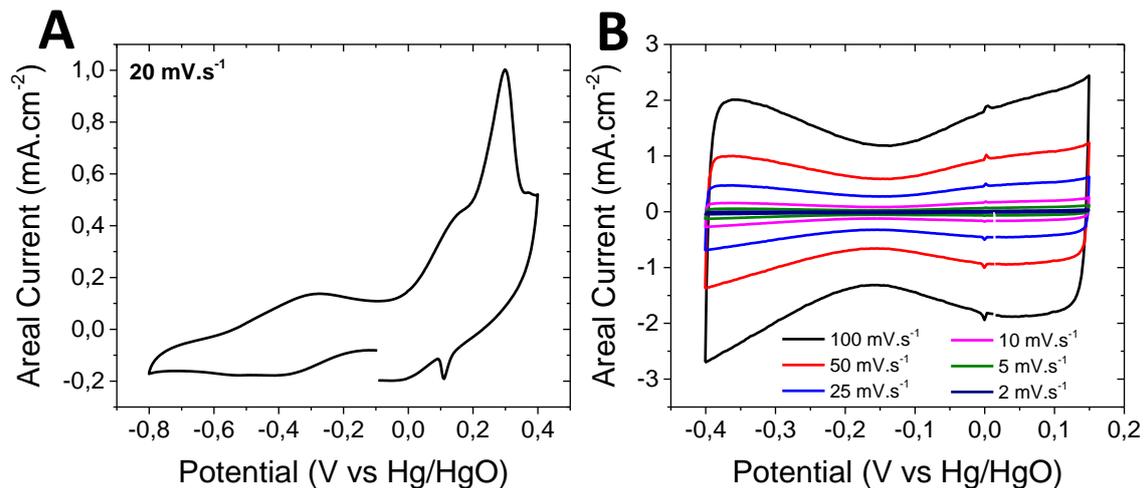


Figure Perspectives.5 (A) fenêtre de potentiel maximale d'une électrode de RuO₂ de 80 nm déposée par dépôt électrolytique et cyclée en milieu KOH concentré à 1M et (B) fenêtre de potentiel réduite permettant d'obtenir une CV de forme rectangulaire, complémentaire à la fenêtre des nitrures étudiés dans le cadre de ce projet.

L'assemblage d'une électrode de VN et de RuO₂ cyclées en KOH permettrait alors d'obtenir une fenêtre de potentiel entre -1 et 0.12 V vs Hg/HgO, soit le double de la fenêtre de potentiel d'un dispositif symétrique à base de VN (Fig Perspectives.6) Il serait possible de créer des dispositifs planaires interdigités comportant une électrode de VN et une électrode de RuO₂ par différentes étapes de gravure, lift-off et dépôt électrolytique du RuO₂.

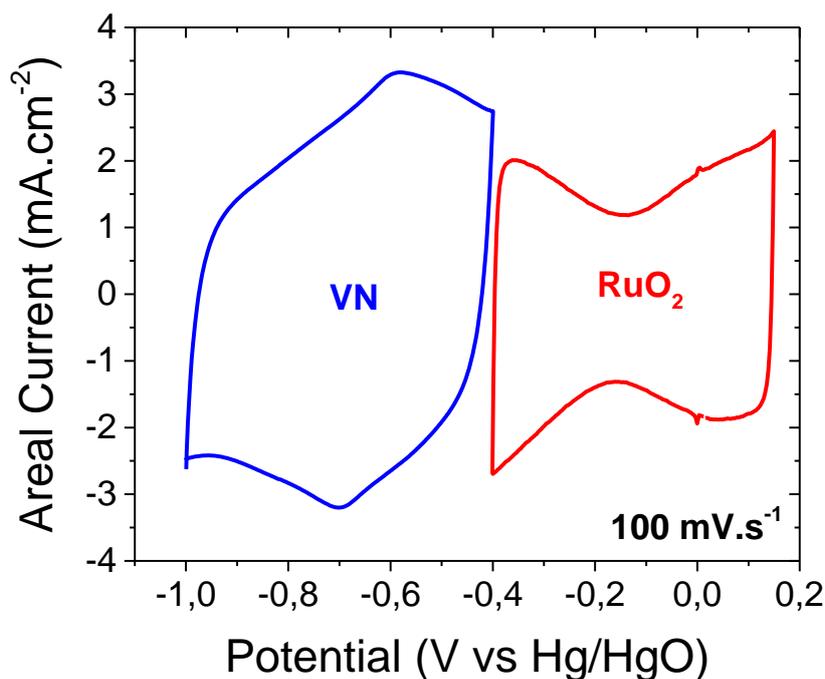


Figure Perspectives.6 CV d'une électrode de 340 nm de VN déposée par pulvérisation cathodique et d'une électrode de 80 nm de RuO_2 (dépôt électrolytique). Ces deux électrodes ont été cyclées en milieu KOH et démontrent des fenêtres de potentiel complémentaires.

- *Dépôt par ALD sur surface 3D :*

Concernant le dépôt par ALD, le bâti étant de nouveau opérationnel fin 2018, l'étude peut reprendre. L'acquisition d'un four permettant de réaliser des recuits sous N_2 à des températures supérieures à 1000°C permettra de produire des films VN déposés avec le précurseur TDEAV mieux cristallisés.

Une autre solution serait de déposer des films d'oxydes de vanadium et de faire un recuit sous NH_3 . Cela permettrait d'obtenir des films de différentes morphologies mais cette solution impose l'utilisation d'un four sous NH_3 . Une étude menée par Oda Nilsen²²⁷ a démontré la possibilité de déposer, par ALD, des films nanostructurés de V_2O_5 en utilisant du $\text{VO}(\text{thd})_2$ et de l' O_3 comme précurseur (Fig Perspective.7A). Or, la réduction de V_2O_5 pour obtenir du VN est très répandue^{119,122,136,199}, et permettrait de garder la morphologie du V_2O_5 (Fig Perspective.7B et C).

