HAL
open science

Nanostructures de silicium par croissance chimique catalysée : une plate-forme pour des applications micro-supercondensateurs

Dorian Gaboriau

▶ **To cite this version:**

Dorian Gaboriau. Nanostructures de silicium par croissance chimique catalysée : une plate-forme pour des applications micro-supercondensateurs. Chimie théorique et/ou physique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAV073 . tel-01684724

HAL Id: tel-01684724

https://theses.hal.science/tel-01684724v1

Submitted on 15 Jan 2018

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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie physique moléculaire et structurale**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Dorian Gaboriau

Thèse dirigée par **Saïd Sadki** et
codirigée par **Pascal Gentile**

préparée au sein du **CEA/INAC/SyMMES(SPrAM)/STEP**
et du **CEA/INAC/PHELIQS/SiNaPS**
dans **l'École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant (ED 218)**

Nanostructures de silicium par croissance chimique catalysée : une plate-forme pour des applications micro-supercondensateurs

Thèse soutenue publiquement le **30 Novembre 2016,**
devant le jury composé de :

M. Jean Claude Lepretre
Professeur, Université Grenoble Alpes, Président
M. Pierre Audebert
Professeur, École Normale Supérieure de Cachan, Rapporteur
M. Patrice Simon
Professeur, Université de Toulouse-CIRIMAT, Rapporteur
M. Jean Le Bideau
Professeur, Université de Nantes, Examinateur
M. Vincent Baudinaud
Senior Manager, Airbus Group, Suresnes, Examinateur
M. Eric Lafontaine
Responsable de domaine scientifique, DGA, Bagneux, Examinateur
M. Pascal Gentile
Ingénieur-Chercheur, CEA/INAC/PHELIQS/SiNaPS, Grenoble, Co-encadrant
M. Saïd Sadki
Professeur, Université Grenoble Alpes, CEA/INAC/SPrAM/STEP, Directeur de thèse

« La réalité, c'est ce qui ne disparait pas quand on arrête d'y croire »

Philip K. Dick

Remerciements

Je souhaite remercier en premier lieu mes encadrants Saïd Sadki et Pascal Gentile pour m'avoir donné l'occasion de réaliser cette thèse et m'avoir accompagné au jour le jour durant ces trois ans. L'opportunité de travailler au CEA dans un environnement aussi riche, ainsi que leurs précieux conseils et leur direction avisée ont été des éléments indispensables à la réussite de cette thèse et je les en remercie. La compétence en CVD ainsi que le savoir-faire technique de Pascal, allié à la connaissance des arcanes de l'électrochimie de Saïd et à sa vision éclairée de la science m'ont énormément apporté, et je leur en serais toujours reconnaissant.

Le travail effectué durant ces trois ans n'aurait pas été possible sans les collègues de mes deux laboratoires et ceux de la PTA, que cela soit pour m'aider dans les tâches administratives (qui sont légion au CEA !), pour répondre à mes questions et m'aider ou simplement pour discuter autour d'un café ou lors des pauses. Sans l'assistance la plus souvent bienveillante de Charly, Majoub, Christian, Éric, Carmelo, Joëlle, Yann, Frédéric et Emmanuel Hadji, la vie au laboratoire n'aurait pas été possible. Merci aussi à Dmitry, Peter, Pascale, Nicolas Pauc et Nicolas Mollard, Benjamin, Renaud, Patrice, Jean-Pierre, Jérôme Vincent, Martine, Christophe Lemonias, Irène, Denis, Emmanuel Picard pour de fructueuses discussions scientifiques (ou non).

Les amis du labo sont bien entendu à créditer dans ces remerciements, pour m'avoir supporté durant ces trois ans, pour avoir apporté bonne humeur et convivialité au labo, ou juste pour avoir été là quand ça n'allait pas fort durant la rédaction, je pense bien entendu à Louis et Olivier, ainsi qu'à Lucia, Christophe Pin, Christophe et Jennifer Lincheneau, Virginie, Mathilde, Manon, Florent, Maria Moula et Maria Mendez, Cyril, Mustapha, Dhruv, Anthony, Gauthier, Juliette (Team GAB' RPZ), Kevin, Alban, Maxime, Martina, Fanny, et j'en oublie sans doute !

Je veux bien entendu aussi remercier ma famille, mes parents, mon frère Hoël et Justine et tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé, et sans qui je n'aurais sans doute pas poussé mes recherches jusqu'à faire une thèse. Les inoubliables copains de PC, aussi, Marc, JB, Laura, Charlène, Éloise, Adrien, les Thupnonier, Amédée, Rémi et Sarah, Hanna, Bastien, Adrien Robin et Adrien Demongeot, Fanny et Quentin, Mélanie et Étienne, et aussi mes colocs Clément Bottois et Malo Tarpin, qui ont subi mes sautes d'humeur et ma tendance casanière au quotidien ! Et surtout Lise, qui a été là pendant tous mes moments difficiles, merci à toi !

Enfin, je voudrais remercier Fred, Jamy, Sabine et toute l'équipe de l'émission « C'est pas sorcier » sans laquelle je n'aurais sans doute pas développé un tel intérêt pour la science au point de faire une thèse de doctorat. Je suis la preuve vivante qu'un simple programme télévisé scientifique bien fait, à destination des jeunes, peut changer beaucoup de choses, et j'espère que des vocations scientifiques continueront à naître grâce à cela.

Table des matières

Introduction 1

Chapitre I - Les supercondensateurs : état de l'art et miniaturisation 4

I. Les supercondensateurs 6

I.A. Généralités 6
I.B. Type de supercondensateurs 11
I.C. Applications 25

II. Miniaturisation des supercondensateurs 30

II.A. Qu'est-ce qu'un micro-supercondensateur 30
II.B. Matériaux et méthodes d'élaboration abordés dans la littérature 32
II.C. Le silicium 37
II.D. Etat de l'art des supercondensateurs à base de silicium 41
II.E. Objectifs de la présente thèse 45

Chapitre II - Elaboration et caractérisation électrochimique des électrodes 53

I. Croissance par CVD de nanostructures de Silicium 55

I.A. Présentation de la CVD 55
I.B. Réacteur utilisé EasyWire : Hot Wall LP-CVD 58
I.C. Mécanismes de croissance 62
I.D. Paramètres de croissance 65
I.E. Cas des nano-arbres de silicium 78
I.F. Croissances types utilisées lors de la thèse 80

II. Caractérisations électrochimiques d'électrodes supercapacitives 82

II.A. Cellules électrochimiques 82
II.B. Grandeurs caractéristiques 85
II.C. Méthodes électrochimiques 87

Chapitre III - Optimisation des nanostructures 97

I. Résultats préliminaires et définition de l'étude 99

I.A. Point de départ de l'étude 99
I.B. Optimisation des nano-arbres : définition de l'étude 101

II. Dépôt d'or par déplacement galvanique 104

II.A. Principe 104
II.B. Caractérisation du dépôt sur silicium plan 105
II.C. Comparaison avec un dépôt physique 107
II.D. Evolution du dépôt en conditions de croissance 107

III. Optimisation des troncs 110

III.A. Morphologie des troncs obtenus 110
III.B. Caractérisations électrochimiques des troncs 116

IV. Optimisation des branches 127

IV.A. Dépôt d'or sur les troncs 127
IV.B. Croissance des branches : morphologie 131
IV.C. Caractérisation électrochimique des nano-arbres 134

V. Optimisation de la longueur des branches 137

V.A. Caractérisations morphologiques **137**
V.B. Performances électrochimiques 138

VI. Caractérisation complète de nano-arbres optimisés 140

VI.A. Caractérisations morphologiques 140
VI.B. Caractérisations électrochimiques en demi-cellules 141
VI.C. Caractérisations en dispositif 142

Chapitre IV - Fonctionnalisation des nanostructures 151

I. Généralités sur la fonctionnalisation et principe de l'étude 153

I.A. Méthodes de dépôt et intérêt pour les supercondensateurs 153
I.B. Résultats préexistants ou observés durant la thèse 154
I.C. Dépôt de couches minces par ALD 155

II. Caractérisation élémentaire et morphologique du dépôt 159

II.A. Caractérisation par spectrométrie photoélectronique X 159
II.B. Imagerie MEB 161
II.C. Imagerie MET et cartographies EDX 161

III. Performances électrochimiques d'électrodes de silicium fonctionnalisé par Al_2O_3 166

III.A. Résultats sur silicium plan 166
III.B. Nano-fils de silicium 172
III.C. Perspective d'utilisation sur des nano-arbres de silicium 185

Chapitre V - Micro-supercondensateurs « sur-puce » et intégration 190

I. Procédé de microfabrication 192

I.A. Principe général 192
I.B. Architecture et procédés retenus 194
I.C. Paramètres de l'étude et propriétés attendues 197
I.D. Substrat 199
I.E. Collecteurs de courant 199

II. Résultats préliminaires 204

II.A. Croissance sur substrat silicium oxydé avec l'architecture n°1 204
II.B. Croissance sur quartz, architecture n°2 207
II.C. Résultats sur TiN / Quartz 209
II.D. Croissance sur Titane 214

III. Fonctionnement en température 216

III.A. Description du montage expérimental 216
III.B. Mesures sur nano-arbres optimisés 217

IV. Etudes en dispositif avec référence interne 224

IV.A. Principe 224
IV.B. Résultats obtenus 224

V. Vers une intégration « tout solide » sur puce 228

V.A. Electrolyte solide 228
V.B. Perspectives 229

Conclusion 231

Liste des abréviations et symboles utilisés :

0D : objet de dimension zéro (particule, grain…)
1D : objet unidimensionnel (tube, fil…)
2D : objet bidimensionnel (film, feuillet…)
3D : objet tridimensionnel
ACN : acétonitrile
AFM : atomic force microscope – microscope à force atomique
ALD : atomic layer deposition
CDC : carbide derived carbon – carbone dérivé de carbure
C-MOS : complementary metal oxide semiconductor
CV : cyclic voltammetry - voltampérométrie cyclique
CVD : chemical vapor deposition – dépôt chimique en phase vapeur
d.d.p. : différence de potentiel
Dip-coat : dépôt par trempage
Drop-cast : dépôt sous forme de goutte
e-beam : electron beam – faisceau d'électrons
ECW : electrochemical window – fenêtre électrochimique
EDLC : electrochemical double layer capacitor – condensateur à double couche électrochimique
EMIM-TFSI : 1-éthyl-3-méthylimidazole bis(trifluorométhanesulfonylimide)
ESH : électrode standard à l'hydrogène
ESR : equivalent series resistance – résistance série équivalente
GCLP : galvanostatic cycling with potentiel limitation – cyclage galvanostatique limité en potentiel
HP-CVD : high pressure chemical vapor deposition – dépôt chimique en phase vapeur à haute pression
IHP : inner Helmholtz plane – plan de Helmholtz intérieur
LP-CVD : low pressure chemical vapor deposition – dépôt chimique en phase vapeur à basse pression
MACE : metal assisted chemical etching – gravure assistée par métal
MCF : mass flow controller – régulateur de débit massique
MEB : microscope électronique à balayage
MET : microscope électronique à transmission
OHP : outer Helmholtz plane – plan de Helmholtz extérieur
PANi : poly aniline
PC : propylène carbonate – carbonate de propylène
PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PTFE : polytétrafluoroéthylène
PVDF : poly-fluorure de vinylidène
RTIL : room temperature ionic liquid - liquide ionique à température ambiante
SC : supercondensateur
SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique
Si-NTrs : silicon nanotrees – nanoarbres de silicium
Si-NWs : silicon nanowires – nanofils de silicium
STM : scanning tunneling microscope – microscope à effet tunnel
T_{amb} : température ambiante
TMA : triméthylaluminium ($Al(CH_3)_3$)
TOF-SIMS : time of flight secondary ion mass spectrometry - spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

UV : Ultraviolet
VLS : vapor liquid solid – vapeur liquide solide
VSS : vapor solid solid – vapeur solide solide

Nomenclature et unités :

C : capacité
C' : partie réelle de la capacité
C" : partie imaginaire de la capacité
d : distance
e : épaisseur
E : énergie
P : puissance
P_{max} : puissance maximale, pour une efficacité énergétique de 50 %
U : potentiel
U_{max} : potentiel maximum
F : Farad
J : Joule
W : Watt
ϱ : masse volumique
φ : phase
Q (q) : charge
T : température
Hz : Hertz
S : Siemens
υ : vitesse de balayage
Z : impédance
° C : degré Celsius
° : degré
Ω : pulsation
(aq) : composé en solution aqueuse
(s) : composé en phase solide
(l) : composé en phase liquide
(g) : composé en phase gaz
Wh : Watt heure, correspondant à 3600 Joules
V : Volt
S : surface
ε_0 : permittivité diélectrique du vide
ε_r : permittivité relative
ΔU : différence de potentiel
sccm : standard cubic centimeter per minute – centimètre cube standard par minute
slpm : standard litre per minute – litre standard par minute
P_{tot} : pression totale
P(x) : pression partielle du composé X
E_a : énergie d'activation
Cte : constante
R : constante des gaz parfaits, R ≅ 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
k_b : constante de Boltzmann, k_b ≅ 1,380.10-23 $J.K^{-1}$
v : vitesse de réaction

Ω : Ohm

Torr : millimètre de mercure, 1 Torr ≅ 133 Pa

I : courant

t : temps

R_f : résistance de fuite

η^C : efficacité Coulombique, donnée en pourcents

η^E : efficacité énergétique, donnée en pourcents

$\underline{X}$: nombre complexe

j : nombre imaginaire, $j^2 = -1$

Z' : partie réelle de l'impédance

Z" : partie imaginaire de l'impédance

$\left|\underline{Z(\omega)}\right|$: module de l'impédance

Introduction

Depuis les premières étincelles générées en frottant un morceau d'ambre pendant l'antiquité, aux impressionnantes bobines Tesla, la « fée électricité » vantée par Raoul Dufy a toujours fasciné les hommes, par son étrangeté, sa puissance et les potentialités immenses de sa domestication. Pourtant, l'énergie électrique se distingue par sa fugacité, s'échappant « en un éclair » des mains de l'homme, qui voudrait la dompter et réguler son cours, comme on le ferait d'un fleuve tumultueux. Car l'électricité, pourtant aujourd'hui produite en quantités colossales dans des barrages, des centrales thermiques ou nucléaire, ou encore par des éoliennes et des panneaux solaires, est difficile à stocker, surtout en grande quantité, nécessitant une constante adéquation de la puissance consommée avec la puissance produite. Cette quasi-impossibilité de mettre en réserve de l'électricité pour l'utiliser plus tard rend difficile l'exploitation de sources d'énergie intermittentes, qui sont pourtant les sources d'énergies non-fossiles les plus abondantes de notre planète.

La question de l'accumulation de l'énergie électrique est pourtant née en même temps que l'électricité. Initialement confinés à des expériences de salon, ne nécessitant que peu d'énergie, des appareils de stockage d'électricité ont rapidement été élaborés puis améliorés par des chimistes, des physiciens et des physico-chimistes. La découverte de ces nouveaux moyens de conserver l'énergie électrique a permis une démocratisation de l'électricité pour des applications où l'alimentation électrique filaire était impossible, permettant d'alimenter des lampes électriques, le démarreur d'une voiture, le moteur d'un sous-marin, ou encore de nos jours des téléphones et des ordinateurs portables. Le moyen le plus employé actuellement pour accumuler de l'électricité est la batterie, notamment les batteries au plomb ou lithium-ion. Pourtant, les progrès obtenus dans le domaine des batteries depuis leur invention peinent à satisfaire les besoins en énergie des dispositifs nomades, qui n'ont cessé d'augmenter, par exemple avec le nombre de transistors sur une puce électronique, ou la généralisation des voitures hybrides et électriques performantes. Cette limitation est à l'origine d'un immense élan de recherche depuis le premier choc pétrolier, visant à trouver des nouveaux moyens de stocker l'électricité.

Dans ce contexte, les supercondensateurs constituent les dispositifs de stockage électrochimique réversibles d'électricité les plus prometteurs à l'heure actuelle. Ces composants assurent des densités d'énergie et de puissance intermédiaires entre les condensateurs diélectriques et les batteries, ainsi que d'excellentes durées de vie, pouvant potentiellement révolutionner l'usage de l'énergie électrique pour des applications mobiles. D'invention récente, les supercondensateurs font l'objet d'un intense effort de recherche depuis une quinzaine d'année, permettant l'espérer des améliorations substantielles dans un futur proche. En particulier, la miniaturisation des supercondensateurs, associée à leur grande durée de vie, laissent entrevoir des applications novatrices, par exemple pour alimenter en énergie des micro-dispositifs électroniques. De plus, les performances des supercondensateurs les rendent complémentaires des batteries conventionnelles, et pourraient permettre d'accroitre la durée de vie et les densités de puissance de ces dernières.

Suite aux travaux pionniers de Mlle. Fleur Thissandier, il a été prouvé que les nanostructures de silicium obtenues par synthèse montante présentaient des propriétés électrochimiques autorisant leur emploi comme électrodes de supercondensateurs en milieu organique ou liquide ionique. L'utilisation d'une croissance par dépôt en phase vapeur, allié à un catalyseur métallique permet en effet de synthétiser des nano-fils de silicium, et dans certaines conditions, des nano-arbres présentant une structure ramifiée et une importante surface spécifique. Ces nanostructures, dont la morphologie et la conductivité peuvent être facilement modifiées par dopage et adaptations des conditions de croissance, possèdent un comportement supercapacitif quasi-idéal sur une large plage de tension en électrolyte liquide ionique ou organique, une extraordinaire stabilité au vieillissement par charge/décharge, ainsi que des valeurs de densités d'énergie et de puissances intéressantes. De plus, l'emploi de nanostructures de silicium, élaborées directement « sur-puce », permet d'augurer d'une utilisation facilité de ces électrodes au sein d'un micro-supercondensateur, compatible avec l'industrie du silicium, créant ainsi des micro-sources d'énergie intégrées à des circuits micro-électroniques, pour un coût raisonnable.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans une perspective d'amélioration des performances de ces électrodes supercapacitives, ainsi que dans une optique d'intégration en micro-supercondensateurs, et s'articule autour de trois axes principaux :

- L'amélioration et l'optimisation des nanostructures de silicium. En effet les travaux réalisés préalablement à la thèse sur les nano-arbres de silicium laissaient espérer de grandes possibilités d'améliorations, les potentialités apportées par la synthèse montante étant extrêmement vastes.
- La fonctionnalisation de ces nanostructures, afin d'apporter des performances accrues, par exemple avec l'adjonction d'un matériau pseudo-capacitif ou passivant à la surface des nanostructures.
- L'obtention de dispositifs micro-supercondensateurs employant ces nanostructures, potentiellement optimisées pour cette utilisation, générant ainsi le premier véritable micro-supercondensateur utilisant des électrodes de silicium nanostructuré.

La collection de ces résultats se place de surcroît dans le cadre de deux projets, le projet ISICAP (In situ nanostructured Si-based superCAPacitors) de l'Agence Nationale de la Recherche et le projet NEST (Nanowires for Energy STorage) de l'union européenne, tous deux s'étant déroulés de début 2012 à mi 2016. Ces projets ont entrainé l'envoi d'échantillons d'électrodes de silicium nanostructuré aux partenaires, permettant de fructueuses collaborations nationales et internationales autour des problématiques de la thèse.