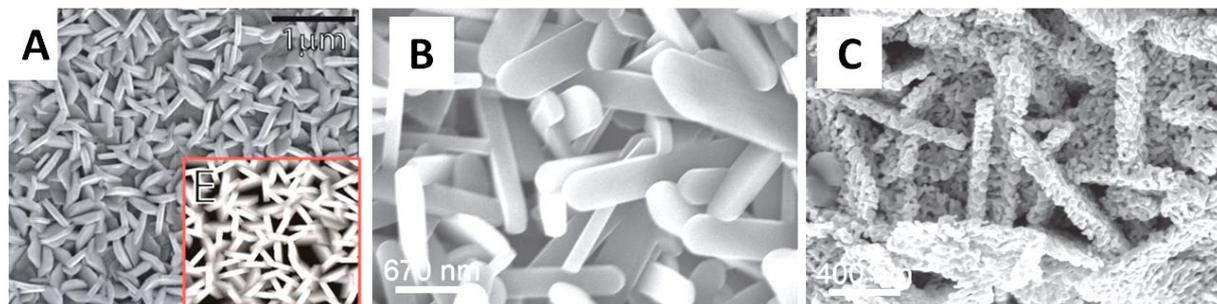


Figure Perspectives.7 (A) V_2O_5 nanostructuré déposé par ALD à partir de $\text{VO}(\text{thd})_2$ et d' O_3 ²²⁷ et poudre de V_2O_5 avant (A) et après (B) un recuit sous NH_3 , formant ainsi du VN tout en gardant la structure du V_2O_5 ¹¹⁹

Afin d'augmenter la quantité de matière déposée sur une même empreinte surfacique, les dépôts par ALD sont réalisés sur des structures à haut rapport d'aspect (cf chapitre 6). Actuellement, l'augmentation de gain est limitée par le bâti de gravure permettant, tout de même, d'obtenir un gain de surface de 70 (obtenu lors de la thèse de Jeremy Freixas). Afin d'augmenter encore le gain de surface, une surface d'électrodes hiérarchiques est actuellement en cours de développement : ces électrodes sont composées de micro-structures à haut rapport d'aspect sur lesquels des nanofils sont synthétisés par voie bottom up. Cette étude est menée actuellement par Mme Botayna Bounor, doctorante entre l'IMN, l'ICGM et l'ICGM. Des nanofils de SiO_2 (Fig Perspectives.8) sont synthétisés sur ces micro-structures pour former des squelettes hiérarchiques à haute surface spécifique.

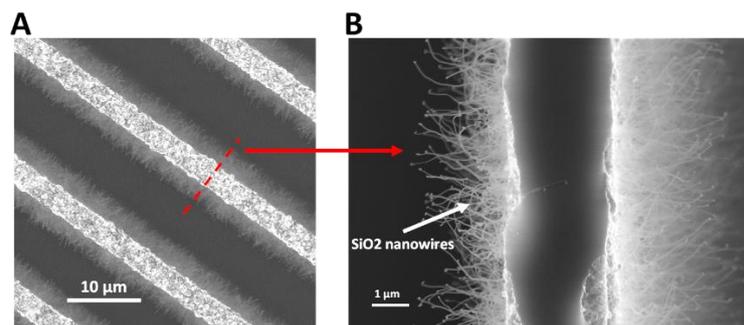


Figure Perspectives.8 (A) vue de dessus et (B) vue de section d'une électrode hiérarchisée fabriquée au cours de la thèse de Botayna Bounor, à base de micro-murs de silicium sur lesquels la croissance des nanofils de SiO_2 a été effectuée.

- *Liquides ioniques et ionogels :*

Nous avons vu que l'utilisation du MMIm MPO3 permettait d'augmenter la fenêtre de potentiel d'une électrode de VN. Par la suite, la réalisation de ionogels à partir de ce liquide ionique a été faite. La suite de cette étude serait donc la caractérisation de ces ionogels et le dépôt sur un micro-supercondensateur symétrique à électrode interdigitée VN / VN afin de réaliser un dispositif tout solide performant.

BIBLIOGRAPHIE

1. Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mat.* **7**, 845–854 (2008).
2. Miller, J. M. & Sartorelli, G. Battery and ultracapacitor combinations - Where should the converter go? *2010 IEEE Veh. Power Propuls. Conf. VPPC 2010* (2010). doi:10.1109/VPPC.2010.5729216
3. Doublet, M. Batteries Li-ion - Conception théorique Batteries Li-ion. *Tech. l'ingénieur* **33**, (2009).
4. Conway, B. E., Pell, W. G. & Liu, T. C. Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries. *J. Power Sources* **65**, 53–59 (1997).
5. Zhong, C. *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7484–7539 (2015).
6. Atkins, P. & De Paula, J. *Elements of Physical Chemistry*. Oxford University Press (Oxford University Press This, 2009). doi:10.1126/science.26.670.588-a
7. Piwek, J., Platek, A., Fic, K. & Frackowiak, E. Carbon-based electrochemical capacitors with acetate aqueous electrolytes. *Electrochim. Acta* **215**, 179–186 (2016).
8. Kim, J. *et al.* Bulk concentration dependence of electrolyte resistance within mesopores of carbon electrodes in electric double-layer capacitors. *Bull. Korean Chem. Soc.* **37**, 213–218 (2016).
9. Mosqueda, H. A. *et al.* Electrolytes for hybrid carbon-MnO₂ electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **55**, 7479–7483 (2010).
10. Galiński, M., Lewandowski, A. & Stepniak, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta* **51**, 5567–5580 (2006).
11. Yu, A. *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications*. *Green chemistry and chemical engineering* (2013). doi:10.1002/9781118991978.hces112
12. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S. . W. & A.; Davis, J. H.; Rogers, R. D. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: synthesis, characterization, and extraction studies. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2523 (2002).
13. Stenger-Smith, J. D. & Irvin, J. a. Ionic Liquids for Energy Storage Applications. *Mater. Matters* **4**, 103–105 (2009).
14. M. Salanne. *Ionic Liquids for Supercapacitor Applications*. (2017).
15. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. & Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **8**, 621–9 (2009).
16. Cheng, X., Pan, J., Zhao, Y., Liao, M. & Peng, H. Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–16 (2018).