Afin d'exposer clairement les problématiques en jeu au cours de la thèse, un **premier chapitre** abordera en détail les mécanismes de stockage d'énergie présents au sein des supercondensateurs, ainsi que leurs avantages et inconvénients face aux batteries et condensateurs diélectriques. Les matériaux employés, ainsi que certaines applications actuelles de ces composants seront décrits, l'accent étant mis sur leur utilisation en tant que micro-dispositifs de stockage d'électricité. Cette description sera complétée d'un inventaire exhaustif des résultats de la littérature concernant les micro-supercondensateur, permettant ensuite de remettre en perspective les propriétés des supercondensateurs utilisant des électrodes de silicium nanostructuré, dont les méthodes de synthèse seront discutées. La comparaison critique des performances électrochimiques selon les matériaux employés mettra ainsi en perspective les résultats de la thèse avec les éléments existants dans la littérature.

Les voies de synthèse et de caractérisation des électrodes à nanostructures de silicium seront décrites dans le **second chapitre**. Dans une première partie, le dépôt chimique en phase vapeur utilisé pour générer des nano-fils et nano-arbres de silicium sera exposé, permettant d'aborder les divers moyens permettant d'influer sur les morphologies et propriétés des nanostructures obtenues. Cet exposé permettra de rendre compte de l'excellent contrôle apporté par cette technique de dépôt, comparée aux autres moyens de générer des nanostructures. Dans un second temps, le principe de la caractérisation électrochimique d'électrodes de supercondensateurs en demi-cellules ou en dispositif sera envisagé de façon approfondie, afin d'expliquer clairement les méthodes employées dans toute la suite de la thèse.

Le discours s'attachera ensuite à décrire les résultats de la thèse de façon logique, suivant les trois axes décrits ci-dessus. Le **troisième chapitre** étudie l'optimisation des nanostructures de silicium réalisée via une étude systématique de plusieurs paramètres influant sur la morphologie des nano-fils et nano-arbres obtenus, à savoir les quantités de catalyseurs employées pour la croissance des « troncs » et « branches » des nano-arbres, ainsi que les longueurs de ces derniers. Cette analyse s'appuie sur les caractérisations en microscopie électronique des électrodes, ainsi que sur l'évaluation de leurs performances électrochimique. Le dépôt du catalyseur est de plus réalisé par une méthode de déplacement galvanique, employée ici pour la première fois pour des applications supercondensateurs, celle-ci étant optimisée afin d'assurer la maximisation des performances des électrodes. Enfin, le rôle de l'oxyde natif présent en surface des nanostructures sur la stabilité électrochimique des supercondensateurs est estimé.

La fonctionnalisation des nanostructures est l'objet du **quatrième chapitre**, qui, après avoir détaillé les travaux déjà réalisés au cours du projet européen NEST, observe l'utilisation d'une fine couche d'alumine, déposée de façon extrêmement conforme sur les nanostructure, en remplacement de l'oxyde natif. Le dépôt a été caractérisé par microscopie électronique en transmission, et par spectroscopie de photoélectron X, sur des électrodes de silicium plan et de nano-fils de silicium. Enfin, l'influence de cette couche mince de matériau isolant sur la fenêtre de tensions utilisable par les supercondensateurs, ainsi que sur la stabilité des électrodes est évaluée.

Le **cinquième et dernier chapitre** détaille les progrès menés vers une intégration des nanostructures de silicium pour des micro-supercondensateurs. Les matériaux et procédés de micro-fabrication retenus sont discutés puis le cheminement permettant l'obtention de dispositifs fonctionnels est décrit, ces résultats étant finalisés par une étude des performances électrochimiques de ces micro-supercondensateurs. La tenue en température des supercondensateurs employant des nanostructures optimisées est ensuite étudiée, ainsi que l'intégration « tout solide » employant un électrolyte solide. Enfin, une étude en dispositif utilisant une référence interne permettra de dégager d'importantes perspectives quant aux études futures de supercondensateurs symétriques employant des nanostructures de silicium synthétisées par synthèse montante.

Chapitre I

Les supercondensateurs : état de l'art et miniaturisation

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique qui font actuellement l'objet d'un considérable effort de recherche. De performances intermédiaires entre les accumulateurs électrochimiques et les condensateurs diélectriques, ces composants possèdent des mécanismes de stockage spécifiques qui seront décrit dans ce chapitre. Les principaux matériaux utilisés pour leur mise en œuvre, et les très nombreuses applications et perspectives d'utilisation seront ensuite abordés d'un point de vue critique. Dans une seconde partie, l'intégration des supercondensateurs sous forme de micro-dispositif sera étudiée, exposant les principales grandeurs caractérisant les micro-supercondensateurs, ainsi que leur architecture potentielle. Une revue détaillée de l'état de l'art, aux résultats harmonisés selon une même nomenclature sera ensuite décrite. Enfin, l'intérêt du silicium et les travaux existants concernant l'utilisation de ce matériau pour des applications supercondensateurs seront exposés.

I. Les supercondensateurs 6

I.A. Généralités 6

I.A.1. Le stockage de l'énergie électrique 6

I.A.2. Comparaison des performances 7

I.A.3. Recherches actuelles 9

I.B. Type de supercondensateurs 11

I.B.1. Condensateur à double couche électrochimique (EDLC) 11

I.B.2. Pseudo-capacité 15

I.B.3. Supercondensateur hybride 16

I.B.4. Matériaux d'électrodes usuels 17

I.B.5. Electrolytes 21

I.C. Applications 25

I.C.1. Avantages et inconvénients des supercondensateurs 25

I.C.2. Applications commerciales 26

I.C.3. Perspectives d'applications 27

I.C.4. Microsystèmes de stockage d'énergie 28

II. Miniaturisation des supercondensateurs 30

II.A. Qu'est-ce qu'un micro-supercondensateur 30

II.A.1. Grandeurs à considérer 30

II.A.2. Architecture des micro-supercondensateurs 30

II.B. Matériaux et méthodes d'élaboration abordés dans la littérature 32

II.B.1. Les dispositifs à architecture 2D 32

II.B.2. Les dispositifs à architecture 3D 35

II.C. Le silicium 37

II.C.1. Intérêt pour les micro-supercondensateurs 37

II.C.2. Nanostructuration du silicium 38

II.C.3. Applications des nanostructures 41

II.D. Etat de l'art des supercondensateurs à base de silicium 41

II.D.1. Nanostructures par synthèse descendante 41

II.D.2. Nanostructures par synthèse montante 43

II.E. Objectifs de la présente thèse 45

I. Les supercondensateurs

I.A. Généralités

I.A.1. Le stockage de l'énergie électrique

Le stockage de l'énergie électrique a toujours constitué une problématique centrale depuis la découverte de l'électricité. Le premier véritable moyen de stocker cette énergie fut découvert inopinément au XVIIIème siècle, lorsqu'Ewald von Kleist constata qu'une simple bouteille en verre enveloppée d'une feuille métallique, contenant de l'eau et une feuille d'étain chiffonnée, permettait d'emmagasiner suffisamment d'électricité pour procurer une vigoureuse secousse à quiconque touchait les contacts de ce que l'Histoire appellera par la suite Bouteille de Leyde (voir **Figure I.A-1 a)**). Initialement confiné à des expériences surprenantes, par exemple procurer des chocs électriques lors de foires, ce composant préfigure les condensateurs modernes, utilisés dans tout appareil électrique.

Ces condensateurs, aussi appelés condensateurs diélectriques, sont constitués d'armatures conductrices, entre lesquelles est placé un diélectrique (un matériau isolant). Lorsqu'on applique une tension électrique entre les deux armatures, des charges électriques opposées sont stockées sur les armatures en vis-à-vis, séparées par le diélectrique, permettant d'emmagasiner électrostatiquement une quantité modérée d'électricité. On peut ainsi charger rapidement un condensateur en appliquant une tension au dipôle, puis le décharger dans un circuit électrique, auquel le condensateur va délivrer l'énergie emmagasinée. Le stockage des charges étant limité par l'accumulation des porteurs de charge à la surface d'un conducteur électronique et la tension maximale au-delà de laquelle un arc électrique est produit entre les armatures, l'énergie stockée par un condensateur diélectrique rapportée à sa masse ou à son volume (appelées respectivement densités massique et volumique d'énergie) est faible, en général inférieure à 100 $mWh.kg^{-1}$. Cependant, la charge et la décharge du condensateur peuvent intervenir extrêmement rapidement, celles-ci étant seulement limitées par la résistivité du circuit électrique, ainsi, les densités massique et volumique *de puissance* d'un condensateur surpassent souvent celles de tout autre système de stockage d'électricité.

a) b) c)

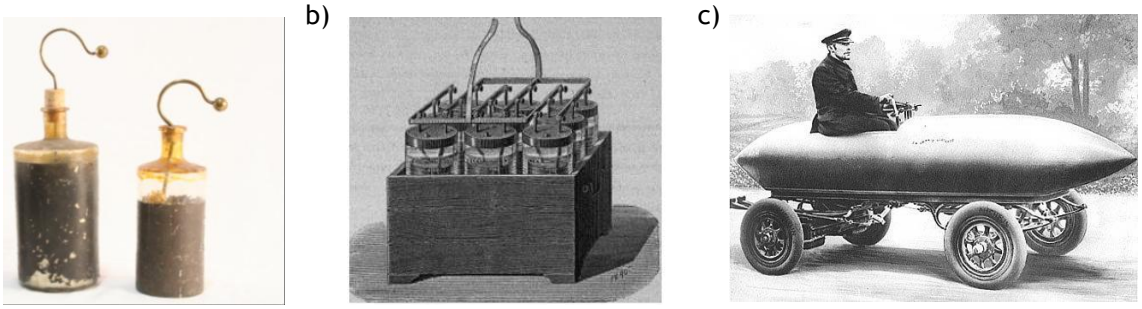


Figure I.A-1 a) Bouteilles de Leyde, fond du Lycée Carnot, Dijon, **b)** Batterie d'accumulateurs au plomb, tels que décrits par Planté dans ses *Recherches sur l'électricité* [1], **c)** « La Jamais Contente », Domaine Public.

Depuis la découverte de la pile par Volta au début du XIXème siècle, les ingénieurs et scientifiques savaient que les réactions électrochimiques permettent de produire des quantités importantes d'électricité, plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles accumulées dans un condensateur diélectrique de même taille. Il fallut attendre le milieu du XIXème siècle pour voir apparaitre grâce à Gaston Planté les premiers générateurs électrochimiques secondaires (ou « accumulateurs électrochimiques »), ancêtres des actuelles batteries au plomb[1] dont un exemple est présenté **Figure I.A-1 b)**. Ces accumulateurs permettent, contrairement à une simple générateur électrique primaire (une « pile électrique »), la décharge et la recharge au moyen de réactions électrochimiques réversibles et possédaient déjà en 1900 des caractéristiques suffisantes pour propulser une voiture électrique à 100 km/h, « la jamais contente », avec une autonomie d'une centaine de kilomètres (voir **Figure I.A-1 c)**) ! De nombreuses améliorations

permettent aujourd'hui aux accumulateurs électrochimiques de fournir l'énergie électrique à nos téléphones portables, à nos ordinateurs, voire bientôt à nos voitures.

Contrairement aux condensateurs diélectriques, les accumulateurs stockent les charges électriques par réactions électrochimiques entre les électrodes et des ions contenus dans un électrolyte. Par exemple, un accumulateur au plomb est constitué d'une électrode négative en plomb solide, et d'une électrode positive en oxyde de plomb plongé dans une solution aqueuse d'acide sulfurique concentré. Lorsque l'on décharge la batterie, on transforme le plomb solide et l'oxyde de plomb en sulfate de plomb $PbSO_4$ respectivement à l'électrode négative et à l'électrode positive, selon les réactions suivantes[2] :

$$Pb_{(s)} + HSO_4^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows PbSO_{4(s)} + 2e^- + H_3O^+{}_{(aq)} \quad \textbf{(I.A-1)}$$

$$PbO_{2(s)} + HSO_4^-{}_{(aq)} + 2e^- + 3H_3O^+{}_{(aq)} \rightleftarrows PbSO_{4(s)} + 5H_2O_{(l)} \quad \textbf{(I.A-2)}$$

Lorsqu'on recharge la batterie, les réactions inverses se produisent, ce qui permet de stocker réversiblement une quantité d'électricité environ équivalente à celle de la charge, dans la batterie. La charge électrique est alors « stockée » de façon volumique dans les espèces chimiques crées, par exemple ici le plomb solide et l'oxyde de plomb, ce qui permet d'accumuler une grande quantité d'électricité dans un volume réduit, d'où des densités d'énergie très largement supérieures à celles apportées par un condensateur diélectrique. Cependant, les processus électrochimiques étant limités par la cinétique des réactions électrochimiques et par le transport de matière (par exemple, la conduction et la diffusion des ions dans l'électrolyte), les vitesses de charge et de décharge permises sans dégradation des propriétés électrochimiques sont généralement faibles, induisant des densités de puissance peu élevées.

Une dernière catégorie de système de stockage réversible de l'énergie réside dans le domaine des supercondensateurs. Ces dispositifs, découverts au cours des années 50,[3] puis rapidement industrialisés par la société NEC dès les années 70, constituent un compromis entre une densité d'énergie légèrement inférieure à celle des batteries, et une densité de puissance importante, plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des batteries, ainsi qu'exposé **Figure I.A-2**. Les premiers exemples de supercondensateurs découverts étaient constitués de deux électrodes en matériaux carbonés plongeant dans un électrolyte aqueux. Lorsqu'on applique une différence de potentiel raisonnable (dans des limites évitant l'électrolyse de l'électrolyte), une électro-adsorption d'ions intervient à l'interface électrode/électrolyte, au sein d'une double couche électrochimique rappelant un condensateur diélectrique. Si le matériau d'électrode est poreux, cette électro-adsorption permet d'accumuler électrostatiquement une charge très importante dans un volume restreint, d'où une densité d'énergie supérieure à celle des condensateurs. De plus, le stockage des charges n'intervenant que de façon électrostatique, limité seulement par le mouvement des ions dans l'électrolyte, la charge et décharge du dispositif est bien plus rapide que dans le cas d'une batterie, d'où une densité de puissance accrue. Ce principe général, correspondant à un condensateur à double couche électrochimique (abrévié EDLC de l'anglais) peut être complété par des réactions redox réversibles et rapides à l'interface électrode/électrolyte, dans le cas d'un « pseudo »-supercondensateur. Les principes généraux des EDLC et des pseudo-supercondensateurs seront décrits plus en détail par la suite.

I.A.2. Comparaison des performances

Les performances des différents systèmes de stockages d'énergie peuvent facilement être comparées grâce à un diagramme de Ragone[1], présentant en échelle log-log la densité d'énergie obtenue pour une puissance constante demandée au dispositif. Un tel diagramme permet d'observer, la limite maximale de la puissance disponible, les points optimums de fonctionnement, présentant des densités d'énergie et de puissance maximales, ainsi que le temps pendant lequel une puissance définie peut être fournie par un certain dispositif de stockage d'énergie. Un diagramme présentant les dispositifs usuels de stockage d'énergie est représenté **Figure I.A-2**.

[1] Du nom de David V. Ragone (prononcé ru-go-ni), l'un des premiers chercheurs à faire l'usage d'un tel diagramme afin de comparer les performances de batteries pour des véhicules électriques, dans un ouvrage paru en 1968.

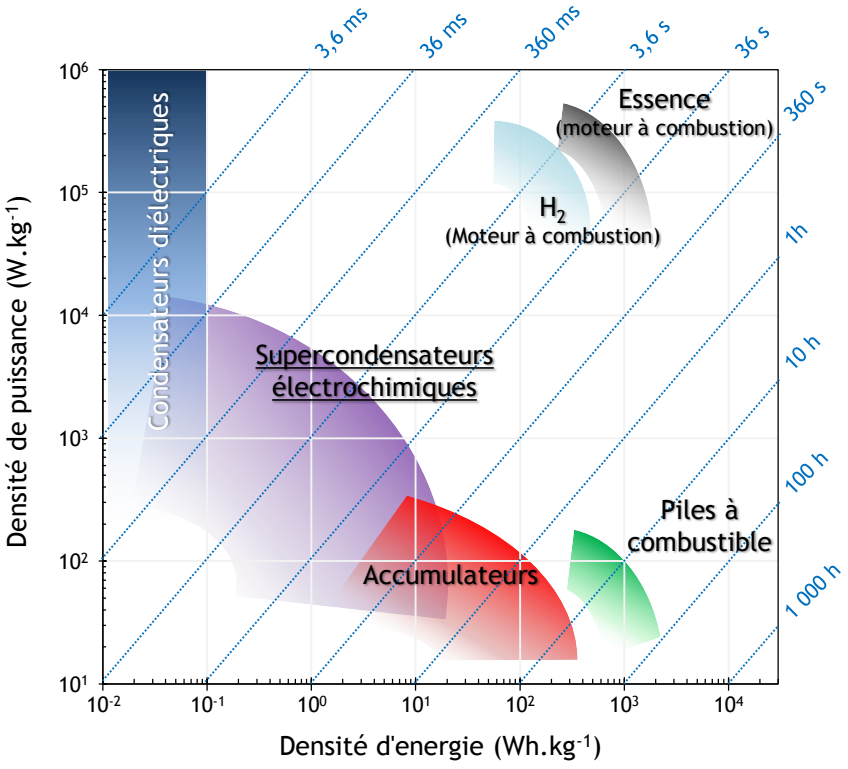


Figure I.A-2 Diagramme de Ragone présentant les densités massiques d'énergie et de puissance de différents systèmes de stockage d'énergie. Adapté par l'auteur à partir de [4] et [5]

En général limité aux domaines du stockage réversible de l'énergie, (les batteries et les condensateurs), il est possible à titre de comparaison de reporter d'autres systèmes de stockage d'énergie, non réversibles. Ainsi, la densité de puissance et d'énergie apportée par une certaine masse d'essence ou de dihydrogène brûlés par un moteur à combustion, ou consommée dans une pile à combustible peut être reportée sur ce diagramme. Bien que, contrairement à un accumulateur où à un condensateur, la « matière active » soit irrémédiablement consommée, il apparait que ces combustibles permettent de stocker, pour une masse réduite, des quantités d'énergie très importantes, restituables avec une forte densité de puissance. Cette vision illustre par exemple le défi que représente la mise au point d'une voiture électrique, où une batterie, certes rechargeable, devra remplacer un réservoir d'essence, dont les densités de puissance et d'énergie sont plusieurs ordres de grandeurs plus importants.

L'amélioration des systèmes de stockage de l'énergie vise ainsi à augmenter à la fois la densité d'énergie, correspondant, si l'on poursuit sur l'exemple de la voiture électrique, à l'autonomie de la voiture, mais aussi la densité de puissance, qui permet une charge ou une décharge rapide, dans le cas des accélérations de la voiture ou de son « plein » en électricité par exemple, expliquant le fort engouement autour des supercondensateurs.

Il est important de noter que les densités massiques ne sont pas toujours les unités les plus pertinentes à considérer. En effet, si le poids du dispositif de stockage d'énergie est crucial pour des applications dans le transport, et doit être minimisé, certaines applications vont plutôt être limitées par le volume du dispositif (par exemple pour un téléphone portable), voire par la surface occupée par le système (pour un composant électronique par exemple). Les densités d'énergie et de puissance pertinentes selon l'application envisagée doivent donc être comparées sur le diagramme de Ragone.[6]

D'autres paramètres doivent par ailleurs être considérés lorsqu'on entreprend de comparer des systèmes de stockage d'énergie et sont parfois plus importants que les seules densités d'énergie et de puissance.[7] En effet, des paramètres tels la durée de vie, l'efficacité énergétique ou coulombique, les

temps de charge/décharge, le nombre de cycles de charge/décharge avant dégradation, l'autodécharge, le prix, la plage de température de fonctionnement et les conditions de sécurité entrent nécessairement en compte dans l'utilisation finale des dispositifs.

Le **Tableau I.A-1** reprend les caractéristiques de trois exemples de dispositifs commerciaux :

	Condensateur électrolytique[a]	**Supercondensateur[b]**	**Batterie Li-ion[c]**
Tension de fonctionnement (V)	6,3-100 V	2,7 V	3,6 V
Densité massique d'énergie (Wh.kg^{-1})	0,034 Wh.kg^{-1}	5,6 Wh.kg^{-1}	215 Wh.kg^{-1}
Densité massique de puissance (W.kg^{-1})	>10 000 W.kg^{-1}	6 300 W.kg^{-1}	200-500 W.kg^{-1}
Densité volumique d'énergie (Wh.L^{-1})	0,065 W.L^{-1}	6,5 W.L^{-1}	575 W.L^{-1}
Densité volumique de puissance (W.L^{-1})	>10 000 W.L^{-1}	7 300 W.L^{-1}	500-1300 W.L^{-1}
Temps typique de charge/décharge	~20 ms	~5 s	~0,5-3 h
Nombre de cycles max	> 10^7	10^6	500
Efficacité énergétique	~100 %	70 – >98 % selon puissances[d]	50 - >90 % selon puissances[e]
Temps caractéristique d'autodécharge	< 5 min[f]	> 400 h[f]	1 % / an
Températures de fonctionnement (°C)	-55 – + 85 °C	-40 - + 65 °C	+0 – 45 °C
Coût / Wh	~7 € / Wh	~15 € / Wh	~0,6 € / Wh
Coût / W	~0,02 €/ W	~0,014 €/ W	~0,025-0,075 € / W
Risques	Explosion si polarités inversées ou température excédent les limites opérationnelles	Dégradation de l'électrolyte organique à haute température ou sous forte densité de puissance	Explosion/incendie du Li si court-circuit ou exposition à des charges/températures trop élevées

[a] Valeurs extraites du datasheet de condensateurs électrolytiques Vishay BCcomponents, toutes les valeurs exceptée la tension de fonctionnement sont extrapolées des caractéristiques du condensateur MAL203658689E3. [b] extrait pour un condensateur Nesscap ESHSR-3000C0-002R7A5T de 3000 F [c] données extraites pour un accumulateur Li-ion Panasonic NCR18650 [d] d'après les tests réalisés sur des supercondensateurs comparables [7] [e] d'après [8] [f] extrapolés en supposant une décharge du condensateur chargé sous le courants de fuite indiqués dans les datasheets

Tableau I.A-1 : Comparaison des propriétés de trois dispositifs commerciaux typiques de stockage réversible d'électricité. Les couleurs mettent en évidence les avantages et désavantages relatifs de chacune des applications : en vert, avantage clair, en rouge désavantage clair, en jaune, performances mitigées.

Ces performances, relativement représentatives de l'état de l'art des systèmes de stockage d'électricité, influencent naturellement leur utilisation dans des applications commerciales. Par exemple, si un condensateur diélectrique fonctionnera parfaitement pour filtrer un signal électrique, sa faible densité d'énergie exclut de l'utiliser comme source d'énergie pour un véhicule. A l'inverse, un téléphone portable nécessitera une longue autonomie, apportée seulement par les batteries d'accumulateurs Li-ion, alors que ces dernières seraient très certainement inadéquates pour une application nécessitant de générer de fortes tensions et puissances, comme un flash d'appareil photographique par exemple.

I.A.3. Recherches actuelles

Le domaine du stockage de l'énergie fait l'objet d'un vigoureux effort de recherche tant académique qu'industrielle, visant à l'amélioration des performances des trois grandes catégories précitées. Un indice de l'intensification de cet effort de recherche est décelable lorsqu'on observe le nombre de publications scientifiques traitant des domaines des supercondensateurs, des batteries ou des condensateurs diélectriques. Les bases de donnée Scopus et Web of Science, regroupant un large panel de journaux scientifiques permettent d'observer les tendances des publications depuis les deux dernières décennies, ainsi qu'exposé en **Figure I.A-3**.

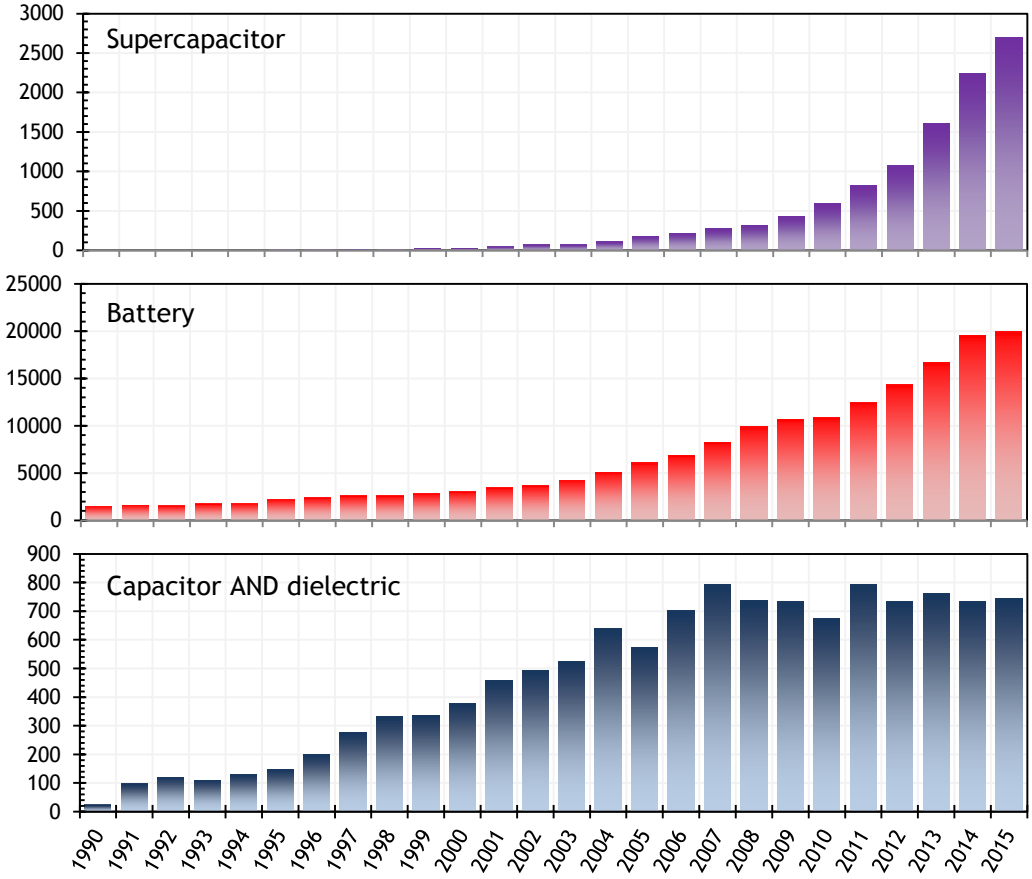


Figure I.A-3 Nombre de documents répertoriés dans la base de données Scopus de l'éditeur Elsevier, par année, selon les mots clés « Supercapacitor » et « Battery » et occurrences des mots clés « Capacitor AND dielectric » selon Web of Science de l'éditeur Thomson Reuters. Résultats relativement similaires entre les deux bases de données pour les 2 premiers mots clés, mais points aberrants selon Scopus pour les deux mots clés « capacitor » et « dielectric ».

Il apparait de cette étude que le volume de publication dans ces domaines tend à s'intensifier, cependant, plusieurs tendances existent selon les dispositifs considérés. Si le domaine des batteries présente indubitablement la quantité la plus importante de communications scientifiques du domaine du stockage de l'énergie, de l'ordre de 20 000 papiers pour la seule année 2015 (!), on note que ce volume était déjà de 2 000 publications en 1990. Cette proportion trouve son explication dans le fait que les accumulateurs électrochimiques étaient utilisés très largement dès le début du XXème siècle, et présentent un marché considérable allant des batteries au plomb utilisées dans les véhicules aux accumulateurs Ni-Cd puis Li-ion qui se sont imposés dans les applications mobiles depuis 1990. Un certain nombre d'innovations ont de plus été apportées durant ces 25 dernières années, avec l'arrivée à maturité des technologies Li-ion, et de nombreuses études visant à repousser les limites de ces dernières, *via* l'amélioration des matériaux d'électrodes par la nanostructuration par exemple.

Les condensateurs diélectriques constituent un domaine générant relativement moins de publications, avec un volume stable depuis le milieu des années 2000. En effet, la principale source d'augmentation du volume publié provient de l'essor des micro-condensateurs diélectriques utilisés dans le domaine de la micro-électronique, alors que les applications macroscopiques font l'objet d'assez peu d'études académiques.

Enfin, cette estimation qualitative permet de constater l'essor exponentiel des études dans le domaine des supercondensateurs, avec une multiplication par mille du nombre des études répondant à ce mot clé dans les bases de données de 1990 à 2015. Avec plus de 2500 papiers publiés chaque année dans le domaine, les supercondensateurs sont devenus l'un des sujets les plus étudiés dans le monde académique. Alors que des applications commerciales existaient depuis les années 70, il a pourtant fallu attendre les

travaux pionniers de Brian E. Conway[9] pour voir émerger un large champ d'études académiques dans le domaine. Depuis ces travaux, énormément d'équipes de recherche ont travaillé à l'amélioration des supercondensateurs, ouvrant de nouvelles voies par l'étude de nouveaux matériaux et formulation d'électrodes ou d'électrolytes ou par la miniaturisation des dispositifs.

I.B. Type de supercondensateurs

Ainsi que précisé précédemment, un supercondensateur est constitué de deux électrodes plongeant dans un électrolyte. Chaque électrode peut être étudiée séparément, dans l'électrolyte, afin d'en analyser précisément le fonctionnement, qui peut faire intervenir uniquement des processus non-faradiques (n'impliquant pas de transfert d'électrons) dans le cas d'une électrode supercondensatrice à double couche électrochimique, ou mettre à profit des réactions faradiques réversibles dans le cas d'une électrode pseudo-capacitive, dont les particularités seront mises en exergues dans les paragraphes suivants.

Lorsque qu'un supercondensateur est assemblé, les deux électrodes peuvent être de même nature ou non, on parle alors respectivement de supercondensateur symétrique ou asymétrique. Ce dernier cas permet par exemple d'utiliser des électrodes fonctionnant dans des domaines complémentaires, améliorant le comportement du dispositif final. Il est de plus envisageable de combiner une électrode supercapacitive avec une électrode d'accumulateur électrochimique, formant ainsi un système hybride de stockage de l'énergie.

I.B.1. Condensateur à double couche électrochimique (EDLC)

L'ensemble des principes régissant le fonctionnement des supercondensateurs trouve son origine à l'interphase entre une électrode et l'électrolyte. Dans le cas des condensateurs à double couche électrochimique, sauf réactions parasites, aucun transfert de charge net n'intervient entre l'électrode et l'électrolyte, on parle alors d'électrode polarisable idéale ou d'électrode « bloquante ».[10]–[13]

Lorsque cette électrode conductrice est plongée dans un électrolyte, et est soumise à un potentiel électrique, on voit apparaitre une double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte[2]. En effet, l'électrode, du fait du potentiel imposé φ^e, possède une charge q^e qui attire les ions de charge opposée présent dans l'électrolyte, générant une charge q^s opposée à celles de l'électrode dans la solution au voisinage de l'interface, l'électroneutralité du système imposant $q^e = -q^s$. Dans une première approximation, théorisée par Helmholtz, les ions de charge opposée à celle de la surface s'accumulent à la surface lors de la polarisation de l'électrode, formant une « couche de Helmholtz ». Cette région de l'espace présentant ainsi deux « couches » de charges opposées, on peut représenter l'interface électrode/électrolyte par un comportement analogue à celui d'un condensateur diélectrique. Dans ce modèle présenté **Figure I.B-4 a),** le potentiel varie linéairement entre la surface au potentiel φ^e et le centre de charge électrique des ions, où plan de Helmholtz, à la distance d, donnant par analogie avec les condensateurs diélectrique une capacité C exprimée selon l'équation :

$$C = \frac{\varepsilon_0 . \varepsilon_r . S}{d} \qquad \textbf{(I.B-3)}$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, ε_r la permittivité de la couche de Helmholtz, qu'on assimile souvent à celle de l'électrolyte, S la surface de l'électrode et d la distance entre les centres électriques des charges opposées. Malgré l'extrême simplification que représente ce modèle, on verra par la suite que cette équation permet d'exprimer nombre d'enjeux d'améliorations dans le domaine des supercondensateurs.

[2] Dans une expérience réelle, deux électrodes sont nécessaires pour appliquer une différence de potentiel dans un électrolyte, impliquant l'existence de deux interfaces électrode/électrolyte. Par souci de simplification, la discussion s'intéressera à une seule interface, les phénomènes se déroulant à l'autre seront ignorés.

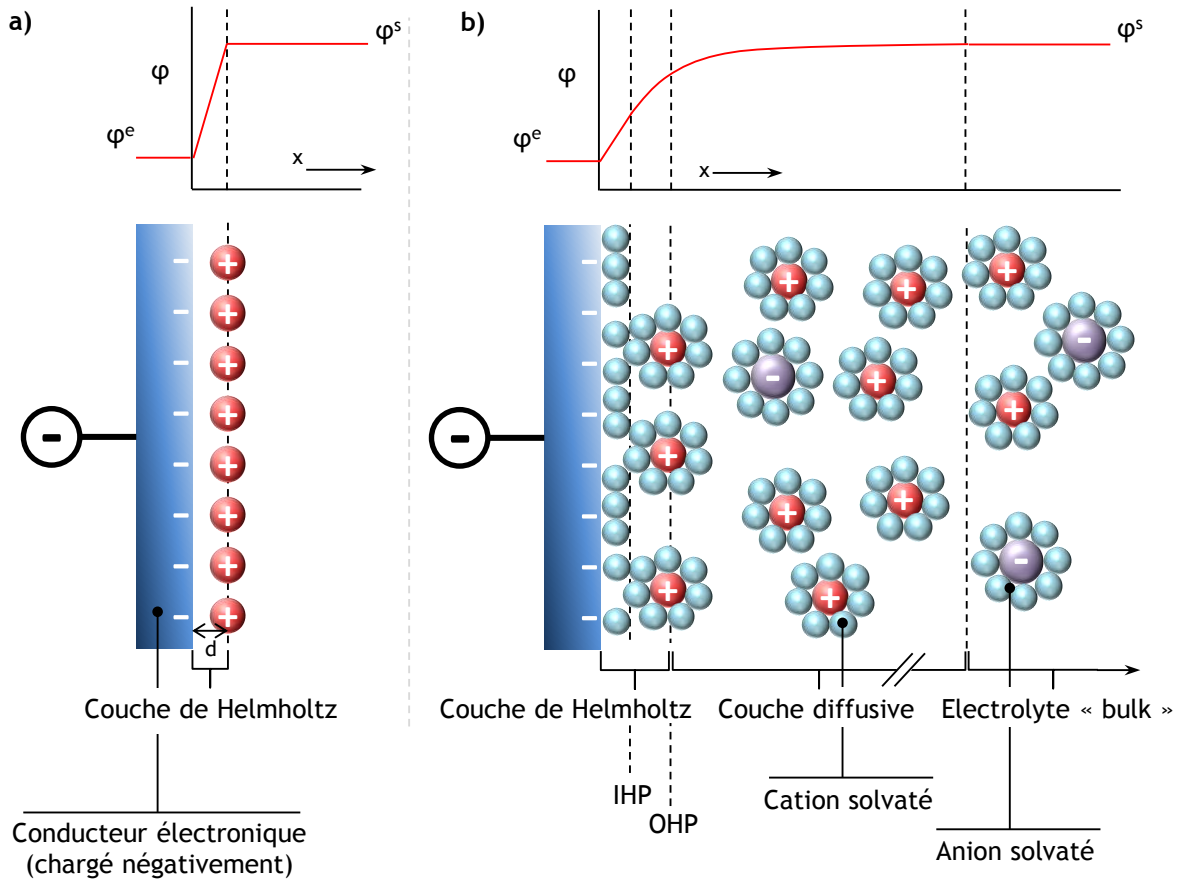


Figure I.B-4 Structures et profils de potentiel correspondant **a)** au modèle simplifié de double couche de Helmholtz, **b)** à un modèle plus précis issus des travaux de Gouy, Stern et Chapman prenant en compte la solvatation, la diffusion et l'adsorption spécifique des ions.

Afin de raffiner ce modèle, la double couche peut être décrite par le modèle proposé par Gouy et Chapman, puis amélioré par Stern et Grahame permettant de tenir compte de la solvatation, de la diffusion et de l'adsorption des ions, phénomènes intervenant nécessairement lorsqu'on considère un système réel. En effet, les ions et molécules composant l'électrolyte sont soumis à l'agitation thermique, entrainant la diffusion des ions sur une certaine distance depuis la surface, suivant une distribution de Maxwell-Boltzmann.[14] De même, la géométrie des ions et des molécules de solvant, ainsi que leur adsorption spécifique ou non à la surface va modifier la structure de la double couche. Les ions et les molécules de solvant vont ainsi former une structure du côté solution de l'interface présentant plusieurs couches, présentées sur la **Figure I.B-4 b)** :

- Une couche proche de l'électrode, comprenant des ions et des molécules de solvant spécifiquement adsorbés à la surface, comprise entre la surface et le Plan de Helmholtz Intérieur (IHP).
- Une couche présentant des ions solvatés pouvant approcher la surface au plus près au niveau du Plan de Helmholtz Extérieur (OHP)
- Une couche diffusive où les ions solvatés de charge opposée à celle de la surface sont attirés par des interactions électrostatiques à longue distance, et distribués spatialement par l'agitation thermique de l'électrolyte.
- Enfin, très éloignée de la surface, la charge de surface est intégralement écrantée par les couches citées ci-dessus, l'électrolyte n'est pas modifié comparé à sa situation en l'absence d'électrode chargée

On peut simplifier le modèle en considérant les deux premières couches réunies au sein d'une couche de Helmholtz. Dans ce cas, le potentiel varie de façon relativement linéaire de la surface au plan de Helmholtz extérieur, puis de façon exponentielle décroissante jusqu'à atteindre le potentiel de la solution φ^s. Il est possible d'estimer la capacité totale de l'électrode C à partir de la composante apportée par la couche de Helmholtz C_H et celle apportée par la couche diffusive C_d, selon l'équation :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \qquad \textbf{(I.B-4)}$$

En fonction de la concentration des ions dans l'électrolyte, l'épaisseur de la couche diffusive peut varier, et est en général inférieure à une dizaine de nanomètres pour des concentrations supérieures à 10^{-2} mol.L^{-1}, souvent approximée par la longueur de Debye de l'électrolyte. [11], [15] Pour des surfaces planes, selon les matériaux étudiés, la capacité par unités de surface apportée par la double couche électrochimique se situe dans une gamme allant de 1 à 50 µF.cm^{-2}. [10], [15] Cependant, un matériau étant rarement parfaitement plan à l'échelle du nanomètre, et pouvant présenter des porosités susceptibles de modifier l'allure de potentiel à l'interface, voire de contraindre la désolvatation des ions, [16],[17] la valeur de la capacité de double couche par unité de surface peut varier pour un même matériau selon la rugosité ou la porosité de celui-ci. On notera par ailleurs que la détermination *ab initio* de la capacité surfacique d'un matériau en contact avec un électrolyte reste extrêmement complexe, du fait de la difficulté d'évaluer les valeurs des constantes diélectriques effectives ε_r à l'interface, ou de l'épaisseur de la double couche électrochimique.[15]

Une conséquence du fonctionnement capacitif de la double couche électrochimique est que la charge accumulée dans l'électrode ΔQ est directement proportionnelle à la différence de potentiel (d.d.p.) appliquée φ^e - φ^s, suivant l'équation :

$$\Delta Q = C.(\varphi^e - \varphi^s) \qquad \textbf{(I.B-5)}$$

Si l'on combine deux électrodes identiques, décrites par les modèles précédents, dans un électrolyte, on obtient alors un supercondensateur dont le fonctionnement peut être résumé sur la **Figure I.B-5** et décrit comme suit :

- A l'état déchargé, les deux électrodes étant en circuit ouvert, on observe la présence des charges de surface des électrodes, compensées par des contre ions dans l'électrolyte. Cette charge de surface apparait spontanément et dépend du couple électrode/électrolyte. Les deux électrodes se comportant identiquement, la différence de potentiel entre les deux électrodes est nulle.