BIBLIOGRAPHIE

17. Bideau, J. L. E. Ionogels-silice : propriétés liquides ioniques pour électrolytes solides. *Tech. l'ingénieur* **33**, (2013).
18. Helmholtz, H. Studien über elektrische Grenzschichten. *Ann. der Phys. und Chemie* **7**, 22 (1879).
19. G.Gouy. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *J. phys* **9**, 457–467 (1910).
20. D. L. Chapman. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag. Ser. 6* **25**, 475–481 (1913).
21. O, S. The Theory of the electrolytic double-layer. *Zeitschrift für Elektrochemie* **30**, 508–516 (1924).
22. Grahame, D. C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* **41**, 441–501 (1947).
23. Grahame, D. C. Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4819–4823 (1954).
24. Kötz, R. & Carlen, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **45**, 2483–2498 (2000).
25. Gualous, H. & Gallay, R. Applications des supercondensateurs. *Les Tech. l'ingénieur* **33**, D3 335-1 (2014).
26. Simon, P. & Gogotsi, Y. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1094–1103 (2013).
27. Qu, D. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *J. Power Sources* **74**, 99–107 (1998).
28. Simon, P. & Gogotsi, Y. Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **368**, 3457–3467 (2010).
29. Chmiola, J., Yushin, G., Dash, R. & Gogotsi, Y. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *J. Power Sources* **158**, 765–772 (2006).
30. Huang, P. *et al.* On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors. *Science (80-.)*. **351**, 691–695 (2016).
31. Tee, E. *et al.* Huge enhancement of energy storage capacity and power density of supercapacitors based on the carbon dioxide activated microporous SiC-CDC. *Electrochim. Acta* **161**, 364–370 (2015).
32. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. T. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science (80-.)*. **313**, 1760–1763 (2016).
33. McDonough, John K.; Frolov, Andrey I.; Presser, Volker; Niu, Junjie; Miller, Christopher H.; Ubieto, Teresa; Fedorov, Maxim V.; Gogotsi, Y. Influence of the structure of carbon onions on their electrochemical performance in supercapacitor electrodes. *Carbon N. Y.* **50**, 3298–3308 (2012).
34. Yang, C. M. *et al.* Nanowindow-regulated specific capacitance of supercapacitor electrodes of single-wall carbon nanohorns. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 20–21 (2007).
35. Nishihara, H. & Kyotani, T. Templated nanocarbons for energy storage. *Adv. Mater.* **24**, 4473–4498 (2012).

BIBLIOGRAPHIE

36. Conway, B. E. & Gileadi, E. Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage. *Trans. Faraday Soc.* **58**, 2493 (1962).
37. Conway, B. E. *Electro-chemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. (1999).
38. Conway, B. E. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 1539 (1991).
39. Brousse, T., Belanger, D. & Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* **162**, A5185–A5189 (2015).
40. Naoi, K. & Simon, P. New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors. *Electrochem. Soc. Interface* **17**, 34–37 (2008).
41. Lassègues, J.-C. Supercondensateur. *Tech. l'ingénieur* **d3334**, (2001).
42. Augustyn, V., Simon, P. & Dunn, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1597–1614 (2014).
43. Frackowiak, E. & Béguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N. Y.* **39**, 937–950 (2001).
44. Zheng, J. P. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2699 (1995).
45. Park, B. O., Lokhande, C. D., Park, H. S., Jung, K. D. & Joo, O. S. Performance of supercapacitor with electrodeposited ruthenium oxide film electrodes - Effect of film thickness. *J. Power Sources* **134**, 148–152 (2004).
46. Li, H., Wang, R. & Cao, R. Physical and electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide/ordered mesoporous carbon composites as supercapacitor. *Microporous Mesoporous Mater.* **111**, 32–38 (2008).
47. Cao, F. & Prakash, J. Performance investigations of Pb₂Ru₂O_{6.5} oxide based pseudocapacitors. *J. Power Sources* **92**, 40–44 (2001).
48. Brousse, T. *et al.* Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A2171 (2006).
49. Li, Q., Li, K. xi, Gu, J. yu & Fan, H. Preparation and electrochemical characterization of cobalt-manganese oxide as electrode materials for electrochemical capacitors. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1733–1739 (2008).
50. Zeng, Z., Liu, Y., Zhang, W., Chevva, H. & Wei, J. Improved supercapacitor performance of MnO₂-electrospun carbon nanofibers electrodes by mT magnetic field. *J. Power Sources* **358**, 22–28 (2017).
51. Reddy, R. N. & Reddy, R. G. Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors. *J. Power Sources* **124**, 330–337 (2003).
52. Perera, S. D. *et al.* Vanadium oxide nanowire-carbon nanotube binder-free flexible electrodes for supercapacitors. *Adv. Energy Mater.* **1**, 936–945 (2011).
53. Boukhalifa, S., Evanoff, K. & Yushin, G. Atomic layer deposition of vanadium oxide on carbon nanotubes for high-power supercapacitor electrodes. *Energy Environ. Sci.* **5**, 6872 (2012).
54. Deng, Q., Li, M., Wang, J., Jiang, K. & Hu, Z. Free-anchored Nb₂O₅ @ graphene networks for ultrafast-stable lithium storage.

BIBLIOGRAPHIE

55. Jiao, X. *et al.* Facile synthesis of T-Nb₂O₅ nanosheets/nitrogen and sulfur co-doped graphene for high performance lithium-ion hybrid supercapacitors. *Sci. China Mater.* **61**, 273–284 (2018).
56. Rajagopal, R., Lee, Y. S. & Ryu, K. S. Synthesis and electrochemical analysis of Nb₂O₅-TiO₂/H-rGO sandwich type layered architecture electrode for supercapacitor application. *Chem. Eng. J.* **325**, 611–623 (2017).
57. Long, J. W., Swider, K. E., Merzbacher, C. I. & Rolison, D. R. Voltammetric Characterization of Ruthenium Oxide-Based Aerogels and Other RuO₂ Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Materials. *Langmuir* **15**, 780–785 (1999).
58. Wang, G., Zhang, L. & Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 797–828 (2012).
59. Ferris, A., Garbarino, S., Guay, D. & Pech, D. 3D RuO₂ Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy. *Adv. Mater.* **27**, 6625–6629 (2015).
60. Ferris, A., Pech, D., Garbarino, S. & Guay, D. Potentialities of micro-supercapacitors as energy storage buffers in embedded micro-systems. *Symp. Des. Test, Integr. Packag. MEMS/MOEMS, DTIP 2016* 2–5 (2016). doi:10.1109/DTIP.2016.7514888
61. Lee, H. Y. & Goodenough, J. B. Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte. *J. Solid State Chem.* **144**, 220–223 (1999).
62. Toupin, M., Brousse, T. & Bélanger, D. Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chem. Mater.* **16**, 3184–3190 (2004).
63. Nam, K.-W., Kim, M. G. & Kim, K.-B. In Situ Mn K-edge X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Electrodeposited Manganese Oxide Films for Electrochemical Capacitors. *J. Phys. Chem. C* **111**, 749–758 (2007).
64. Lukatskaya, M. R., Dunn, B. & Gogotsi, Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. *Nat. Commun.* **7**, 1–13 (2016).
65. Ghodbane, O., Pascal, J. L. & Favier, F. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1130–1139 (2009).
66. Oyama S.Ted. *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*. (Blackie Academic & Professional, 1996).
67. Zhong, Y. *et al.* Transition Metal Carbides and Nitrides in Energy Storage and Conversion. *Adv. Sci.* **3**, 1500286 (2016).
68. Balogun, M.-S. *et al.* Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices. *J. Mater. Chem. A* **3**, 1364–1387 (2015).
69. Liu, T.-C., Pell, W. . & Conway, B. . Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1882 (1998).
70. Windisch, C. F., Virden, J. W., Elder, S. H., Liu, J. & Engelhar, M. H. Electrochemistry of TiN in 6 M KOH Solution. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1211–1218 (1998).
71. Liu, T.-C. Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1882 (1998).
72. Porto, L. *et al.* Suitable Conditions for the Use of Vanadium Nitride as an Electrode for Electrochemical Capacitor. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1077–A1082 (2016).