- Lorsqu'on applique une différence de potentiel ΔU entre les deux électrodes, les cations et anions vont migrer dans des directions opposées. Les deux doubles couches électrochimiques vont se comporter comme deux condensateurs en série, de capacité C_1 et C_2, on peut donc écrire la capacité totale du dispositif comme :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \qquad \textbf{(I.B-6)}$$

  La charge du condensateur suit donc, en combinant les équations (I.B-5) et (I.B-6) l'équation :

$$\Delta Q = C_{tot}.\Delta U \qquad \textbf{(I.B-7)}$$

- Lors de la décharge du supercondensateur, les porteurs de charges ioniques et électriques vont suivre les chemins inverses à la charge, un courant récupérable est généré.

Il est possible de représenter le schéma électrique idéal du condensateur ainsi formé par deux condensateurs de capacités C_1 et C_2 connectés en série, correspondant aux deux électrodes du dispositif. Les électrodes présentant nécessairement des résistances aux différentes interfaces, contacts électriques, ou

dans l'électrolyte… le circuit présente une résistance circuit équivalente (ou ESR), qui permet de rendre compte de ces diverses résistances, cette résistance étant placée en série des condensateurs. De même, des courants de fuites peuvent exister aux différentes interfaces, prises en compte par l'ajout de résistances de fuites en parallèle des condensateurs R_{f1} et R_{f2}.

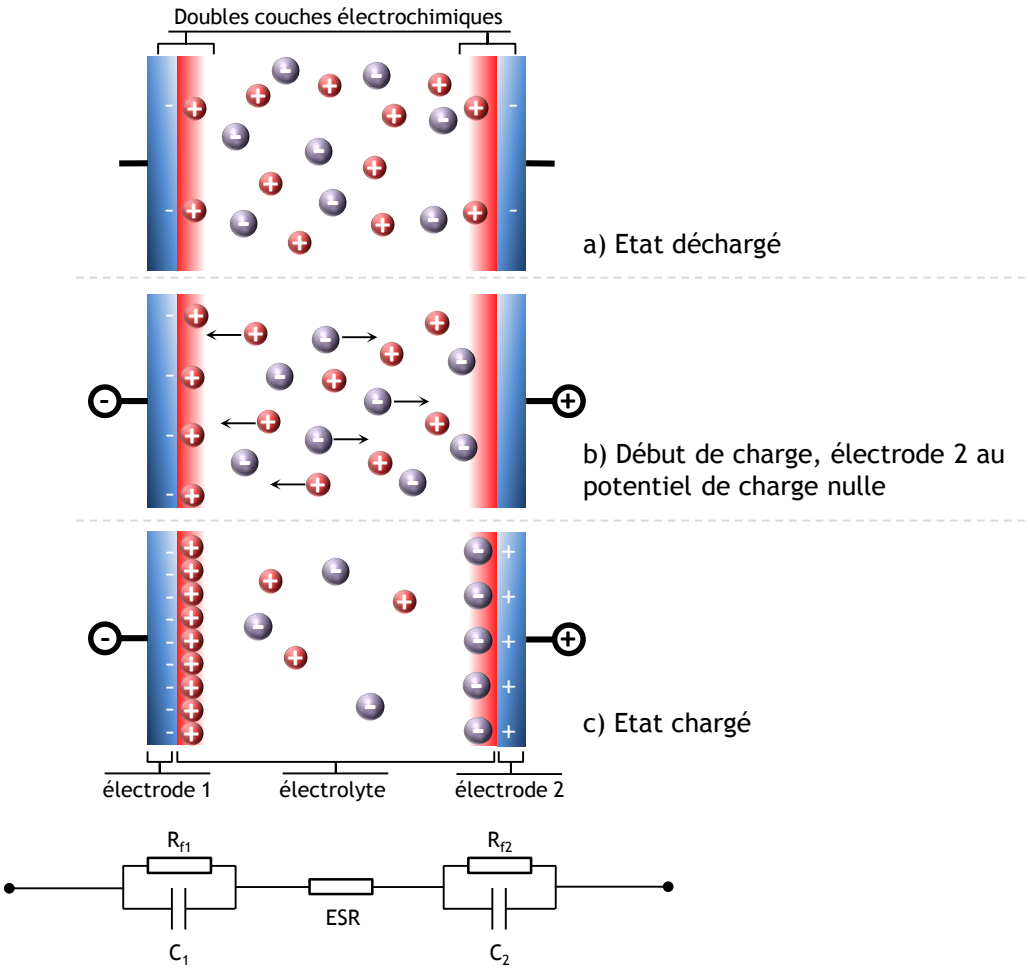


Figure I.B-5 Représentation schématique de la charge d'un condensateur à double couche électrochimique symétrique et circuit équivalent correspondant. La double couche est ici simplifiée sous la forme d'une couche de Helmholtz. Adapté de [11], [12]

Remarque : Dans le cas d'un condensateur constitué de deux électrodes de mêmes capacités C, la capacité totale du condensateur C_{tot} est la moitié de la capacité d'une électrode unique, d'après l'équation ***(I.B-7)****.*

Une conséquence du comportement capacitif des électrodes est que l'énergie accumulée par le supercondensateur suit l'expression :

$$E = \frac{1}{2} C_{tot} . \Delta U_{max}{}^2 \qquad \textbf{(I.B-8)}$$

où ΔU_{max} est la différence de potentiel maximale qu'il est possible d'imposer entre les deux électrodes. De plus, si le circuit équivalent détaillé **Figure I.B-5** est valide (ce qui sera explicité dans le chapitre II, partie II.B.1), la puissance maximale qu'est capable de fournir le dispositif avec un rendement énergétique de 50 % est donnée par l'équation :

$$P_{max} = \frac{\Delta U_{max}{}^2}{4. ESR} \qquad \textbf{(I.B-9)}$$

Le stockage de charges à l'interface électrode/électrolyte au sein d'une double couche électrochimique, par sa simplicité, constitue l'un des moyens les plus simples de stocker réversiblement de

l'énergie électrique. Par ailleurs, si aucune dégradation n'intervient entre l'électrolyte, les électrodes et les autres éléments du supercondensateur (collecteurs de courant, emballage…), il est possible de réaliser un nombre illimité de charges/décharge, sans que la profondeur de décharge influe sur la durée de vie du dispositif, contrairement à certaines batteries. Pour une gamme de potentiels raisonnable, un supercondensateur peut ainsi aisément réaliser plusieurs millions de cycles de charges/décharges. Enfin, la charge/décharge intervenant seulement via des mouvements d'ions dans un liquide sur de faibles distances (quelques nm), celles-ci peuvent être effectuées très rapidement, générant de fortes puissances.

I.B.2. Pseudo-capacité

Le terme de pseudo-capacité, introduit par B. E. Conway,[18] est utilisé pour décrire des matériaux d'électrodes présentant un comportement similaire à une électrode capacitive, mais où une partie de la charge est accumulée grâce à des mécanismes de transfert d'électrons (Faradiques) plutôt que par la seule accumulation de charge électrostatique rencontrée dans les supercondensateurs à double couche électrochimique.

Plusieurs types de matériaux permettent en effet de mettre à profit des réactions redox réversibles, intervenant en surface, qui permettent, en plus des charges accumulées électrostatiquement, de stocker une forte quantité d'énergie via ces mécanismes faradiques, excédant ainsi les densités d'énergie des supercondensateurs à double couche. Les matériaux pseudo-capacitifs rencontrés les plus couramment sont les oxydes et nitrures de métaux (RuO_2, MnO_2, VN, TiN…), et les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PANi, PEDOT…). Par exemple, l'oxyde de ruthénium, très étudié dans la littérature du fait de sa grand capacité, peut mettre en jeu des degrés d'oxydation + II à +IV en contact avec un électrolyte à conduction protonique, tel un acide de Bronsted.[12] Lorsqu'une différence de potentiel est imposée à l'interface électrolyte/RuO_2, l'oxyde de ruthénium va subir des réactions redox successives pour passer d'un degré d'oxydation à l'autre, permettant d'accumuler électrochimiquement une charge électrique dans l'oxyde à proximité de la surface. Dans le cas du ruthénium, la charge stockée dépend linéairement de la d.d.p. imposée, un voltampérogramme d'une électrode de RuO_2 ne permettra pas de distinguer de pics redox caractéristiques d'une réaction faradique.

Ce stockage électrochimique permettant d'accumuler une densité plus importante de charges que par le seul mécanisme de double couche électrochimique, les valeurs de densités d'énergies des matériaux pseudo-capacitifs sont généralement supérieures à celles des matériaux d'EDLCs. Cependant, les processus faradiques mis en jeu présentent des cinétiques plus lentes que la formation d'une double couche électrochimique, réduisant la densité de puissance des dispositifs. De plus, ces processus faisant intervenir des transferts de charges, des réactions parasites peuvent intervenir, réduisant le nombre de cycles de charge/décharge que le dispositif peut subir sans dégradations.

Les matériaux pseudo-capacitifs utilisant des mécanismes faradiques, à l'instar des accumulateurs classique, la distinction est souvent ténue entre matériau véritablement « pseudo-supercapacitif » et matériau d'accumulateur électrochimique.[19] Une récente proposition indique que la dénomination de matériau « pseudo-capacitif » devrait impliquer une dépendance strictement linéaire de la charge en fonction de la d.d.p., permettant de calculer une capacité en Farads, selon l'équation **(I.B-7)**. La **Figure I.B-6** présente les voltampérogrammes de matériaux présentant un comportement « Faradique » (**Figure I.B-6 a)**) comparé un matériau pseudo-capacitif, MnO_2 (**Figure I.B-6 b)**). En effet, si l'équation **(I.B-7)** est valide, la réponse d'un matériau pseudo-capacitif doit présenter une forme rectangulaire (le courant étant la dérivée temporelle de la charge)[3]. En outre, certains matériaux peuvent présenter une pseudo-capacité « extrinsèque »,[20] avec un comportement de type « batterie » sous forme massive, mais un comportement pseudo-capacitif lorsqu'utilisé sous forme de couches minces par exemple, tel qu'explicité par la **Figure I.B-7**.

[3] Lorsque deux électrodes sont combinées pour réaliser un supercondensateur, il est possible que la réponse mesurée entre les deux pôles du dispositif présente une forme rectangulaire alors qu'une électrode possède un comportement de type « batterie ». On pourra discerner la nature pseudo-capacitive ou non des électrodes par des études électrochimiques en demi-cellule, cf. Chapitre II partie II.A.1.

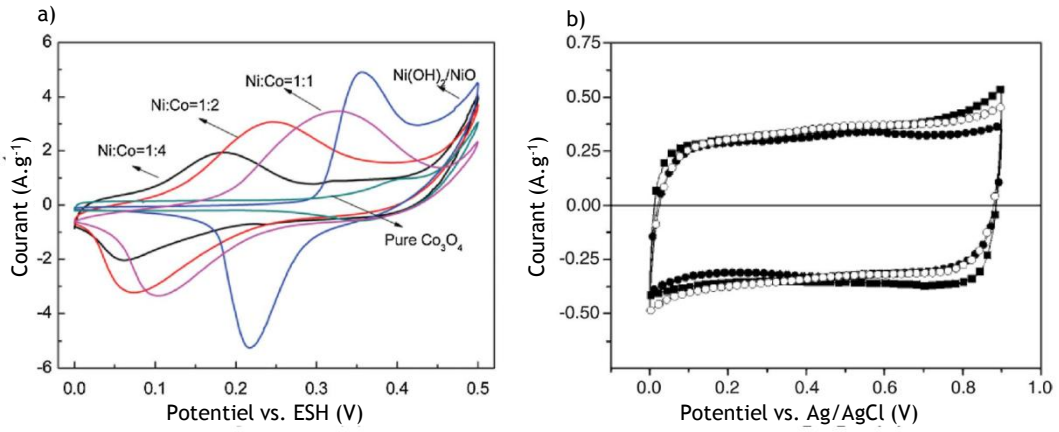


Figure I.B-6 Voltampérogrammes d'électrodes constituées de différents oxydes et hydroxydes : **a)** $Ni(OH)_2$ et différents oxydes de nickel dopés au cobalt, présentant un comportement purement Faradique **b)** MnO_2, présentant un voltampérogramme rectangulaire caractéristique d'un oxyde pseudo-capacitif. Extrait de [19]

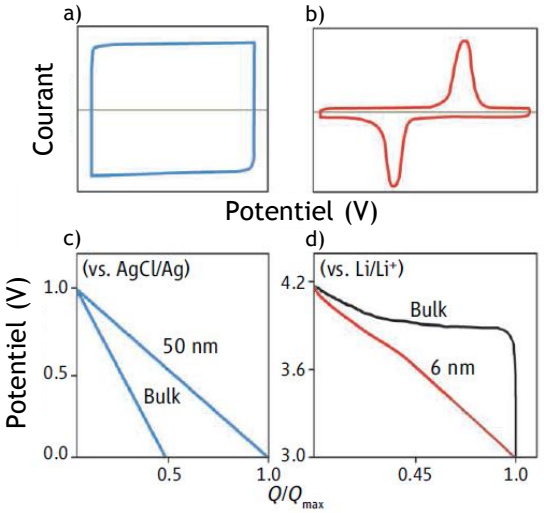


Figure I.B-7 Exemples de réponses électrochimiques d'électrodes pseudo-capacitives et d'électrodes de batteries. **a)** et **b)** voltampérogrammes obtenus pour des électrodes respectivement de type pseudo-capacitives et de type batterie. **c)** et **d)** : illustrations de matériaux pseudo-capacitifs « intrinsèques » et « extrinsèques » : la relation entre la charge et le potentiel est linéaire quelle que soit l'épaisseur du matériau pour une électrode pseudocapacitive « intrinsèque », alors qu'elle ne l'est que pour de faibles épaisseurs pour une électrode pseudocapacitive « extrinsèque ». Courbes extraites de [20]

I.B.3. Supercondensateur hybride

La combinaison d'une électrode à double couche électrochimique avec une électrode pseudo-capacitive, fonctionnant en synergie, peut être une solution intéressante pour obtenir des performances intermédiaires entre un supercondensateur à double couche et un pseudo-condensateur. En effet, il est possible d'utiliser la grande stabilité en potentiel et au cyclage de l'électrode à double couche, tout en augmentant les valeurs de capacité du dispositif à l'aide de l'électrode pseudo-capacitive.[15] De la même manière, l'électrode à double couche électrochimique peut être combinée avec une électrode d'accumulateur électrochimique, livrant des performances intermédiaires entre la batterie et le supercondensateur. Ces dispositifs supercondensateurs hybrides sont activement étudiés par la communauté, donnant des « capabatteries » à fortes densités d'énergie et de puissance.[5], [21]–[23]

I.B.4. Matériaux d'électrodes usuels

Un très grand nombre de matériaux d'électrodes ont été développés au cours des trente dernières années. Les paragraphes suivants aborderont quelques-uns des matériaux les plus étudiés dans la littérature. L'exhaustivité étant difficile à atteindre, de par le nombre élevé de travaux existants, le lecteur intéressé est encouragé à consulter les nombreux articles de revues citées pour chaque catégorie de matériaux, permettant une description plus détaillé du large panel d'électrodes supercapacitives existantes. [4], [8], [11], [24]–[29]

I.B.4.i. Electrodes de supercondensateurs à double couche électrochimique

Ainsi qu'explicité dans le paragraphe **I.B.1**, un matériau supercapacitif à double couche doit présenter :

- Une forte surface développée, permettant d'augmenter largement le terme de surface dans l'équation **(I.B-3)**. Cette surface développée doit être utilisable pour la formation d'une double couche électrochimique dans l'électrolyte, ainsi, une trop forte micro-porosité (< 2 nm) peut n'être pas utilisée par les ions, ou bien au contraire favoriser leur désolvatation, augmentant la capacité du matériau par unités de surface développée. [16], [30], [31]

- Une conductivité électronique importante, permettant un chemin de conduction peu résistif entre les collecteurs de courant et la surface d'interface électrode/électrolyte. Cette conductivité va notamment déterminer la puissance que le dispositif pourra fournir, d'après l'équation **(I.B-8)**.

- Une très faible réactivité vis-à-vis de l'électrolyte sur une large plage de potentiels électrochimiques, permettant ainsi d'augmenter les valeurs de l'énergie et de la puissance du dispositif, dépendant du carré de la plage de potentiel appliquée ΔU_{max}, d'après les équations **(I.B-8)** et **(I.B-9)**.

Remarque : Certains critères ainsi énoncés peuvent entrer en contradiction. En effet, un matériau présentant une très grande surface développée sera plus réactif, moins conducteur, et généralement très peu dense, entrainant une faible valeur de capacité par unité de volume du matériau. Le choix d'un matériau d'électrode supercapacitive constitue ainsi un compromis entre plusieurs paramètres évoluant différemment.[7]

Les dérivés carbonés constituent les matériaux de condensateurs à double couche électrochimique les plus étudiés, au point d'être souvent considérés comme les uniques matériaux d'électrodes d'EDLCs. L'ensemble des variétés allotropiques du carbone a été employé dans la littérature, livrant un nombre considérable d'études. De nouvelles variétés de matériaux carbonés ont successivement été découvertes depuis les 40 dernières années, permettant une amélioration considérable des propriétés de ces électrodes, notamment un quasi doublement de la capacité des charbons actifs au cours des 10 dernières années.[25] Parmi les matériaux employés dans la littérature, le charbon actif, les xérogels de carbone, les nanotubes de carbone, le carbone mesoporeux, le graphène, les carbones dérivés de carbure ou les nano-oignons de carbone sont couramment étudiés par de nombreuses équipes. Plusieurs facteurs expliquent l'ubiquité du carbone dans ce domaine : [11], [24], [25], [32]

- Son abondance naturelle.

- La faible densité des variétés allotropiques du carbone

- La diversité de ses allotropes et l'excellent contrôle de la structure du matériau final obtenu. Par exemple, la distribution poreuse d'un matériau carboné dépend souvent du traitement physico-chimique de carbonisation utilisé et peut être optimisée.

- Sa relativement bonne conductivité électronique (de 0,5 à 10 $S.cm^{-1}$ pour un charbon actif, jusqu'à 1000 $S.cm^{-1}$ pour des fibres de carbone)[12]

- La facilité de sa fabrication et de sa mise en œuvre selon l'allotrope étudié, par exemple sous forme d'une dispersion aqueuse, mélangée à un liant et à une charge conductrice.
- Son inertie chimique au contact d'électrolytes usuels.

Par exemple, le charbon actif peut être obtenu par activation à haute température, à partir d'un précurseur carboné, pouvant être un déchet organique ou un sous-produit industriel[4]. Le charbon actif obtenu est en général une poudre, présente une très grande surface spécifique pouvant aller jusqu'à 2000 à 3000 $m^2.g^{-1}$, et un large volume poreux de l'ordre du $cm^3.g^{-1}$. Selon l'électrolyte utilisé, la capacité par unité de surface spécifique présentée par le matériau est de l'ordre de 5 à 20 $\mu F.cm^{-2}$, donnant une capacité par unité de masse de charbon actif de l'ordre de 100 à 200 $F.g^{-1}$. Ce matériau étant assez poreux donc peu dense, les valeurs de capacités volumiques sont plus modérées, de l'ordre de 50 à 100 $F.cm^{-3}$. [15]

La réalisation d'électrodes à base de charbon actif nécessite de mélanger ce matériau sous forme de poudre, avec un liant organique (en général du poly-fluorure de vinylidène, PVDF) et une charge conductrice afin d'améliorer la conductivité de l'électrode obtenue (en général du noir de carbone, pouvant participer à la capacité de l'électrode), sur des collecteurs de courant métalliques. La simplicité de la mise en œuvre de ce matériau, son coût raisonnable ainsi que ses bonnes performances supercapacitives en ont fait le premier matériau d'électrodes supercapacitives utilisé, décrit déjà dans un brevet de 1957. [3] Les applications commerciales contemporaines fonctionnent par ailleurs le plus souvent grâce à des électrodes constituées de charbon actif, par son prix difficilement concurrencé par les autres variétés de matériaux carbonés.[12]

Un autre exemple de matériau carboné étudié dans la littérature est le carbone dérivé de carbures (abrévié CDC). [31], [33], [34] Les CDCs sont synthétisés par élimination du ou des hétéroatomes présents dans le carbure (en général le titane ou le silicium), par chloration à haute température, permettant d'obtenir un matériau autosupporté, bon conducteur, et présentant une micro-porosité (diamètre des pores inférieur à 2 nm) extrêmement bien définie selon la température du traitement. Ces matériaux permettent ainsi d'étudier précisément l'influence de la porosité sur les propriétés supercapacitives du matériau en contact avec un électrolyte donné, permettant notamment d'observer des effets de criblage ou de désolvatation d'ions au sein de la porosité.[17], [31], [35] Par exemple, lorsque le diamètre moyen de la porosité est insuffisant pour autoriser l'entrée d'un ion solvaté dans la porosité, il a été démontré que cet ion pouvait perdre une partie de sa sphère de solvatation pour pénétrer dans la porosité, entrainant des effets intéressants sur la capacité de double couche ainsi produite.[35] Ce matériau représente enfin un certain intérêt pour la fabrication de micro-dispositifs, car le dépôt de carbures céramiques peut être effectué par des procédés de salle blanche et est compatible avec des étapes de micro-fabrication. Ce dernier point sera abordé plus en détail dans la partie II.B.

Enfin, outre les carbones poreux, des nanomatériaux récemment découverts tels les nano-tubes de carbone, les nano-oignons ou le graphène peuvent présenter d'importantes surfaces développées facilement accessibles à l'électrolyte, permettant d'excellentes propriétés supercapacitives. En particulier, le graphène, découvert au cours des années 2000[36] fait l'objet de vigoureux efforts de recherche dans le domaine des supercondensateurs. Constitué d'un unique feuillet d'atomes de carbones sp^2 arrangés en nid d'abeille, sa surface spécifique théorique est de 2500 $m^2.g^{-1}$, avec une conductivité électronique exceptionnelle, une bonne stabilité chimique, et une grande flexibilité.[37], [38] La synthèse du graphène peut intervenir directement sur le substrat, permettant un excellent contrôle de l'interface collecteur de courant / matériau d'électrode, cependant les feuillets de graphène tendent à s'empiler les uns sur les autres, réduisant drastiquement la surface développée réellement accessible à l'électrolyte, lorsque l'épaisseur de graphène est importante. Les supercondensateurs basés sur le graphène présentent donc en général de d'excellentes densités de puissance[39] et de bonnes valeurs de capacités par gramme de

[4] La littérature regorge d'exemple de charbons actifs « verts » produits à partir d'éléments aussi disparates que des cheveux humains[198], des filtres de cigarettes usagés[199] voire des déjections bovines.[200]

graphène, mais qui doivent être pondérées par la quantité relativement restreinte de matériau actif qu'il est possible de déposer sur une électrode sans dégrader les propriétés du matériau.[25], [40]

La **Figure I.B-8** présente certains des matériaux carbonés les plus étudiés dans la littérature sur les supercondensateurs, ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs.

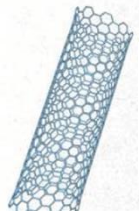
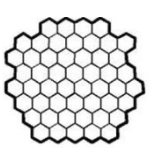
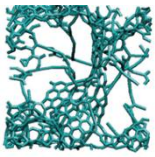
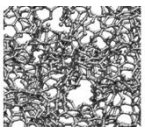
Matériau	Nano-oignons de carbone	Nanotubes de carbone	Graphène	Charbon actif	Carbone dérivé de carbures	Carbone nanostructuré par « template »
Dimensionnalité	0D	1D	2D	3D	3D	3D
Conductivité	Élevée	Élevée	Élevée	Faible	Modérée	Faible
Capacité Volumétrique	Faible	Faible	Modérée	Élevée	Élevée	Faible
Prix	Élevé	Élevé	Modéré	Faible	Modéré	Élevé
Structure						

Figure I.B-8 Différentes variétés de matériaux carbonés étudiés dans la littérature et leurs propriétés pour des applications supercondensateurs à double couche électrochimique. Adapté par l'auteur de [25].

I.B.4.ii. Electrodes de matériaux pseudosupercapacitifs

Contrairement aux matériaux de condensateurs à double couche électrochimique, quasi-exclusivement constitués de carbone, les matériaux pseudo-capacitifs présentent un large spectre de composés organiques ou inorganiques. Ces matériaux présentent des processus redox de surface rapides et réversibles pouvant être le dopage/dédopage d'un polymère conducteur électronique intrinsèque, l'adsorption spécifique d'ions de l'électrolyte ou encore l'oxydation-réduction réversible d'un oxyde de métal de transition. Ces mécanismes permettent de stocker une charge importante en complément de celle accumulée dans la double couche électrochimique. L'avantage principal des matériaux pseudo-capacitif est de permettre des capacités plus importantes que celles rencontrées dans les EDLCs. Cependant, ces processus faradiques entrainent une réduction du nombre de cycles de charge/décharge qu'il est possible d'effectuer sans dégradation des performances du dispositif, comparé aux supercondensateurs à double couche électrochimique.[4] Le **Tableau I.B-2** présente les caractéristiques générales de quelques exemples de matériaux pseudo-capacitifs, comparés au charbon actif.

L'un des exemples emblématiques des matériaux pseudo-capacitif est l'oxyde de ruthénium. RuO_2, sous forme de films mince, est un matériau bon conducteur, possédant trois degrés d'oxydation distincts sur une plage de 1,2 V. Lorsqu'un potentiel est appliqué en présence d'un électrolyte contenant des protons, un transfert d'électrons rapide et réversible intervient en surface, avec la modification du degré d'oxydation du ruthénium, compensé par l'électro-adsorption de protons en surface. Ce processus peut être résumé par l'équation suivante :

$$RuO_2 + \delta H^+ + \delta e^- \leftrightarrow RuO_{2-\delta}(OH)_\delta \qquad \textbf{(I.B-10)}$$

où $0 \leq \delta \leq 2$. Malgré la nature Faradique du phénomène, la modification de δ pendant l'insertion/désinsertion des protons est continue sur une plage de 1,2 V, livrant un comportement capacitif (réponse voltampérométrique rectangulaire), d'où l'appellation de matériau « pseudocapacitif ». Ce matériau permet d'obtenir de très fortes valeurs de capacités gravimétriques, souvent supérieures à 700

$F.g^{-1}$,[5] mais la fenêtre de potentiels de 1 V ainsi que le coût et la toxicité du ruthénium empêchent son utilisation à grande échelle. [41]

Une alternative à RuO_2 est d'utiliser des oxydes métaux de transition, potentiellement moins onéreux et toxiques que l'oxyde de ruthénium, tels MnO_2, Fe_3O_4, NiO, TiO_2, Co_3O_4, SnO_2... Une abondante littérature détaille l'utilisation d'oxydes pseudo-capacitifs, [27], [41] dont les caractéristiques peuvent être comparables voire supérieures à celles de RuO_2, avec des valeurs de capacités gravimétriques allant de 300 à 1200 $F.g^{-1}$. Des nitrures métalliques (VN, TiN, CrN, MnN…)[42]–[44] ainsi que des oxydes ternaires de métaux de transitions ($CoMnO_4$, $NiCo_2O_4$, $MnMoO_4$…)[27], [45] ont par ailleurs fait l'objet d'un grand nombre d'étude, livrant des résultats extrêmement intéressants, dont la diversité et l'absence de protocoles de comparaison standardisés rendent cependant la comparaison ardue.

Enfin, une dernière classe de matériaux pseudocapacitifs est constituée des polymères conducteurs électroniques intrinsèques. Ces polymères peuvent être dopés électrochimiquement au contact d'un électrolyte, permettant d'obtenir des matériaux bons conducteurs (10 à 100 $S.cm^{-1}$), possédant une large fenêtre électrochimique, étant de plus modifiables à façon par stratégie de synthèse, peu onéreux et peu dangereux pour l'environnement. Lorsqu'on dope un polymère conducteur électronique intrinsèque, des charges sont transférées à la chaine polymère (un excès d'électrons dans le cas d'un dopage de type n, un défaut dans le cas du type p). Des ions vont alors s'insérer dans le volume de la matrice polymère afin d'assurer l'électroneutralité du matériau. Cette méthode permet ainsi de stocker des charges électriques dans la masse de polymère, pouvant aller théoriquement jusqu'à un électron pour trois unités monomères, ce qui correspond à une charge de l'ordre de 500 $C.g^{-1}$. Bien qu'étant un processus faradique, la charge/décharge n'entraine aucune altération structurale du matériau, le processus est très réversible, et constitue ainsi un mécanisme pseudo-capacitif. Cependant, la stabilité au cyclage des polymères conducteurs reste largement inférieure à celle des matériaux d'EDLCs. Les principaux polymères étudiés dans la littérature sont les poly(pyrroles) (PPy), les poly(anilines) (PANi) et les poly(thiophènes) tels le PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)). [12], [27], [46]

Famille de matériau	Charbon actif	RuO_2	MnO_2	PANi
Mécanisme capacitif/pseudocapacitif	Double couche électrochimique	Ru^{II} <-> Ru^{IV} / adsorption de H^+	Mn^{III} <-> Mn^{IV} / adsorption de cations	Dopage / dédopage
Électrolyte	Aqueux – organique – liquide ionique	Aqueux	Aqueux	Organique – liquide ionique
Fenêtre électrochimique	1-3,5 V	~1 V	~1 V	1-2 V
Conductivité	Modérée	Élevée (10^4 $S.cm^{-1}$)	Faible (10^{-7} – 10^{-3} $S.cm^{-1}$)	Élevée (10-100 $S.cm^{-1}$ à l'état dopé)
Capacités gravimétriques	100-200 $F.g^{-1}$	300-1000 $F.g^{-1}$ (théorique : 1450 $F.g^{-1}$)	200-1000 $F.g^{-1}$ (théorique : 1233 $F.g^{-1}$)	300-800 $F.g^{-1}$
Stabilité au cyclage	Très élevée (>1 000 000 cycles)	Modérée	Modérée	Faible
Toxicité	Faible	Élevée	Modérée	Faible
Prix	Faible	Élevé	Faible	Faible

Tableau I.B-2 : Comparaison de différents exemples de matériaux capacitifs et pseudo-capacitifs couramment étudiés dans le domaine des supercondensateurs. D'après [27], [38], [41]

Remarque : excepté les polymères conducteurs électronique intrinsèques, les matériaux pseudo-capacitifs présentent en général de faibles valeurs de conductivité électrique, et un stockage de charge uniquement dans une zone proche de l'interface électrode/électrolyte. Un support conducteur nanostructuré peut être mis à profit afin d'augmenter la conductivité de l'électrode ainsi que sa surface développée. Des électrodes « composites » ont ainsi été conçues par dépôt d'un matériau pseudo-capacitif sur un support micro ou nanostructuré en métal ou en carbone, permettant ainsi d'utiliser l'ensemble du volume de matériau pseudo-capacitif déposé.

[5] La capacité théorique pour une réaction complète de tout l'oxyde de ruthénium donne une valeur de 1450 $F.g^{-1}$

I.B.5. Electrolytes

Outre les matériaux d'électrode utilisés, les caractéristiques d'un supercondensateur sont très fortement dépendantes du type d'électrolyte utilisé. La stabilité électrochimique ou thermique, la concentration en ions, la conductivité ionique, la toxicité ou l'inflammabilité de l'électrolyte influencent en effet directement les propriétés du supercondensateur l'utilisant. De plus, l'électrolyte doit être inerte vis-à-vis de tous les matériaux constituant le condensateur, isolant électrique, et doit permettre de mouiller l'ensemble de la surface des électrodes.

La fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte détermine directement la différence de potentiel maximale U_{max} qu'il sera possible d'appliquer au dispositif. Ainsi qu'abordé dans l'équation **(I.B-8)**, l'énergie et la puissance fournies par le dispositif sont directement dépendantes de U_{max}^2, l'augmentation de cette fenêtre constitue ainsi un moyen évident d'amélioration des performances des dispositifs.

La conductivité ionique quant à elle va directement influencer la résistance de l'électrolyte, ayant un impact direct sur la puissance du supercondensateur. En effet, une faible conductivité ionique implique une résistance au mouvement des ions, réduisant la vitesse de formation de la double couche électrochimique et donc la puissance que le système peut générer.

Trois classes principales d'électrolytes ont été étudiées dans la littérature, possédant chacune des avantages et inconvénients : les électrolytes aqueux, organiques et liquides ioniques, dont certaines propriétés sont résumées dans le **Tableau I.B-3**.

	Aqueux	**Organique**	**Liquide Ionique**
Fenêtre de stabilité électrochimique	0,5-1 V (1,23 V)*	2,5-3 V (3-3,5 V)*	3,0 -4,0 V (3-6 V)*
Conductivité ionique à 25°C	>400 mS.cm^{-1}	10-50 mS.cm^{-1}	<15 mS.cm^{-1}
Viscosités à 25 °C	1 mPa·s	0,3-2,5 mPa·s	50-300 mPa·s
Températures de stabilité	-20 °C ; +80 °C	-50 °C ; +70 °C	-50 °C ; +300 °C
Capacité gravimétrique typique d'une électrode en charbon actif	150-300 F.g^{-1}	100-200 F.g^{-1}	60-140 F.g^{-1}
Toxicité	Faible	Elevée	A documenter
Inflammabilité	Inexistante	Elevée	Quasi-inexistante
Coût	Faible	Elevé	Très élevé

* La fenêtre de stabilité électrochimique correspond à la gamme couramment utilisée dans la littérature des supercondensateurs et la valeur entre parenthèse correspond à celle mesurée sur des électrodes de platine ou de carbone vitreux.

Tableau I.B-3 : Comparaison des trois classes principales d'électrolytes utilisés pour des applications supercondensateurs. Adapté de [11], [27], [28], [47]–[51]

I.B.5.i. Electrolytes Aqueux

Les solutions aqueuses d'ions sont les électrolytes les plus commodes à utiliser. La littérature détaille nombre de solutions acides (par exemple de l'acide sulfurique), basiques (de la potasse) ou neutres (Na_2SO_4, KCl…) utilisées comme électrolytes de supercondensateurs. Ces solutions présentent généralement une forte conductivité ionique (de l'ordre du S.cm^{-1}), mais souffrent d'une fenêtre de stabilité électrochimique réduite de l'ordre de 1 V. En effet, la stabilité thermodynamique de l'eau pure est limitée à 1,23 V par l'électrolyse de l'eau en dihydrogène et dioxygène, et l'adjonction d'un sel réduit souvent encore la fenêtre de stabilité qui est parfois seulement de 0,6 V. Certaines équipes sont cependant parvenues à utiliser des électrolytes aqueux dans des plages de potentiels au-delà de la limite thermodynamique, par exemple en utilisant un couple électrode/électrolyte présentant des surtensions importantes à la dégradation de l'électrolyte, ou encore avec certains sels (par exemple Li_2SO_4) autorisant un fonctionnement du supercondensateur sans dégradation jusqu'à 2 V.[11], [52]

Outre ces caractéristiques, les électrolytes aqueux sont généralement peu toxiques, peu coûteux, faciles à préparer, sont ininflammables et peuvent dans certains cas fonctionner sur de larges plages de températures. Les supercondensateurs utilisant un électrolyte aqueux présentent souvent une résistance plus faible et une capacité plus importante que ceux préparés avec un électrolyte organique, probablement du fait des fortes concentrations en ions et des faibles diamètres ioniques rencontrés dans cette classe d'électrolytes.[27]

I.B.5.ii. Electrolytes Organiques

Ces électrolytes sont constitués d'un sel (le plus souvent du tétraéthylammonium tétrafluoroborate $Et_4N(BF)_4$) dissout dans un solvant organique, généralement de l'acétonitrile (ACN) ou du carbonate de propylène (PC). Leur conductivité ionique est inférieure à celle des électrolytes aqueux (de l'ordre de quelques dizaines de $mS.cm^{-1}$) mais leur fenêtre de stabilité électrochimique est largement supérieure, de l'ordre de 2,5 à 3 V, et il est possible de les utiliser à plus basse température (jusqu'à -40 °C)[25] Cette fenêtre électrochimique large permet d'atteindre de fortes valeurs de densités d'énergie, aussi, la plupart des applications supercondensateur produites commercialement utilisent des électrolytes organiques.[50]

Cependant, ces électrolytes sont généralement volatils, très inflammables et présentent une température d'ébullition faible, bannissant leur utilisation à des températures élevées (>70°C). Les électrolytes organiques sont par ailleurs toxiques et ont un coût de production assez élevé, dépendant principalement du type de sel utilisé et de la pureté de l'électrolyte (notamment une concentration en eau inférieure à quelques dizaines de ppm). Ces considérations ont entrainé par exemple l'interdiction des supercondensateurs utilisant l'acétonitrile au Japon, en raison de faibles températures flash, pouvant potentiellement entrainer une combustion. [53] Les valeurs de capacité et de puissance obtenues dans un électrolyte organique sont de plus souvent inférieures à celles obtenues en électrolyte aqueux, du fait de leur plus faible conductivité ionique et de rayons ioniques plus importants.[27]