BIBLIOGRAPHIE

73. S. Bouhtiyaa, R. Lucio-Porto, J.B. Ducros, P. Boulet, F. Capon, T. Brousse, J. F. P. Transition metal nitrides thin films for supercapacitor applications. *Electrochem. Soc.* 2012 (2012).
74. *CRC Handbook of Chemistry, and Physics, 70th Edition.* (1989).
75. Goubard-Bretesch, N., Crosnier, O., Buvat, G., Favier, F. & Brousse, T. Electrochemical study of aqueous asymmetric FeWO₄/MnO₂ supercapacitor. *J. Power Sources* **326**, 695–701 (2016).
76. Zhang, X. *et al.* High performance asymmetric supercapacitor based on MnO₂ electrode in ionic liquid electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **1**, 3706 (2013).
77. Drieschner, S., Seckendorff, M. Von & Corro, E. Uniformly coated highly porous graphene / MnO₂ foams for flexible asymmetric supercapacitors. (2018).
78. Hong, M. S., Lee, S. H. & Kim, S. W. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A227 (2002).
79. Béguin, F. & Frackowiak, E. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications.* (2013).
80. Bélanger, D., Brousse, T. & Long, J. W. Manganese oxides: Battery materials make the leap to electrochemical capacitors. *Electrochem. Soc. Interface* **17**, 49–52 (2008).
81. Wang, Y. G., Wang, Z. D. & Xia, Y. Y. An asymmetric supercapacitor using RuO₂/TiO₂ nanotube composite and activated carbon electrodes. *Electrochim. Acta* **50**, 5641–5646 (2005).
82. Wang, Q., Liang, X., Ma, Y. & Zhang, D. Fabrication of hollow nanorod electrodes based on RuO₂//Fe₂O₃ for an asymmetric supercapacitor. *Dalt. Trans.* **47**, 7747–7753 (2018).
83. Xu, J. *et al.* Flexible Asymmetric Supercapacitors Based upon Co₉S₈ Nanorod//Co₃O₄@RuO₂ Nanosheet Arrays on Carbon Cloth. *ACS Nano* **7**, 5453–5462 (2013).
84. Zhao, J. *et al.* An all-solid-state, lightweight, and flexible asymmetric supercapacitor based on cabbage-like ZnCo₂O₄ and porous VN nanowires electrode materials. *J. Mater. Chem. A* **5**, 6928–6936 (2017).
85. Gao, Z. H., Zhang, H., Cao, G. P., Han, M. F. & Yang, Y. S. Spherical porous VN and NiO_x as electrode materials for asymmetric supercapacitor. *Electrochim. Acta* **87**, 375–380 (2013).
86. Eustache, E. *et al.* Asymmetric electrochemical capacitor microdevice designed with vanadium nitride and nickel oxide thin film electrodes. *Electrochem. commun.* **28**, 104–106 (2013).
87. Lu, X. *et al.* High energy density asymmetric quasi-solid-state supercapacitor based on porous vanadium nitride nanowire anode. *Nano Lett.* **13**, 2628–2633 (2013).
88. Su, Y. & Zhitomirsky, I. Hybrid MnO₂/carbon nanotube-VN/carbon nanotube supercapacitors. *J. Power Sources* **267**, 235–242 (2014).
89. MOREL, A. Matériaux nanocomposite pour le stockage de l'énergie. (2015).
90. Naoi, K., Naoi, W., Aoyagi, S., Miyamoto, J. I. & Kamino, T. New generation 'nanohybrid supercapacitor'. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1075–1083 (2013).
91. Kyeremateng, N. A., Brousse, T. & Pech, D. Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 7–15 (2017).
92. Zheng, J. P. The Limitations of Energy Density of Battery/Double-Layer Capacitor Asymmetric Cells. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A484 (2003).
93. Pell, W. G. & Conway, B. E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes. *J. Power Sources* **136**, 334–345

BIBLIOGRAPHIE

- (2004).
94. Yu, N., Gao, L., Zhao, S. & Wang, Z. Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor. *Electrochim. Acta* **54**, 3835–3841 (2009).
 95. Park, J. H., Park, O. O., Shin, K. H., Jin, C. S. & Kim, J. H. An Electrochemical Capacitor Based on a Ni(OH)₂/Activated Carbon Composite Electrode. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, H7 (2002).
 96. Nohara, S. *et al.* Hybrid capacitor with activated carbon electrode, Ni(OH)₂ electrode and polymer hydrogel electrolyte. *J. Power Sources* **157**, 605–609 (2006).
 97. Warneke, B. A. *et al.* An autonomous 16 mm³/solar-powered node for distributed wireless sensor networks. *Proc. IEEE Sensors* **2**, 1510–1515 (2002).
 98. Ghaed, M. H. *et al.* Circuits for a cubic-millimeter energy-autonomous wireless intraocular pressure monitor. *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.* **60**, 3152–3162 (2013).
 99. Brunet, M. & Pech, D. Micro-supercondensateurs : enjeux technologiques et applications. *Tech. l'ingénieur* **re210**, (2012).
 100. Pech, D. *et al.* Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 651–654 (2010).
 101. Shen, C. *et al.* A Review of On-Chip Micro Supercapacitors for Integrated Self-Powering Systems. *J. Microelectromechanical Syst.* **26**, 949–965 (2017).
 102. Xiong, G., Meng, C., Reifenger, R. G., Irazoqui, P. P. & Fisher, T. S. A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors. *Electroanalysis* **26**, 30–51 (2014).
 103. Beidaghi, M. & Gogotsi, Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: Recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **7**, 867–884 (2014).
 104. Tyagi, A., Tripathi, K. M. & Gupta, R. K. Recent progress in micro-scale energy storage devices and future aspects. *J. Mater. Chem. A* **3**, 22507–22541 (2015).
 105. Yoon, Y. S., Cho, W. I., Lim, J. H. & Choi, D. J. Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films. *J. Power Sources* **101**, 126–129 (2001).
 106. Lim, J. H., Choi, D. J., Kim, H.-K., Cho, W. I. & Yoon, Y. S. Thin Film Supercapacitors Using a Sputtered RuO₂ Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A275 (2001).
 107. Kim, H. K., Seong, T. Y., Lim, J. H., Cho, W. & Soo Yoon, Y. Electrochemical and structural properties of radio frequency sputtered cobalt oxide electrodes for thin-film supercapacitors. *J. Power Sources* **102**, 167–171 (2001).
 108. Wrighton, M. S., White, H. & Thackeray, J. W. *Microelectrochemical Devices*. (1985).
 109. Pech, D. *et al.* Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors. *J. Power Sources* **230**, 230–235 (2013).
 110. Pech, D. *et al.* Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor. *J. Power Sources* **195**, 1266–1269 (2010).
 111. Sutto, T. E., Ollinger, M., Kim, H., Arnold, C. B. & Pique, A. Laser Transferable Polymer-Ionic Liquid Separator/Electrolytes for Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Microbatteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A69–A71 (2006).
 112. El-Kady, M. F. & Kaner, R. B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors

BIBLIOGRAPHIE

- for flexible and on-chip energy storage. *Nat. Commun.* **4**, 1475 (2013).
113. Dinh, T. M., Armstrong, K., Guay, D. & Pech, D. High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability. *J. Mater. Chem. A* **2**, 7170–7174 (2014).
114. Wang, X. *et al.* Manganese oxide micro-supercapacitors with ultra-high areal capacitance. *Nanoscale* **5**, 4119–4122 (2013).
115. Zeng, Z. *et al.* On-chip interdigitated supercapacitor based on nano-porous gold/manganese oxide nanowires hybrid electrode. *Electrochim. Acta* **163**, 107–115 (2015).
116. Robert, K. *et al.* On Chip Interdigitated Micro-Supercapacitors Based on Sputtered Bifunctional Vanadium Nitride Thin Films with Finely Tuned Inter- and Intracolumnar Porosities. *Adv. Mater. Technol.* **1800036**, 1800036 (2018).
117. Choi, D., Blomgren, G. E. & Kumta, P. N. Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors. *Adv. Mater.* **18**, 1178–1182 (2006).
118. Morel, A., Borjon-Piron, Y., Porto, R. L., Brousse, T. & Bélanger, D. Suitable Conditions for the Use of Vanadium Nitride as an Electrode for Electrochemical Capacitor. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1077–A1082 (2016).
119. Glushenkov, A. M., Hulicova-Jurcakova, D., Llewellyn, D., Lu, G. Q. & Chen, Y. Structure and capacitive properties of porous nanocrystalline VN prepared by temperature-programmed ammonia reduction of v_2O_5 . *Chem. Mater.* **22**, 914–921 (2010).
120. Zhou, X., Chen, H., Shu, D., He, C. & Nan, J. Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material. *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 495–500 (2009).
121. Cheng, F. *et al.* Preparation of nanocrystalline VN by the melamine reduction of V_2O_5 xerogel and its supercapacitive behavior. *Mater. Chem. Phys.* **131**, 268–273 (2011).
122. Shu, D. *et al.* Enhanced capacitance and rate capability of nanocrystalline VN as electrode materials for supercapacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 1209–1225 (2013).
123. Lucio-Porto, R. *et al.* VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **141**, 203–211 (2014).
124. Hanumantha, P. J. *et al.* A Simple Low Temperature Synthesis of Nanostructured Vanadium Nitride for Supercapacitor Applications. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A2195–A2206 (2013).
125. Bondarchuk, O. *et al.* Thin films of pure vanadium nitride: Evidence for anomalous non-faradaic capacitance. *J. Power Sources* **324**, 439–446 (2016).
126. Achour, A. *et al.* Reactive sputtering of vanadium nitride thin films as pseudo-capacitor electrodes for high areal capacitance and cyclic stability. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 13125–13131 (2018).
127. Kelsall, G. H., Thompson, I. & Francis, P. A. Redox chemistry of H_2S oxidation by the British Gas Stretford process part IV: V-S- H_2O thermodynamics and aqueous vanadium (v) reduction in alkaline solutions. *J. Appl. Electrochem.* **23**, 417–426 (1993).
128. Guo, J. *et al.* Direct growth of vanadium nitride nanosheets on carbon nanotube fibers as novel negative electrodes for high-energy-density wearable fiber-shaped asymmetric supercapacitors. *J. Power Sources* **382**, 122–127 (2018).
129. Porto, R. L. *et al.* Titanium and vanadium oxynitride powders as pseudo-capacitive materials for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **82**, 257–262 (2012).

BIBLIOGRAPHIE

130. Hanumantha, P. J. *et al.* Vanadium nitride supercapacitors: Effect of Processing Parameters on electrochemical charge storage behavior. *Electrochim. Acta* **207**, 37–47 (2016).
131. Choi, D. & Kumta, P. N. Chemically Synthesized Nanostructured VN for Pseudocapacitor Application. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, A418 (2005).
132. Ghimbeu, C. M., Raymundo-Piñero, E., Fioux, P., Béguin, F. F. & Vix-Guterl, C. Vanadium nitride/carbon nanotube nanocomposites as electrodes for supercapacitors. *J. Mater. Chem.* **21**, 13268–13275 (2011).
133. Zhang, L. *et al.* High rate electrochemical capacitors from three-dimensional arrays of vanadium nitride functionalized carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24381–24393 (2011).
134. Wang, B., Chen, Z., Lu, G., Wang, T. & Ge, Y. Exploring electrolyte preference of vanadium nitride supercapacitor electrodes. *Mater. Res. Bull.* **76**, 37–40 (2016).
135. Lu, X. *et al.* Improving the cycling stability of metal-nitride supercapacitor electrodes with a thin carbon shell. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–6 (2014).
136. Pande, P., Rasmussen, P. G. & Thompson, L. T. Charge storage on nanostructured early transition metal nitrides and carbides. *J. Power Sources* **207**, 212–215 (2012).
137. Billard, A. Pulvérisation cathodique magnétron. *Tech. l'ingénieur* (2005).
138. Thornton, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 666–670 (1974).
139. Mahieu, S., Ghekiere, P., Depla, D. & De Gryse, R. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films* **515**, 1229–1249 (2006).
140. Thornton, J. A. The microstructure of sputterdeposited coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 3059 (1986).
141. Leskelä, M. & Ritala, M. Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures. *Thin Solid Films* **409**, 138–146 (2002).
142. Schneider, N. & Donsanti, F. Atomic Layer Deposition (ALD) Principes généraux, matériaux et applications. *Tech. l'ingénieur* **1**, (2016).
143. Johnson, R. W., Hultqvist, A. & Bent, S. F. A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Mater. Today* **17**, 236–246 (2014).
144. Dendooven, J. & Detavernier, C. Basics of atomic layer deposition : growth characteristics and conformality. 3–42 (2017).
145. Vallee, C. ALD assistée par plasma (PEALD). *Tech. l'ingénieur* **RE260**, (2016).
146. Musschoot, J. *et al.* Comparison of Thermal and Plasma-Enhanced ALD/CVD of Vanadium Pentoxide. *J. Electrochem. Soc.* **156**, P122 (2009).
147. Eustache, E. *et al.* Silicon-microtube scaffold decorated with anatase TiO₂ as a negative electrode for a 3D lithium-ion microbattery. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–11 (2014).
148. Lathrop, J. W. The diamond ordnance fuze laboratory's photolithographic approach to microcircuits. *IEEE Ann. Hist. Comput.* **35**, 48–55 (2013).
149. Fallis, a. . Etch Rates for Micromachining Processing II. *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 1689–1699 (2013).
150. Franz Laermer, S. A. & Schilp. Method of anisotropically etching silicon. (1996).