I.B.5.iii. Electrolytes Liquide Ioniques

Une dernière catégorie d'électrolytes est constituée des liquides ioniques. Ces liquides, découverts seulement depuis le début du XXème siècle, font l'objet d'un fort engouement de recherche en chimie depuis les années 90.[54] Il s'agit de sels, généralement organiques, dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Pour une utilisation en tant qu'électrolyte, les liquides ioniques sont le plus souvent liquides à température ambiante, on parle alors de RTIL (de l'anglais Room Temperature Ionic Liquid). Contrairement à un liquide moléculaire constitué d'atomes ou de molécules non chargés dans lequel peuvent baigner des ions, un liquide ionique est exclusivement constitué d'ions, dont la structure chimique a été optimisée pour empêcher une solidification à température ambiante. De nombreux RTIL ont été synthétisés au cours des trois dernières décennies, livrant une large gamme d'anion et de cations potentiels (voir **Figure I.B-9**). En faisant varier la structure de l'anion et du cation constituant le RTIL, il est possible d'obtenir des propriétés physico-chimiques à façon, ouvrant un large champ de possibilités d'utilisations. De nombreux domaines d'applications des liquides ioniques ont été explorés, ouvrant de grandes perspectives d'utilisation, par exemples pour l'électrodéposition de métaux, comme solvants de synthèse recyclables, comme solvants en biosciences, et comme électrolyte pour des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie. [51], [54]

Etant uniquement constitués d'ions, ces liquides possèdent une pression de vapeur quasi-nulle, ils sont ainsi très peu volatils, et généralement quasi-ininflammables. De plus, les liquides ioniques sont en général stables jusqu'à de très hautes températures (jusqu'à 300-350 °C).[54]

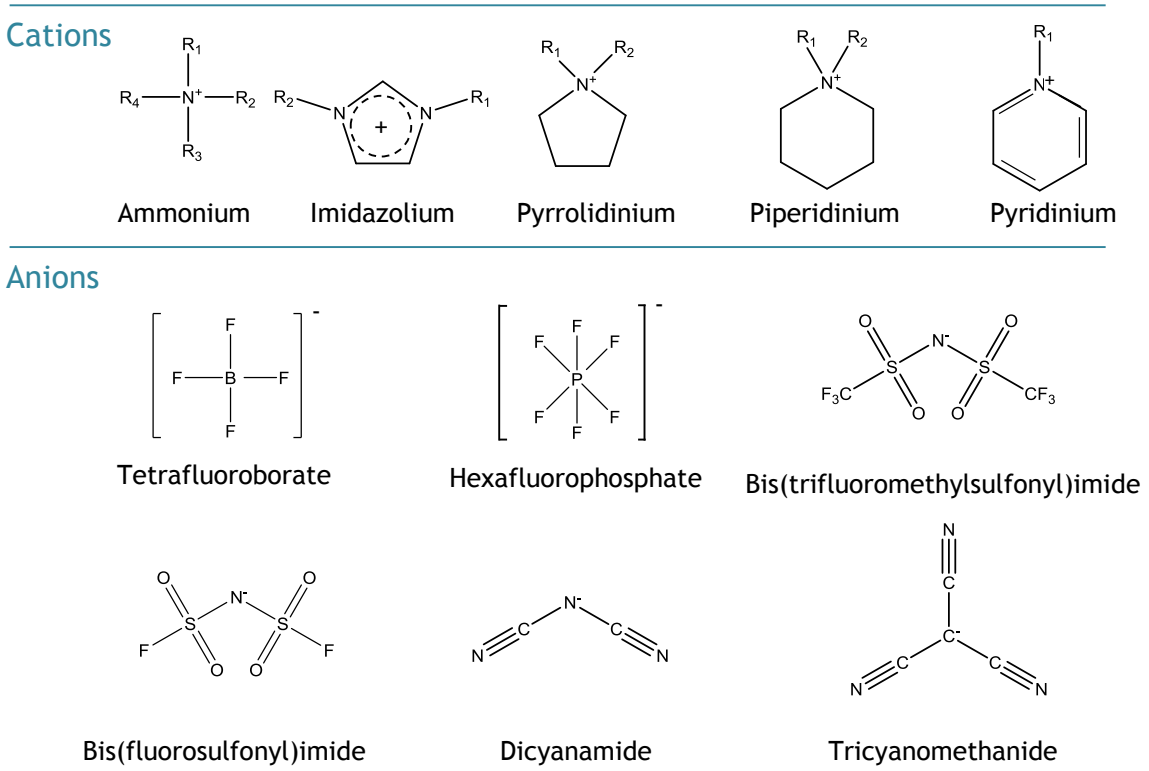


Figure I.B-9 Exemples d'anions et de cations utilisés dans la conception de liquides ioniques pour le stockage électrochimique de l'énergie.

En tant qu'électrolytes pour des applications supercondensateurs, le principal avantage des liquides ioniques est leur fenêtre de stabilité électrochimique, qui surpasse largement celle des électrolytes aqueux ou organiques, allant jusqu'à 6 V (mesurée sur électrodes de platine), et ayant permis à ce jour des applications supercondensateurs fonctionnant jusqu'à 4 V. Il est de plus possible de réaliser des mélanges eutectiques de plusieurs liquides ioniques afin d'abaisser leur température de fusion, ce qui a permis leur utilisation sur de très larges plages de températures comprises entre -50 et 100 °C.[53] La stabilité thermique des liquides ioniques et leur ininflammabilité permet ainsi d'envisager leur utilisation dans des applications supercondensateurs hors de portée des électrolytes classiques, pour les domaines militaire et aérospatial par exemple.[55], [56]

Cependant, ces électrolytes restent très onéreux à produire sous forme pure, et doivent être manipulés en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination par de l'eau. En effet, les propriétés des liquides ioniques en tant qu'électrolyte de supercondensateur sont souvent limitées par les traces d'eau, de métaux ou d'halogènes présentes, qui réduisent la fenêtre électrochimique utilisable.[55] La conductivité ionique des liquides ioniques est souvent plus faible que celle des électrolytes organiques et aqueux, avec des valeurs comprises entre 1 et 10 $mS.cm^{-1}$ notamment du fait de leur viscosité importante. [55], [57] Enfin, la toxicité des liquides ioniques, souvent négligée du fait de leur pression de vapeur quasi nulle, reste peu évaluée, et est potentiellement importante.[58]

Les liquides ioniques les plus étudiés dans la littérature concernant les supercondensateurs sont principalement basés sur des anions bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TFSI), bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), tetrafluoroborate (BF_4^-) et des cations ammonium, immidazolium et pyrrolidinium. En particulier, le PYR_{14}-TFSI et l'EMI-TFSI (respectivement 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide et 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide) ont démontré d'excellentes valeurs de capacités avec des électrodes de carbone, de bonnes valeurs de conductivité ionique et une très grande stabilité au cyclage.[56] Le **Tableau I.B-4** détaille les formules et les propriétés générales comparées de PYR_{14}-TFSI, de EMI-TFSI et d'un électrolyte organique.

	Et_4NBF_4 dans ACN	EMI-TFSI	PYR_{14}-TFSI
Conductivité ionique à 25 °C	56 mS.cm^{-1}	8,4-9,6 mS.cm^{-1}	1,8-3 mS.cm^{-1}
Viscosité à 25 °C	0,6 mPa.s	24-37 mPa.s	62-95 mPa.s
Température de fusion	<-45 °C	-18 ; -15 °C	-18 °C; -6 °C
Température de dégradation	70 °C	400-450 °C	360 °C
Fenêtre électrochimique	4 V	4,0-4,7 V	5,6-5,7 V
Potentiel maximal pour des EDLCs	2,7 V	3,5-4 V	3,5-4 V
Densité	~1	1,52	1,4
Formule	ACN + Et_4N^+ BF_4^-	EMI^+ TFSI$^-$	PYR_{14}^+ TFSI$^-$
Références	[11], [50], [47]	[47], [51], [56], [59]–[63]	[50], [57], [56], [62][64][65]

Tableau I.B-4 : Comparaison des propriétés de deux liquides ioniques couramment utilisés et d'un électrolyte organique.

Remarque : les liquides ioniques peuvent être aussi utilisés mélangés à un solvant organique classique, tel ACN ou PC, permettant d'augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte, au dépend d'une réduction de la fenêtre électrochimique. Dans ce cas, l'électrolyte obtenu possède des caractéristiques intermédiaires au liquide ionique pur et à l'électrolyte organique utilisant un sel conventionnel.[50], [57]

Les liquides ioniques étant des électrolytes « sans solvant », leurs propriétés à l'interface électrode/électrolyte sont très différentes de celles des électrolytes « standard », du fait de l'absence de sphère de solvatation entourant les ions. Le modèle de double couche électrochimique présenté en **I.B.1** doit donc être modifié en conséquence. Plusieurs modèles et mesures expérimentales ont été proposés afin de décrire la double couche électrochimique d'un liquide ionique, détaillés notamment dans la revue de Fedorov et Kornyshev [55]. Des études de liquides ioniques en milieu confiné ou non ont de plus été menées par micro-balance à quartz, RMN et AFM.[66]–[68] Il semblerait que la formation d'une double couche électrochimique dans un liquide ionique se déroule par la formation de couches successives dont la proportion d'ions de charge opposée à celle de la surface diminue avec la distance à la surface, pour arriver à l'électroneutralité dans le liquide ionique massif. A faible polarisation, la charge de surface est écrantée par une monocouche d'ions de charge opposée, compensée par un excès de co-ions dans la seconde monocouche, alors qu'à forte polarisation, une monocouche d'ions ne suffit plus, il y a accumulation de contre-ions sur plusieurs monocouches, entrainant un excès de co-ions dans les couches suivantes.[69] La compréhension des mécanismes intervenant dans la double couche électrochimique des liquides ioniques reste cependant encore assez parcellaire, et doit faire l'objet d'importantes recherches.

I.B.5.iv. Electrolytes solides

L'utilisation d'un électrolyte solide peut présenter de grands avantages pour des applications supercondensateurs. En effet, un électrolyte solide réduit les risques de fuite ou d'évaporation de l'électrolyte, potentiellement corrosif ou toxique, et permet d'éviter l'utilisation d'un emballage étanche, alourdissant le composant. Un dispositif supercondensateur « tout solide » peut aussi faciliter son intégration dans des applications innovantes. Par exemple, la fabrication de supercondensateurs sous forme de films flexibles, ou de fibres utilisables en textiles est envisageable grâce à l'utilisation d'un électrolyte solide.[70], [71]

L'une des catégories d'électrolytes solides la plus répandue est constituée de gels de polymère contenant un électrolyte, généralement aqueux. En mélangeant une certaine proportion de PVA (alcool polyvinylique), ou d'acide polyacrylique (PAA) avec un électrolyte aqueux classique (une solution aqueuse de H_2SO_4, H_3PO_4, KOH…) un électrolyte gel possédant de bonnes valeurs de conductivités ioniques est obtenu, et peut être utilisé avec des électrodes supercapacitives, permettant d'obtenir un dispositif tout solide. La simplicité d'emploi et les bonnes propriétés de conduction ionique ont permis d'obtenir un grand nombre d'applications, cependant, ces gels sont sensibles aux conditions de température, limitant leur emploi, et la capacité des condensateurs obtenus est souvent plus faible que dans un électrolyte liquide équivalent.

Une seconde catégorie d'électrolytes solide largement étudiée est constituée des ionogels. Un ionogel est un gel de liquide ionique contenant un solide, le plus souvent de la silice. Plusieurs exemples d'électrolytes ionogels pour des applications supercondensateurs ont été développés récemment, notamment des ionogels physiques obtenus par mélange de particules de silice et d'un liquide ionique,[72] mais aussi des ionogels chimiques, obtenus par confinement d'un liquide ionique dans une matrice de silice générée par des procédés sol-gels.[73], [74]–[76] Ces ionogels permettent de conserver une conductivité ionique proche de celle du liquide ionique pur, tout en apportant des propriétés mécaniques intéressantes, ainsi qu'un abaissement de la température de fusion du liquide ionique confiné. Leur mise en œuvre reste encore cependant complexe du fait de l'obligation de réaliser la synthèse sol-gel directement sur les électrodes, et de la difficulté d'obtenir une synérèse (retrait du solvant) homogène sans dégradation du matériau.

I.C. Applications

I.C.1. Avantages et inconvénients des supercondensateurs

Le fort engouement suscité par les supercondensateurs dans la recherche académique depuis une trentaine d'années (voir **I.A.3**) peut être expliqué par plusieurs facteurs. Ce système de stockage d'énergie étant relativement nouveau (découvert au milieu du XXème siècle), un large spectre d'améliorations potentielles reste encore à découvrir. De plus, les progrès de la science des matériaux et des nanomatériaux ont permis une grande augmentation de leurs performances, ouvrant de nombreuses possibilités d'applications en complément des systèmes de stockage d'énergie déjà existants. En particulier, comparés aux batteries Li-ion, quasiment ubiquitaires pour le stockage de l'énergie dans des applications électroniques mobiles, les supercondensateurs peuvent apporter un certain nombre d'avantages : [8]

- Une densité de puissance supérieure à celle des batteries, typiquement deux à trois ordres de grandeurs plus importante que les batteries. Une conséquence de cette propriété est la possibilité de réaliser des charge/décharge très rapides, sur des temps inférieurs à la dizaine de seconde, comparé à quelques minutes à quelques heures pour une batterie

- Un nombre de cycles de charges/décharges sans dégradation très important, jusqu'à plusieurs millions pour un supercondensateur à double couche électrochimique, comparé à quelques centaines à quelques milliers pour une batterie.

- Une meilleure sécurité d'utilisation, en l'absence de lithium ou de risque d'emballement thermique. La grande efficacité énergétique des supercondensateurs permet de plus une meilleure gestion thermique du dispositif, qui ne nécessite pas de refroidissement contrairement aux batteries de grande taille.

- Une gamme de températures de fonctionnement étendue, le stockage d'énergie n'étant pas limité par une réaction chimique dont la cinétique décroit très fortement à basse température. Les supercondensateurs peuvent opérer sans problème dans une gamme allant de -40 °C à 80 °C.

Cependant un certain nombre d'inconvénients limitent leur utilisation à grande échelle :

- Une moindre densité d'énergie, d'un à deux ordres de grandeurs inférieure à celle des batteries.

- Un coût important par kWh d'énergie stockée, conséquence de la moindre densité d'énergie, et de la relative modestie du marché des supercondensateurs comparé aux batteries. La durée de vie beaucoup plus importante des supercondensateurs compense cependant ce prix d'investissement, comparé à une batterie nécessitant un remplacement beaucoup plus fréquent.[7]

I.C.2. Applications commerciales

Les avantages des supercondensateurs ont permis leur utilisation pour un certain nombre d'applications commerciales, que cela soit en tant que source d'énergie autonome, ou en complément d'une autre source d'énergie comme un moteur thermique, une batterie ou une ligne d'alimentation électrique.

Les bonnes valeurs de densités de puissances et la tenue au cyclage des dispositifs supercapacitifs ont notamment permis leur utilisation dans l'industrie automobile, pour la gestion de pic de puissance, par exemple pour récupérer l'énergie de freinage, permettre un arrêt-redémarrage rapide (aussi appelé systèmes « start-stop »), ou augmenter la durée de vie de la batterie d'un véhicule électrique en réduisant les pics de puissance délétères à cette dernière. Les **Figure I.C-10 a)** et **b)** présentent deux exemples de systèmes commercialisés pour ces applications. L'utilisation de tels dispositifs permet de réduire significativement la consommation en carburant, tout en représentant un impact limité sur le poids ou le coût de la voiture.

Les supercondensateurs peuvent être directement utilisés comme source principale d'énergie pour des applications où une recharge rapide et fréquente est possible. Par exemple, des bus ont été conçus pour fonctionner sur l'énergie stockée dans une banque de supercondensateurs entre deux arrêts espacés d'une courte distance, avec une recharge rapide *via* caténaires à chaque arrêt (voir **Figure I.C-10 c)**). Dans ce cas, la densité d'énergie modérée des supercondensateurs est compensée par leur recharge fréquente. De même, des tramways équipés de supercondensateurs sont à même de franchir de courtes distances en l'absence de caténaires, comme présenté en **Figure I.C-10 d).**

En conjuguant un moteur ou une batterie avec un supercondensateur, il est possible d'utiliser le condensateur lorsqu'une forte puissance est nécessaire, pour une faible durée, alors que l'autre source d'énergie assurera la recharge du supercondensateur et le fonctionnement de l'application pour une puissance nominale. La grande cyclabilité des supercondensateurs permet de plus d'assurer un large nombre de cycles de pics/recharge, hors de portée d'autres dispositifs de stockage d'énergie. Cette capacité à « lisser » des pics de puissance a par exemple été mise à profit dans la conception de pelles industrielles, où l'utilisation d'un condensateur permet de gérer les courtes périodes de levée et abaissement de la pelle, demandant une forte puissance, permettant de réduire drastiquement la consommation en carburant du moteur, voire de réduire sa cylindrée sans influence sur les performances de l'application (voir **Figure I.C-10 e)**).[7] L'utilisation d'un système de stockage d'énergie permet de plus

de récupérer l'énergie libérée lors de l'abaissement de la pelle, perdue autrement. Un principe similaire est utilisé dans certaines grues portuaires, dont un exemple est présenté en **Figure I.C-10 f).**

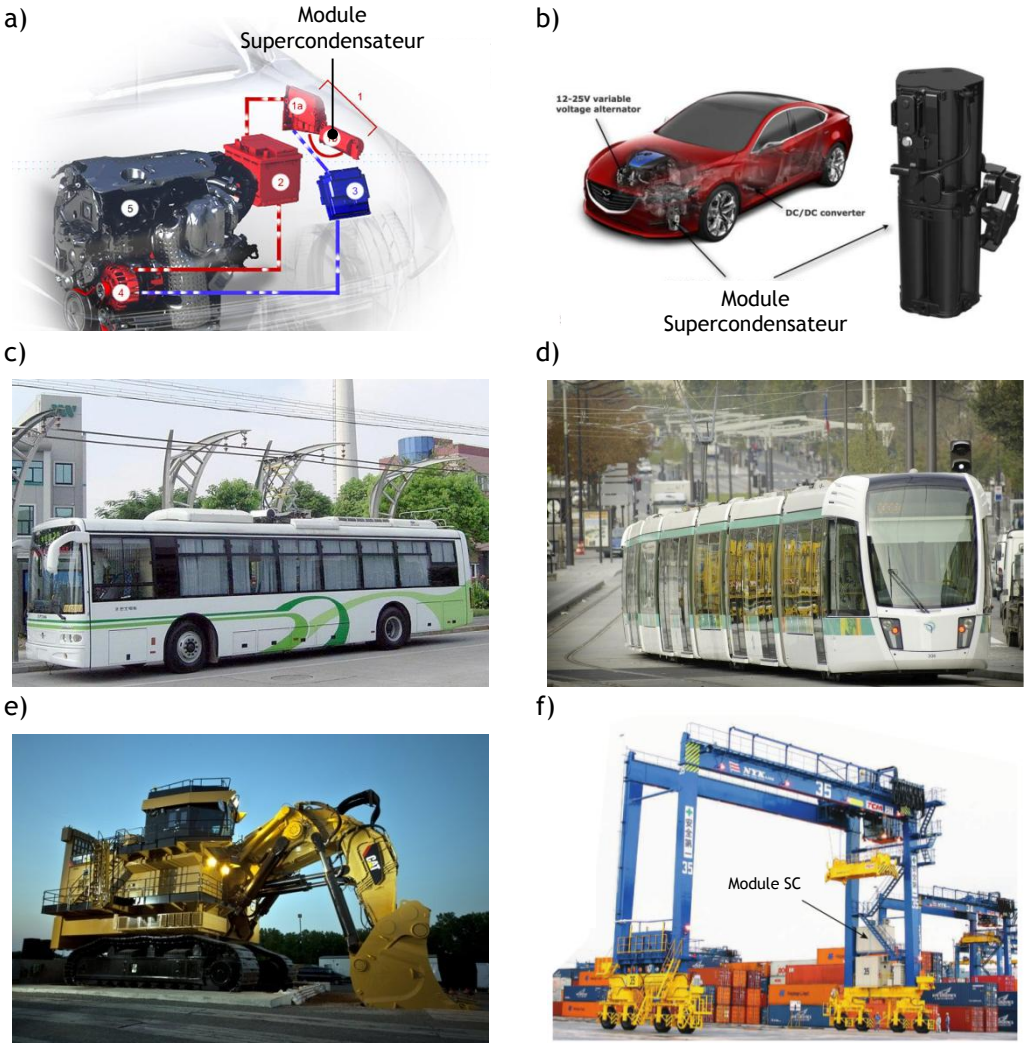


Figure I.C-10 Exemples d'application des supercondensateurs dans l'industrie et le transport : **a)** Système « start-stop » d'une automobile Peugeot, **b)** système de récupération de l'énergie de freinage développé par Mazda **c)** Bus électrique déployé à Shanghai, utilisant des supercondensateurs comme source d'énergie, avec une recharge à chaque arrêt du bus (Foton America Bus Company) **d)** Tram Alstom Citadis de la RATP, disposant d'un module supercondensateur permettant le franchissement d'intersection sans caténaires **e)** Pelle minière Caterpillar 6120 H FS de 1400 tonnes, dont 3500 sur 8000 chevaux vapeurs sont dérivés d'un système supercondensateur de 48 MJ, extrait de [7] **f)** Grue portuaire hybride diesel/supercondensateur, permettant une réduction de 40% de la consommation en carburant, extrait de [77]

Enfin, plusieurs domaines plus restreints ont bénéficiés de l'utilisation de supercondensateurs. Par exemple, les alimentations d'urgence pour des systèmes informatiques en cas de microcoupure, ou l'ouverture d'urgence dans un avion peuvent être assurées par un supercondensateur, dont la très grande durée de vie autorise des charge/décharges continues en fonctionnement nominal, sans nécessiter de remplacement périodique fastidieux et coûteux.