BIBLIOGRAPHIE

151. Takagaki, Y., Jenichen, B., Ramsteiner, M. & Jahn, U. Axiotaxy of Bismuth Telluride Films on InP(111)B by High-Temperature Hot Wall Epitaxy. *Cryst. Growth Des.* **17**, 1977–1981 (2017).
152. Bean, C. P., Deblois, R. W. & Nesbitt, L. B. Eddy-current method for measuring the resistivity of metals. *J. Appl. Phys.* **30**, 1976–1980 (1959).
153. Wei, B. *et al.* Bimetallic vanadium-molybdenum nitrides using magnetron co-sputtering as alkaline hydrogen evolution catalyst. *Electrochem. commun.* **93**, 166–170 (2018).
154. Sun, Q. & Fu, Z. W. Vanadium nitride as a novel thin film anode material for rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta* **54**, 403–409 (2008).
155. Ouldhamadouche, N. *et al.* Electrodes based on nano-tree-like vanadium nitride and carbon nanotubes for micro-supercapacitors. *J. Mater. Sci. Technol.* **34**, 976–982 (2018).
156. Achour, A. *et al.* Titanium vanadium nitride electrode for micro-supercapacitors. *Electrochem. commun.* **77**, 40–43 (2017).
157. Becker, H. Low voltage electrolytic capacitor. *US Pat.* 2,800,616 2 (1957). doi:US2800616 A
158. Boos, D. L. Electrolytic Capacitor having carbon paste electrodes. (1970).
159. Caicedo, J. C., Zambrano, G., Aperador, W., Escobar-Alarcon, L. & Camps, E. Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin films. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 312–320 (2011).
160. Fechler, N., Tiruye, G. A., Marcilla, R. & Antonietti, M. Vanadium nitride@N-doped carbon nanocomposites: Tuning of pore structure and particle size through salt templating and its influence on supercapacitance in ionic liquid media. *RSC Adv.* **4**, 26981 (2014).
161. Choi, D. & Kumta, P. N. Synthesis, structure, and electrochemical characterization of nanocrystalline tantalum and tungsten nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3113–3120 (2007).
162. Banerjee, R., Chandra, R. & Ayyub, P. Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films. *Thin Solid Films* **405**, 64–72 (2002).
163. Mahieu, S. *et al.* Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers. *J. Cryst. Growth* **279**, 100–109 (2005).
164. Onozuka, T. Vacancy Ordering VN_{1-x}. *J. Appl. Cryst* **11**, 132–136 (1978).
165. Langmuir, D., Chrostowski, P., Vigneault, B. & Chaney, R. Issue Paper on the Environmental Chemistry of Metals. *Sci. York* (2005).
166. Ardizzone, S., Fregonara, G. & Trasatti, S. 'Inner' and 'outer' active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochim. Acta* **35**, 263–267 (1990).
167. Xi, D. Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS- Principes et appareillages. *Tech. l'ingénieur* **33**, (2015).
168. Hofmann, J. P., Rohnke, M. & Weckhuysen, B. M. Recent advances in secondary ion mass spectrometry of solid acid catalysts: Large zeolite crystals under bombardment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5465–5474 (2014).
169. Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R. & Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 887–898 (2010).
170. Glaser, A. *et al.* Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings. *Surf. Sci.* **601**, 1153–

BIBLIOGRAPHIE

- 1159 (2007).
171. Bondarenka, V. *et al.* Valence of vanadium in hydrated compounds. *Lith. J. Phys.* **47**, 333–342 (2007).
172. Carpenter, M. H. Helium Atmosphere Chamber for Soft X-ray Spectroscopy of Biomolecules. (2005).
173. Taberna, P. L., Simon, P. & Fauvarque, J. F. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon–Carbon Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A292 (2003).
174. An, G. H., Lee, D. Y. & Ahn, H. J. Vanadium nitride encapsulated carbon fibre networks with furrowed porous surfaces for ultrafast asymmetric supercapacitors with robust cycle life. *J. Mater. Chem. A* **5**, 19714–19720 (2017).
175. Gao, Z. H., Zhang, H., Cao, G. P., Han, M. F. & Yang, Y. S. Spherical porous VN and NiOx as electrode materials for asymmetric supercapacitor. *Electrochim. Acta* **87**, 375–380 (2013).
176. Eustache, E., Douard, C., Retoux, R., Lethien, C. & Brousse, T. MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with ‘bulk’ Carbon Electrodes. *Adv. Energy Mater.* **5**, 3–7 (2015).
177. Liu, N. & Gao, Y. Recent Progress in Micro-Supercapacitors with In-Plane Interdigital Electrode Architecture. *Small* **13**, 1–10 (2017).
178. Latimer, K. J., Evans, J. W., Cowell, M. A. & Wright, P. K. Modeling of Interdigitated Electrodes and Supercapacitors with Porous Interdigitated Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A930–A936 (2017).
179. Kumar, R. *et al.* Fabrication of interdigitated micro-supercapacitor devices by direct laser writing onto ultra-thin, flexible and free-standing graphite oxide films. *RSC Adv.* **6**, 84769–84776 (2016).
180. Sun, W. & Chen, X. Fabrication and tests of a novel three dimensional micro supercapacitor. *Microelectron. Eng.* **86**, 1307–1310 (2009).
181. Jhao, J. J. *et al.* The coaxial nanostructure of ruthenium oxide thin films coated onto the vertically grown graphitic nanofibers for electrochemical supercapacitor. *Surf. Coatings Technol.* **320**, 263–269 (2017).
182. Lin, J. *et al.* 3-Dimensional Graphene Carbon Nanotube Carpet-Based Microsupercapacitors With High Electrochemical Performance. *Nano Lett.* **13**, 72–78 (2013).
183. Peng, Y. Y. *et al.* All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage. *Energy Environ. Sci.* **9**, 2847–2854 (2016).
184. Beidaghi, M. & Wang, C. Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4501–4510 (2012).
185. Liu, Z. *et al.* High Power In-Plane Micro-Supercapacitors Based on Mesoporous Polyaniline Patterned Graphene. *Small* **13**, 1–5 (2017).
186. Wang, S., Hsia, B., Carraro, C. & Maboudian, R. High-performance all solid-state micro-supercapacitor based on patterned photoresist-derived porous carbon electrodes and an ionogel electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **2**, 7997–8002 (2014).
187. Long, J. W., Dunn, B., Rolison, D. R. & White, H. S. Three-dimensional battery architectures. *Chem. Rev.* **104**, 4463–4492 (2004).