I.C.3. Perspectives d'applications

A plus long terme, un certain nombre d'applications des supercondensateurs ont été envisagées par les ingénieurs et les chercheurs.

L'utilisation de fermes de supercondensateurs hybride à très bas coût, composés d'une électrode de carbone et d'une électrode de batterie au plomb a été proposée à des fins de lissage de la charge sur un

réseau électrique, et de stockage électrique de masse. Ces banques de supercondensateurs permettraient de stocker une importante quantité d'électricité avec un cycle quotidien, par exemple sur l'alternance jour/nuit, avec une bonne durée de vie (quelques 5000 cycles, soit plus de 10 ans), qui autoriserait l'utilisation de sources d'électricité intermittentes, comme le solaire photovoltaïque ou l'éolien. De plus, la sureté d'utilisation d'une telle installation permettrait d'éviter les risques d'incendie ou d'explosion inhérents aux batteries (par exemple sodium – soufre).[8]

Les supercondensateurs possédant une grande facilité de mise en œuvre de façon sure, de nombreux dispositifs ont été proposés pour réaliser des objets intégrant électronique et stockage de l'énergie. En effet, il est possible de mettre en forme des supercondensateurs sous forme de films ou de fibres possédant des propriétés de souplesse, de flexibilité, de transparence, d'auto-cicatrisation et de résistance à l'élongation.[29], [70], [78]–[81] Une grande liberté de conception peut ainsi être mise à profit par exemple pour obtenir des câbles électriques stockant de l'électricité,[71] des textiles intelligents,[70], [82] des supercondensateurs imprimés sur papier…[83], [84]

I.C.4. Microsystèmes de stockage d'énergie

Une dernière catégorie d'applications potentielles des supercondensateurs concerne des micro-dispositifs électroniques. La généralisation des puces RFIDs (Radio Frequency Identification), des MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) et des dispositifs médicaux implantable durant les dix dernières années laisse entrevoir de grandes perspectives de développement pour ces micro-systèmes électroniques. Dans cette optique, l'utilisation d'un dispositif de stockage de l'énergie permettant de délivrer une grande puissance, et d'opérer sans maintenance durant plusieurs années, permettrait d'entrevoir des applications novatrices, telles des puces RFIDs actives, des micro-robots, des réseaux de capteurs sans fils ou encore des micro-capteurs implantables. [78], [85]–[87]

Par exemple, un réseau de capteurs autonomes, constitués d'un système de récupération d'énergie (thermique, vibratoire, radiofréquence, biologique…), en conjonction avec un dispositif de stockage de l'énergie, permettrait d'obtenir un micro-composant autonome, capable d'effectuer une mesure périodique d'un paramètre (pression, élongation, température…), communiqué régulièrement à l'utilisateur. Ces micro-capteurs autonomes, mis en réseau, trouveraient de nombreuses applications dans les domaines militaires, aérospatiaux, environnementaux ou des travaux publics, par exemple pour le suivi du vieillissement d'ouvrages d'art, le contrôle de paramètres environnementaux, la maintenance préventive d'avions etc. La **Figure I.C-11** présente les principaux composants nécessaires à la conception d'un tel capteur, ainsi qu'une représentation potentielle d'un tel dispositif.

Cependant l'émergence de ces applications novatrices reste encore limitée par l'absence de solution de stockage d'énergie, cruciale à l'application (voir **Figure I.C-11 a)**). Des micro-batteries, ou batteries en couches minces ont été utilisées pour réaliser la fonction de stockage d'énergie, cependant leur faible densité de puissance, et la nécessité de les remplacer après quelques centaines de cycles de charge/décharge rendent leur utilisation peu pratique, par exemple pour des applications dans des lieux difficiles d'accès. Les fortes densités de puissance et la grande stabilité au cyclage des supercondensateurs leur permettent de constituer des candidats prometteurs pour les micro-dispositifs, en tant que source principale d'énergie, ou en complément d'une batterie. De plus, la facilité de mise en œuvre des supercondensateurs leur permettent d'être intégrés dans des micro-dispositifs de taille extrêmement réduite (de quelques mm^2 à quelques centièmes de mm^2), favorisant leur intégration rapide combiné aux autres composants du capteurs, voire directement « sur-puce », autorisant un déploiement à grande échelle de micro-dispositifs à bas coût, réalisés avec les procédés de l'industrie du silicium.[88], [89]

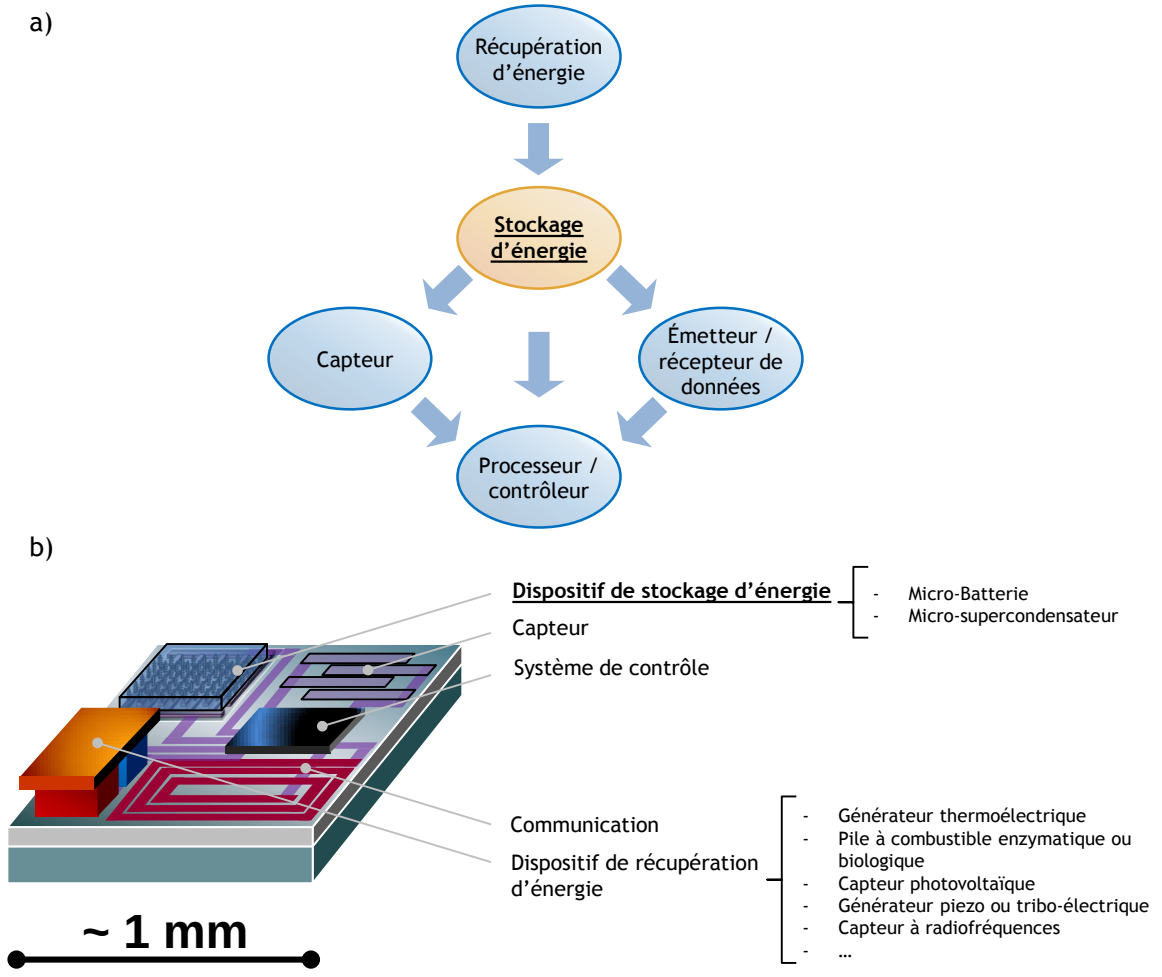


Figure I.C-11 a) Schéma des cinq principaux composants d'un micro-capteur autonome, adapté de [87] et [89] **b)** Exemple de prototype potentiel combinant un micro-supercondensateur et un générateur thermoélectrique.

Afin de satisfaire aux exigences d'une intégration en micro-dispositifs, les micro-supercondensateurs doivent satisfaire un certain nombre de critères : [87], [89], [90]

- De bonnes valeurs de densités de puissance et d'énergie sur une aire géométrique restreinte (de l'ordre du mm²). La gamme de puissance typique nécessaire au fonctionnement d'un micro-dispositif est de l'ordre de quelques µW à quelques mW, avec en général la possibilité d'alterner un mode actif (mesure, communication…) et un mode passif (veille, attente de mesure…).

- Une excellente cyclabilité, permettant d'obtenir un micro-dispositif autonome sans besoin de maintenance pour la durée de vie de l'application (jusqu'à quelques dizaines d'années)

- Une compatibilité avec les procédés de l'industrie des semi-conducteurs, permettant une production en masse de micro-dispositifs à coût modéré, avec intégration possible directement « sur-puce » du supercondensateur.

- Une excellente tenue en température, permettant par exemple l'utilisation de techniques d'assemblage par refusion, avec un soudage à haute température (de l'ordre de 200 à 250 °C) pendant quelques dizaines de secondes. [75] Un fonctionnement dans une large gamme de températures, par exemple de -50 à 80 °C est de plus requis pour des applications aérospatiales et militaires.

II. Miniaturisation des supercondensateurs

II.A. Qu'est-ce qu'un micro-supercondensateur

La perspective des nombreuses applications des micro-supercondensateurs a donné lieu à d'intenses recherches depuis la fin des années 2000.[87] Cependant, aucune nomenclature officielle ne définit précisément un micro-supercondensateur. Le consensus existant consiste à considérer un supercondensateur comme « micro » lorsque sa conception permet une miniaturisation, dans l'optique d'une utilisation en système micro-électronique. Cette contrainte impose que la fabrication et l'assemblage du supercondensateur fasse appel uniquement ou en majorité à des procédés utilisés ou compatibles avec l'industrie des semi-conducteurs.

II.A.1. Grandeurs à considérer

Contrairement aux supercondensateurs macroscopiques, dont les capacités et densités d'énergie et de puissance sont le plus souvent données par unités de masse ou de volume, les unités utilisées pour décrire les performances d'un micro-supercondensateur sont données par unités de surface occupée par le dispositif, en $F.cm^{-2}$, $J.cm^{-2}$ et $W.cm^{-2}$. En effet, la masse ou le volume d'un matériau sous forme de couche de quelques microns d'épaisseur sont souvent quasiment négligeables comparé à ceux du substrat ou du matériau encapsulant un micro-dispositif. De plus, les valeurs de capacités gravimétriques ou volumiques d'un matériau dépendent le plus souvent de l'épaisseur utilisée sur une électrode, et n'augmentent le plus souvent pas linéairement avec celle-ci. Ainsi la capacité gravimétrique d'un matériau peut être excellente lorsque déposé sous forme de couche très mince, avec un très faible chargement massique par unité de surface, et donc une faible capacité par unité de surface, mais beaucoup moins intéressante pour des électrodes plus épaisses, rendant la comparaison entre différents matériaux d'électrodes difficile. [40]

De plus, les micro-supercondensateurs étant le plus souvent réalisés sur puces de silicium, par des procédés de micro-électronique, l'épaisseur totale des composants actifs du supercondensateur (collecteurs de courants, électrodes, électrolyte, séparateur) est souvent inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à la surface occupée par le dispositif, qui constitue véritablement le facteur limitant les performances, et est donc la grandeur à considérer dans la comparaison de différents micro-supercondensateurs.

II.A.2. Architecture des micro-supercondensateurs

Lors de la mise en œuvre d'un condensateur à échelle micro, les performances du composant sont déterminées par les matériaux d'électrodes, les collecteurs de courants, l'électrolyte et l'éventuel séparateur isolant électriquement les deux électrodes. Cependant, la configuration employée affecte aussi dans une large part le comportement du système. Ainsi, un certain nombre d'architectures ont été proposées afin de réaliser des micro-supercondensateurs intégrés. Issues des recherches sur les micro-batteries, ces architectures doivent être réalisables par des techniques de microfabrication, sans nécessiter de procédés d'assemblage mécanique difficiles à mettre en œuvre à l'échelle micrométrique, ce qui fait peser des contraintes techniques sur la conception et l'architecture des dispositifs étudiés. Notamment, l'utilisation d'un électrolyte solide est préférable dans la plupart des cas, permettant une plus grande facilité de mise en œuvre, une encapsulation du dispositif moins drastique et évitant l'utilisation d'un séparateur volumineux.

II.A.2.i. Architecture 2D

Une première catégorie de dispositifs est constituée de systèmes planaires, où les électrodes sont réalisées sous forme de couches 2D d'épaisseur modérée (en général de l'ordre de quelques microns). La mise en forme des électrodes peut soit intervenir en couches déposées successivement sur le substrat, ainsi que présenté en **Figure II.A-12 a)**, soit sous forme de deux électrodes co-planaires en vis-à-vis, pouvant être agencées selon un motif en peignes « interdigités », voir **Figure II.A-12 b)**. L'intérêt principal de la première architecture réside dans sa simplicité de mise en œuvre, par empilement de couches successives de matériau. Cependant, l'obtention de fortes valeurs de capacités surfaciques nécessite le dépôt de

couches d'électrodes épaisses, pouvant entrainer des problèmes de transports ioniques ou électroniques. La seconde méthode permet d'éviter cet écueil, en mettant en vis-à-vis des électrodes interdigitées, dont les côtés peuvent être facilement accessibles à l'électrolyte, et où la distance entre les électrodes est contrôlable avec une grande précision, ce qui permet de réduire les résistances au transport ionique de la cellule. Cette configuration est très profitable aux matériaux sous forme de feuillets, tels le graphène, car elle permet aux ions un accès facilité à l'espace interfoliaire. En revanche, la capacité par unités de surface d'un dispositif interdigité est moindre que celle de son équivalent en couches empilées, car les deux électrodes ainsi que l'espace entre celles-ci doivent être intégrés sur la même empreinte géométrique qu'une électrode unique du dispositif empilé. Pour des épaisseurs d'électrodes équivalentes, la capacité surfacique du dispositif interdigité est ainsi au moins deux fois moins importante que celle de son équivalent en couches empilées[6].

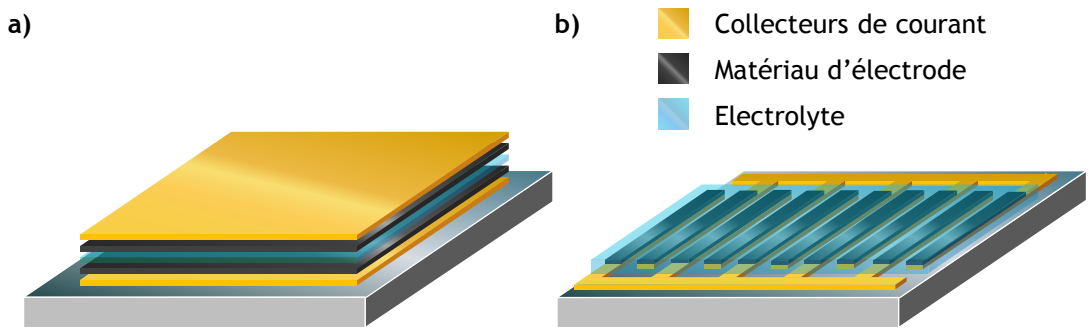


Figure II.A-12 Architectures schématiques employées pour la réalisation de micro-supercondensateurs planaires **a)** sous forme de couches minces bidimensionnelles, **b)** sous forme d'électrodes coplanaires interdigitées. Adapté de [87]

Remarque : les dispositifs constitués d'un séparateur ou d'un électrolyte solide en « sandwich » entre deux électrodes parallèles assemblés macroscopiquement ne peuvent être considérés comme des « micro-supercondensateurs ». En effet, rien ne distingue ces assemblages de supercondensateurs macroscopiques, et leur utilisation « sur-puce » ou la possibilité de leur miniaturisation n'est pas nécessairement prouvée. On les exclut donc le l'étude suivante.

II.A.2.ii. Architectures 3D

En complément des modèles de dispositifs présentés précédemment, un certain nombre de concepts d'architectures tridimensionnelles ont été proposés pour augmenter les performances des dispositifs, notamment en termes de densité d'énergie. Ces modèles, initialement développés pour des applications sous forme de micro-batteries,[91]–[94] peuvent être largement repris pour la fabrication de micro-supercondensateurs. Quelques exemples de design de supercondensateurs 3D sont détaillés en **Figure II.A-13**. L'intérêt principal de l'utilisation d'une architecture 3D est d'augmenter le volume des électrodes sur une empreinte géométrique donnée, augmentant ainsi la capacité surfacique du dispositif, tout en évitant d'utiliser des couches épaisses de matériau qui dégraderaient leurs propriétés supercapacitives. Par exemple, plutôt que d'utiliser des électrodes interdigités quasi-planes telles que décrites ci-dessus, des électrodes en plaques interdigitées (voir **Figure II.A-13 b)**) permettent d'obtenir un volume d'électrode beaucoup plus conséquent, accroissant d'autant la capacité du dispositif, sans réduire le transport électronique ou ionique au sein des électrodes ou de l'électrolyte. L'utilisation d'une micro-structuration adéquate permet ainsi d'accroitre considérablement le volume du « sandwich » électrode-séparateur-électrode présent sur la surface géométrique du composant, sans en modifier l'épaisseur.