BIBLIOGRAPHIE

188. Eustache, E. *et al.* High Areal Energy 3D-Interdigitated Micro-Supercapacitors in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes. *Adv. Mater. Technol.* **2**, 1–11 (2017).
189. Baggetto, L., Knoops, H. C. M., Niessen, R. A. H., Kessels, W. M. M. & Notten, P. H. L. 3D negative electrode stacks for integrated all-solid-state lithium-ion microbatteries. *J. Mater. Chem.* **20**, 3703–3708 (2010).
190. Jiang, H., Lee, P. S. & Li, C. 3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **6**, 41–53 (2013).
191. Zang, X. *et al.* Flexible, temperature-tolerant supercapacitor based on hybrid carbon film electrodes. *Nano Energy* **40**, 224–232 (2017).
192. Chen, T. & Dai, L. Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials. *J. Mater. Chem. A* **2**, 10756–10775 (2014).
193. Lu, X., Yu, M., Wang, G., Tong, Y. & Li, Y. Flexible solid-state supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2160–2181 (2014).
194. Wu, G. *et al.* High-performance Supercapacitors Based on Electrochemical-induced Vertical-aligned Carbon Nanotubes and Polyaniline Nanocomposite Electrodes. *Sci. Rep.* **7**, 1–8 (2017).
195. Derived, T. Design of 3D Graphene-Oxide Spheres and Their Derived Hierarchical Porous Structures for High Performance. **1702474**, (2017).
196. Mensing, J. P. *et al.* Advances in research on 2D and 3D graphene- based supercapacitors. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2–9 (2017).
197. Taberna, P. L., Mitra, S., Poizot, P., Simon, P. & Tarascon, J. M. High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. *Nat. Mater.* **5**, 567–573 (2006).
198. Eustache Etienne. Microsystèmes de stockage d'énergie sur substrat 3D. (2016).
199. Tripathy, P. K., Arya, A. & Bose, D. K. Preparation of vanadium nitride and its subsequent metallization by thermal decomposition. *J. Alloys Compd.* **209**, 175–180 (1994).
200. Bai, M. H., Liu, T. Y., Luan, F., Li, Y. & Liu, X. X. Electrodeposition of vanadium oxide-polyaniline composite nanowire electrodes for high energy density supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2**, 10882–10888 (2014).
201. Rehnlund, D., Valvo, M., Edstrom, K. & Nyholm, L. Electrodeposition of Vanadium Oxide/Manganese Oxide Hybrid Thin Films on Nanostructured Aluminum Substrates. *J. Electrochem. Soc.* **161**, D515–D521 (2014).
202. Takeyama, M. B. *et al.* Atomic Layer Deposition of Thin VN x Film from Tetrakis(diethylamido)vanadium Precursor. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 05EA06 (2011).
203. Rampelberg, G. *et al.* Low temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of thin vanadium nitride layers for copper diffusion barriers. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 1–5 (2013).
204. Potts, S. E. *et al.* Low Temperature Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **157**, P66 (2010).
205. Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P. & Ma, Y. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon N. Y.* **49**, 573–580 (2011).
206. Berton, N. *et al.* Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors

BIBLIOGRAPHIE

- via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte. *Electrochem. commun.* **41**, 31–34 (2014).
207. Thissandier, F., Gentile, P., Brousse, T., Bidan, G. & Sadki, S. Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees? *J. Power Sources* **269**, 740–746 (2014).
208. Balducci, A. *et al.* High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *J. Power Sources* **165**, 922–927 (2007).
209. Wilkes, J. S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **214**, 11–17 (2004).
210. Haque, M., Li, Q., Kuzmenko, V., Smith, A. D. & Enoksson, P. Ionic liquid electrolyte for supercapacitor with high temperature compatibility. *J. Phys. Conf. Ser.* **922**, 0–6 (2017).
211. Thangavel, R. *et al.* High-energy green supercapacitor driven by ionic liquid electrolytes as an ultra-high stable next-generation energy storage device. *J. Power Sources* **383**, 102–109 (2018).
212. Lei, Z. *et al.* A high-energy-density supercapacitor with graphene-CMK-5 as the electrode and ionic liquid as the electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **1**, 2313–2321 (2013).
213. Van Aken, K. L., Beidaghi, M. & Gogotsi, Y. Formulation of ionic-liquid electrolyte to expand the voltage window of supercapacitors. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 4806–4809 (2015).
214. Mayrand-Provencher, L., Lin, S., Lazzarini, D. & Rochefort, D. Pyridinium-based protic ionic liquids as electrolytes for RuO₂ electrochemical capacitors. *J. Power Sources* **195**, 5114–5121 (2010).
215. Rochefort, D. & Pont, A. L. Pseudocapacitive behaviour of RuO₂ in a proton exchange ionic liquid. *Electrochem. commun.* **8**, 1539–1543 (2006).
216. Mayrand-Provencher, L. & Rochefort, D. Influence of the Conductivity and Viscosity of Protic Ionic Liquids Electrolytes on the Pseudocapacitance of RuO₂ Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **113**, 1632–1639 (2009).
217. Chang, J. K. *et al.* Pseudocapacitive behavior of Mn oxide in aprotic 1-ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamide ionic liquid. *J. Mater. Chem.* **19**, 3732–3738 (2009).
218. Li, Y.-S., Sun, I.-W., Chang, J.-K., Su, C.-J. & Lee, M.-T. Doped butylmethylpyrrolidinium–dicyanamide ionic liquid as an electrolyte for MnO₂ supercapacitors. *J. Mater. Chem.* **22**, 6274 (2012).
219. Djire, A., Ishimwe, J. Y., Choi, S. & Thompson, L. T. Enhanced performance for early transition metal nitrides via pseudocapacitance in protic ionic liquid electrolytes. *Electrochem. commun.* **77**, 19–23 (2017).
220. Lu, J., Yan, F. & Texter, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 431–448 (2009).
221. Brachet, M., Brousse, T. & Le Bideau, J. All Solid-State Symmetrical Activated Carbon Electrochemical Double Layer Capacitors Designed with Ionogel Electrolyte. *ECS Electrochem. Lett.* **3**, A112–A115 (2014).
222. Brachet, M. *et al.* Solder-reflow resistant solid-state micro-supercapacitors based on ionogels. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11835–11843 (2016).
223. Kartachova, O. Nanostructured transition metal oxynitrides for energy storage devices. (2013).
224. Kartachova, O., Glushenkov, A. M., Chen, Y., Zhang, H. & Chen, Y. Bimetallic molybdenum

BIBLIOGRAPHIE

- tungsten oxynitride: Structure and electrochemical properties. *J. Mater. Chem. A* **1**, 7889–7895 (2013).
225. Chen, C., Zhao, D., Xu, D. & Wang, X. γ -Mo₂N/Co₃Mo₃N composite material for electrochemical supercapacitor electrode. *Mater. Chem. Phys.* **95**, 84–88 (2006).
226. Zhou, X. *et al.* Mesoporous coaxial titanium nitride-vanadium nitride fibers of core-shell structures for high-performance supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3058–3063 (2011).
227. Østreg, E., Gandrud, K. B., Hu, Y., Nilsen, O. & Fjellvåg, H. High power nano-structured V₂O₅ thin film cathodes by atomic layer deposition. *J. Mater. Chem. A* **2**, 15044–15051 (2014).

Résumé

Les objets mobiles connectés prennent une place prépondérante dans notre vie de tous les jours mais l'autonomie énergétique est à ce jour limitée. Ainsi, le développement de dispositifs de stockage d'énergie performants et miniaturisés est un domaine en pleine expansion. Les performances de ces systèmes dépendent des matériaux dont sont constituées leurs électrodes et de l'électrolyte utilisé. Cette thèse est consacrée à la fabrication de micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées composées de films minces de nitrure de vanadium (VN) déposé par pulvérisation cathodique. La modulation des paramètres de dépôt a permis de densifier les dépôts afin d'augmenter la conductivité électrique ou, au contraire, de rendre poreuses les couches minces pour favoriser la capacité surfacique. La caractérisation operando par spectroscopie d'absorption X d'un film mince de VN cyclé en milieu aqueux KOH couplée à des analyses de surface (XPS / TOF-SIMS) montre que la capacité élevée du VN est due à l'oxyde de vanadium présent en surface du film. Des micro-supercondensateurs rapportant des performances à l'état de l'art en topologie interdigitée ou face / face ont été fabriqués en utilisant les films de VN optimisés dont nous avons fait varier l'épaisseur pour augmenter les densités d'énergie surfacique. Le dépôt de VN par ALD a été également mis au point dans le cadre de cette thèse afin de pouvoir assurer la formation de couches minces sur des substrats 3D de haute surface spécifique. Enfin, différents liquides ioniques ont été utilisés comme électrolytes afin de faire cycliser des électrodes de VN, le but étant la formation d'électrolyte solide basé sur la technologie ionogels.

Abstract

The mobile connected devices have a prominent place in our everyday life but energy autonomy is limited. Thus, the development of efficient and miniaturized energy storage devices is an expanding field. The performance of these systems depends on the used electrode materials and the electrolyte. This thesis is focused on the fabrication of micro-supercapacitors with interdigitated electrodes composed of sputtered vanadium nitride (VN) thin films. The modulation of the deposition parameters allows densifying the thin films in order to increase their electrical conductivity or, on the contrary, leads to the synthesis of porous thin films to increase the surface capacitance. X-ray absorption spectroscopy of VN thin films tested in aqueous KOH in operando configuration coupled with surface analyses (XPS/ ToF-SIMS) show that the high capacitance of the VN is due to the presence of thin layer of vanadium oxide at the VN surface. Micro-supercapacitors reporting state-of-art performance in interdigitated or face/face topologies were fabricated using optimized VN films: the film thickness was varied to increase the energy density. The Atomic Layer Deposition of VN layers was also achieved in the frame of this study in order to ensure the formation of thin layers on high specific surface area 3D substrates. Finally, different ionic liquids have been tested as electrolyte, the purpose being solid electrolyte formation based on ionogels technology.

Article dans une revue disposant d'un comité de lecture

- On chip interdigitated micro-supercapacitors based on sputtered bifunctional vanadium nitride thin films with finely tuned inter- and intracolumnar porosities
ROBERT K., DOUARD C., DEMORTIERE A., BLANCHARD F., ROUSSEL P., BROUSSE T., LETHIEN C.
Adv. Mater. Technol. **3**, 7 (2018) 1800036, doi: 10.1002/admt.201800036

Communication avec actes

- Développement de films minces de nitrure de vanadium par pulvérisation cathodique pour micro-supercondensateurs
ROBERT K., DOUARD C., ROUSSEL P., LE BIDEAU J., BROUSSE T., LETHIEN C.
Journées Electrochimie, JE 2017, Bordeaux, France, 26-29 juin, 2017
- Sputtered vanadium thin films for on chip micro-supercapacitors
ROBERT K., DOUARD C., ROUSSEL P., LE BIDEAU J., BROUSSE T., LETHIEN C.
5th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors, ISEE Cap 2017, Jena, Germany, July 10-14, 2017

Communication sans actes

- Vanadium and tungsten nitride thin film electrodes for micro-supercapacitors
ROBERT K., OUENDI S., DOUARD C., IADECOLA A., SIMON P., NICOLAS N., ROUSSEL P., LE BIDEAU J., BROUSSE T., LETHIEN C.
ECS and SMEQ Joint International Meeting, AiMES 2018, Cancun, Mexico, September 30-October 4, 2018
- Wafer level fabrication process of high performance micro-supercapacitors
ROBERT K., EUSTACHE E., BROUSSE K., HUANG P.H., DOUARD C., BRACHET M., LE BIDEAU J., DAFFOS B., TABERNA P.L., SIMON P., BROUSSE T., LETHIEN C.
Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, PRIME 2016/230th ECS Meeting, Honolulu, HI, USA, October 2-7, 2016

Présentation de poster

- Sputtered vanadium nitride thin films for pseudocapacitive micro-supercapacitor
ROBERT K., ROUSSEL P., DOUARD C., LE BIDEAU J., BROUSSE T., LETHIEN C.
11ème Réunion Semestrielle du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, Amiens, France, 14-15 mars, 2017
- Sputtered vanadium nitride thin films for pseudocapacitive micro-supercapacitor
ROBERT K., ROUSSEL P., DOUARD C., LE BIDEAU J., BROUSSE T., LETHIEN C.
12ème Réunion Semestrielle du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, Paris, France, 16-17 octobre, 2017