Cependant, seuls quelques prototypes de micro-supercondensateurs 3D ont été proposés dans la littérature. La complexité accrue du procédé de microfabrication, ainsi que la nécessité d'obtenir un matériau possédant de bonnes propriétés mécaniques, autorisant la création de structures supportées à hauts facteurs d'aspect ont pour l'instant restreint les applications de tels dispositifs. Les quelques

[6] Si on suppose des capacités surfaciques équivalentes pour les électrodes interdigitées et empilées.

exemples de micro-supercondensateurs 3D développés dans la littérature, qui seront décrits plus en détail dans le paragraphe suivant, possèdent le plus souvent des hauteurs limitées à quelques dizaines de microns et utilisent en général un substrat micro-structuré, le plus souvent en silicium, présentant un « volume mort » conséquent dans le dispositif.

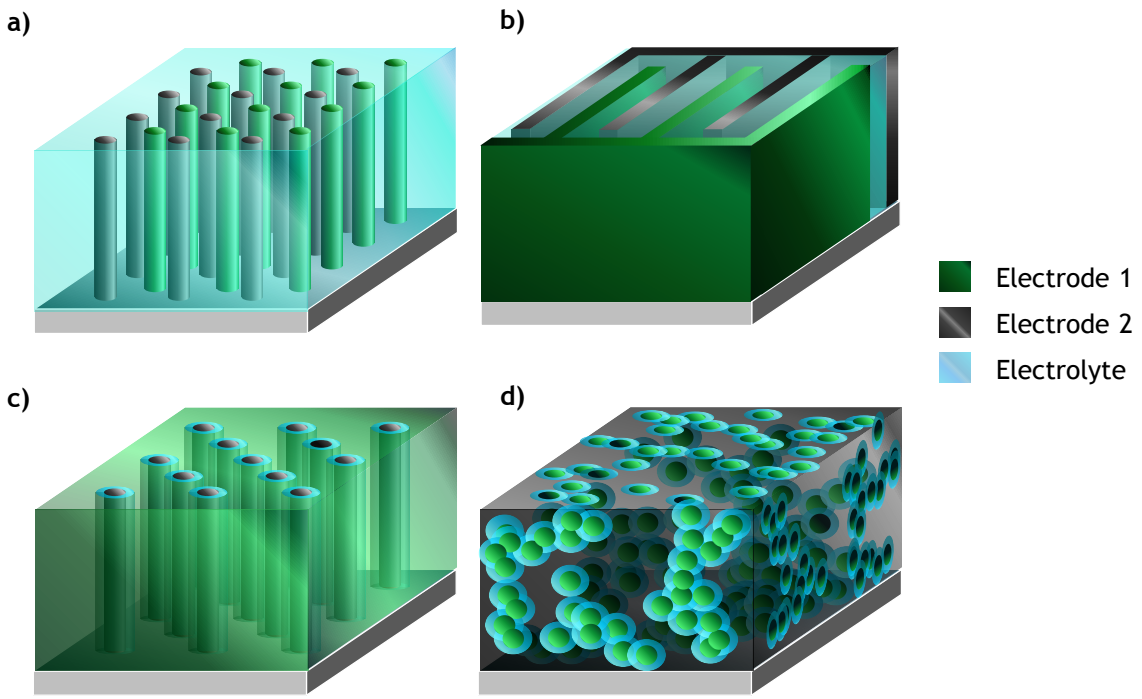


Figure II.A-13 Exemples d'architectures tridimensionnelles proposées pour des micro-batteries et adaptables pour des micro-supercondensateurs **a)** rangées d'électrodes cylindriques interdigitées, **b)** électrodes en plaques interdigitées **c)** rangée d'électrodes cylindriques, recouvertes d'un électrolyte solide, le reste du volume étant occupé par le matériau de la seconde électrode, **d)** concept similaire à celui décrit en **c)**, mais où les électrodes sont constituées de réseaux interpénétrant, prenant en tenaille un électrolyte solide. Modifié et adapté de [91]

II.B. Matériaux et méthodes d'élaboration abordés dans la littérature

La réalisation d'électrodes micro-structurées sous forme de couches minces empilées, d'électrodes interdigitées planes ou d'architectures 3D nécessite d'utiliser des techniques permettant le dépôt de matériau d'électrodes sous forme de couches minces, possédant de bonnes propriétés électrochimiques, ainsi que la possibilité d'utiliser les techniques de micro-fabrications nécessaires à leur mise en forme, et leur intégration en dispositif final. La revue récente effectuée par Majid Beidaghi et Yuri Gogotsi détaille un certain nombre de procédés et d'exemples utilisés dans la littérature. [87]

Bien que l'usage promeuve la communication des performances des micro-supercondensateurs par unités de surface de dispositif, nombre d'études peuvent présenter une certaine ambiguïté dans la définition de ces grandeurs. Par exemple, la capacité d'un dispositif peut être augmentée en ne prenant pas en compte la surface entre les « doigts » d'un dispositif interdigité, ou en ramenant la capacité surfacique du dispositif par rapport à la surface d'une seule électrode (ce qui double la valeur !).

II.B.1. Les dispositifs à architecture 2D

Les **Tableau II.B-5** et **Tableau II.B-6** présentent les principaux résultats accumulés dans la littérature sur les micro-supercondensateurs à architecture 2D, utilisant respectivement des matériaux supercapacitifs à double couche, et pseudocapacitifs. Certaines des valeurs indiquées ont été extrapolées des courbes et données indiquées afin de présenter les valeurs de capacités, densités d'énergie et de puissance en fonction de la surface totale occupée par le dispositif. Il est intéressant de noter que la majorité des dispositifs à architecture 2D présentent une configuration à électrodes coplanaires, le plus

souvent interdigitées. Très peu de dispositifs micro-supercondensateurs en couches minces intégrables en micro-dispositifs, ont à ce jour été proposés par la communauté des supercondensateurs.

Electrode	Electrolyte	Voltage	Capacité surfacique[a] ($mF.cm^{-2}$)	Densité d'énergie[a,b] ($mJ.cm^{-2}$)	Densité de puissance[a,c] ($mW.cm^{-2}$)	Performances en cyclage[d]	Réf.
CA dérivé de résine	EMI-TFSI FS ionogel	2 V	0,6	0,3-1,3 *	3,6-0,006 *	-6 % 10 000 cycles	[72]
CA	0,5 M $H_2SO_{4(aq)}$	0,8 V	0,7	0,2-0,1 *	36-0,3 *	-14 % 10000 cycles	[95]
CA	PVA $H_3PO_{4(aq)}$	0,8 V	0,8	0,25 *	*3,5 **	>-4 % 3000 cycles	[96]
CA	1 M Et_4NBF_4 (PC)	2,5 V	2,1	6.6	*45*	NC	[97]
CA	1 M Et_4NBF_4 (PC)	3 V	11,6	15-70	20-2	NC	[98]
CDC de TiC	1 M Et_4NBF_4 (PC)	2 V	1,5	3	*84*	NC	[99]
CDC de TiC	1 M $H_2SO_{4(aq)}$	0,8 V	50*	3-5	20-1	10 000 cycles, pas de changements	[100]
CDC de SiC	1 M $H_2SO_{4(aq)}$	0,5 V	0,74	0,092	*1,5*	200 cycles, pas de changements	[101]
OLC	$PIP_{13}FSI$: $PYR_{14}FSI$ 1:1	3,7 V	1,1	7,5	*99*	NC	[34]
OLC	1 M Et_4NBF_4 (PC)	3 V	1,7	1,5-3,5	175-25	10^4 000 cycles, pas de pertes	[98]
CNTs	BMIM/BF_4	0,5 V	0,428	0,05	0,28	NC	[102]
CNTs	EMI-TFSI ionogel chimique	3 V	0,43	0,7-1,9 *	15-0,03 *	NC	[76]
CNTs	PVA-$H_3PO_{4(aq)}$	0,9 V	1,8	0,7	*1280*	NC	[103]
rGO	PVA $H_2SO_{4(aq)}$	1 V	0,08	0,002-0,04 *	2-0,0004 *	-1% 10^5 cycles	[104]
rGO	PVA $H_2SO_{4(aq)}$	1 V	0,111	0,055 *	0,05 *	-1,5 % 50 000 cycles	[105]
rGo	PVA $H_3PO_{4(aq)}$	1 V	0,2	0,05	*0,009*	-5-10% 1500 cycles	[106]
rGO par Laser	GO hydraté	1 V	0,51	0,25	*0,3*	-30 % 10 000 cycles	[107]
rGO Au NPs laser	PVA $H_2SO_{4(aq)}$	1 V	0,77	0,38 *	NC	-19,7 % 10 000 cycles	[108]
rGo par Laser	BMIMTFSI ionogel FS	2,5 V	1.7	3.3-5.3	17-0.016	NC	[109]
rGo par Laser	PVA $H_2SO_{4(aq)}$	1 V	2.3	0.67-1.1	7-0.007	-4 % 10 000 cycles	[109]
rGO imprimé	PVA $H_2SO_{4(aq)}$	1 V	5,4	2,7 *	NC	-10 % 5000 cycles	[110]
rGO	PVA $H_2SO_{4(aq)}$	1 V	100	8,5-28 *	600-0,1	-8 % 50 000 cycles	[111]
G/CNTs	1 M $Na_2SO_{4(aq)}$	1 V	2,16	0.3-1.1	60-0.5	NC	[112]
G/CNTs	BMIM-BF_4	3 V	3,9	3.6-18	90-0.15 [2]	-2 % 8000 cycles	[112]
rGO-CNTs	3 M $KCl_{(aq)}$	1 V	5	1,8-2,5	50-0,5	NC	[113]
GQDs	0,5 M $Na_2SO_{4(aq)}$	1 V	0,5	0,27	0,0075	-2 % 5000 cycles	[114]

CA : Charbon Actif ; CDC : Carbone Dérivé de Carbure ; OLC : Onion Like Carbon (nano-oignons de carbone) ; CNTs : Carbon NanoTubes (Nanotubes de carbone) ; rGO : reduced Graphene Oxide (Oxyde de Graphène réduit) ; NPs : NanoParticules ; G : Graphène ; GQDs : Quantum Dots de Graphène ; PVA : Alcool Polyvinylique ; PC : Carbonate de Propylène ; FS : Fumée de Silice

* indique une valeur recalculée à partir de valeurs massiques ou surfaciques

[a] normalisées par rapport à la surface du dispositif (électrodes + espace interdigité)

[b] Lorsque deux valeurs sont indiquées, elles correspondent aux densités d'énergie mesurées sur la plage de puissance indiquée dans la colonne de densités de puissance ; ainsi, 0,3-1,3 $mJ.cm^{-2}$ / 3,6-0,006 $mW.cm^{-2}$ correspond à une densité d'énergie allant de 0,3 $mJ.cm^{-2}$ à 1,3 $mJ.cm^{-2}$ pour une densité de puissance allant de 3,6 $mW.cm^{-2}$ à 0,006 $mW.cm^{-2}$

[c] les valeurs de densités de puissance en italique correspondent à des puissances maximum, extrapolées des mesures d'ESR, en dessous de laquelle l'efficacité énergétique dépasse 50 %, les valeurs en police romaine correspondent à des valeurs réellement mesurées

[d] Indique la variation de capacité du dispositif mesurée pour un nombre de cycles donnés

Tableau II.B-5 : Performances électrochimiques de micro-supercondensateurs utilisant une architecture interdigitée plane, pour des matériaux de supercondensateurs à double couche.

Les performances obtenues dans la littérature varient considérablement selon les matériaux, l'électrolyte ou l'épaisseur d'électrode utilisée. Pour les matériaux purement capacitifs à double couche, les capacités obtenues varient ainsi entre quelques dizaines de $\mu F.cm^{-2}$ pour des couches minces de graphène [104] à quelques dizaines de $mF.cm^{-2}$ pour du charbon actif,[98] des carbones dérivés de carbures [100] ou du graphène à nano-canaux, sous forme de couches épaisse de quelques microns[111]. De fortes valeurs de densités de puissance sont obtenues, dépassant généralement le $mW.cm^{-2}$, pour des densités énergétiques allant jusqu'à quelques dizaines de $mJ.cm^{-2}$, avec de relativement bonnes stabilités au cyclage. Concernant les matériaux pseudocapacitifs, les valeurs de capacités rapportées sont en moyenne

supérieures à celles des matériaux carbonés, généralement supérieures à 1 mF.cm^{-2}, avec de fortes densités d'énergies, mais des densités de puissance et stabilités au cyclage inférieures aux matériaux d'EDLCs

Electrode	Electrolyte	Voltage	Capacité surfacique[a] (mF.cm^{-2})	Densité d'énergie[a,b] (mJ.cm^{-2})	Densité de puissance[a,c] (mW.cm^{-2})	Performances en cyclage[d]	Réf.
Oxydes pseudocapacitifs							
RuO_2	0,5 M $H_2SO_{4(aq)}$	0,9 V	3,2	1,3	*340* *	-12 % 2000 cycles	[115]
RuO_2	0,5 M $H_2SO_{4(aq)}$	1 V	11*	1,5-5,5 *	0,5-0,017 *	NC	[116]
MnO_2	$Li_2SO_{4(aq)}$	0,8 V	0,806	0,26 *	0,05 *	NC	[117]
MnO_2	1 M $Na_2SO_{4(aq)}$	0,8 V	56	11-18 *	0,011-0,217 *	-28 % 1000 cycles	[118]
rGO/MnO_2/ Ag NWs	BMIMTFSI FS ionogel	2,5 V	0,016	0,05	0,001	-10 % 5000 cycles	[119]
NPG/MnO_2	PVA $H_2SO_{4(aq)}$	0,8 V	0,02 *	0,01 *	0,08 *	-19 % 10 000 cycles	[120]
CNTs/Mn_3O_4	PMMA-PC-$LiClO_4$	1,2 V	0,540 [2]*	0,4 *	0,0036 *	-7 % 30 000 cycles	[81]
rGO/ MnO_2	PVA $Na_2SO_{4(aq)}$	0,8 V	2,1	0,4-0,67	0,08-0,026 *	-20 % 3500 cycles	[121]
NPG/MnO_2	EMI-DCA FS ionogel	2,1 V	2,05 *	2-4,5 *	11-0,25 *	NC	[122]
rGO par laser /MnO_2	PVA $LiCl_{(aq)}$	1 V	230 *	37-80 *	2.2-0.12 *	-3 % 6000 cycles	[123]
VS_2	PVA-$BMIMBF_4$	0,6 V	4,8	0,86 *	*0,03* *	1000 cycles, pas de changements	[124]
MoS_2	1 M $NaOH_{(aq)}$	0,5 V	2 *	0,25 *	0,005 *	-8 % 1000 cycles	[125]
rGO/$Co(OH)_2$	PVA $KOH_{(aq)}$	0,5 V	6	0,75 *	0,0026 *	-22 % 5000 cycles	[121]
Polymères conducteurs électroniques							
PPy	PVA – 0,1 M $H_3PO_{4(aq)}$	0,6 V	0,25	0,015	NC	NC	[126]
PPy / PPT	0,5 M Et_4NBF_4 (ACN)	1,4 V	5,2	5	*0,36*	NC	[127]
PEDOT	1 M H_2SO_4	0,8 V	9	2-2,9 *	0,07-0,012 *	-25 % 10000 cycles	[128]
rGO/PANI	PVA H_2SO_4	0,8 V	4	1,3-1,4 *	0,08-0,026 *	-20 % 500 cycles	[121]
rGO/PANI	EMI-BF_4	2,5 V	40	32-128 *	3-0,1 *	NC	[129]
Nanofils PANI	PVA H_2SO_4	0,8 V	45	8-14 *	8-0,12 *	-18 % 2000 cycles	[130]
rGO par laser / PANI	PVA H_2SO_4	0,8 V	90 *	22-30 *	6-0,1 *	-18 % 6000 cycles	[123]
Micro-supercondensateurs asymétriques							
PANI//GQD	0,5 M $Na_2SO_{4(aq)}$	1 V	0,67	0,33 *	0,007	-3 % 1500 cycles	[131]
PPy/NPG // MnO_2/NPG	PVA $LiCl_{(aq)}$	1,6 V	1,27	1,1-1,6	4,4-0,22 *	-20 % 3000 cycles	[132]
VN // NiO	1 M $KOH_{(aq)}$	1-1,8 V	1,2	1,8-3,6 *	7-0,65 *	10 000 cycles, pas de changements	[133]
$Co(OH)_2$// rGO	PVA-KOH-$KI_{(aq)}$	1,4 V	1,3	1.2	0,1	-11 % 10 000 cycles	[134]
CNTs // MnO_2	0,5 M $Na_2SO_{4(aq)}$	1,8 V	2,4	3,9	*675*	NC	[135]
$Co(OH)_2$// CNT	1,0 M $KOH_{(aq)}$	1,8 V	18,5	7,1-30 *	8-3 *	NC	[136]
rGO par laser / FeOOH // MnO_2	PVA $LiCl_{(aq)}$	1,8 V	22	22-36 *	12-0,23 *	-16 % 2000 cycles	[123]
rGO laser // MnO_2	1,0 M $Na_2SO_{4(aq)}$	0,9 V	384	40-184 *	12-0,08 *	-4 % 10 000 cycles	[137]

CNTs : Carbon NanoTubes (Nanotubes de carbone) ; rGO : reduced Graphene Oxide (Oxyde de Graphène réduit) ; NWs : NanoWires (Nanofils) ; NPG : NanoPorous Gold (Or nanoporeux) ; GQDs : Quantum Dots de Graphène ; PMMA : poly(méthacrylate de méthyle) ; PVA : Alcool Polyvinylique ; PC : Carbonate de Propylène ; ACN : Acétonitrile ; FS : Fumée de Silice ; PPy : Poly(pyrrole) ; PPT :

* a, b, c, d : même notes que pour le **Tableau II.B-5**

Tableau II.B-6 : Performances électrochimiques de micro-supercondensateurs utilisant une architecture interdigitée plane, pour des matériaux pseudocapacitifs.

Les procédés les plus répandus pour la réalisation d'électrodes interdigitées mettent à profit les techniques de micro-lithographie optique classiques, aisément accessibles aux laboratoires de recherche. Par exemple, une résine peut être photo-lithographiée et développée afin de présenter le motif inverse des électrodes interdigitées, puis les matériaux collecteurs de courant et d'électrode peuvent être déposés uniformément sur le substrat. Après dissolution de la résine sous-jacente (« lift-off ») dans un solvant, seul les surfaces vierges de résine conservent l'empilement de matériaux déposés, permettant d'obtenir simplement un dispositif présentant une structure 2D interdigitée. Certains matériaux (MnO_2, polymères

conducteurs électroniques…) pouvant être directement électro-déposés sur une surface conductrice, il est aussi possible d'effectuer le dépôt de matériau d'électrode par cette méthode, sélectivement sur l'électrode désirée, permettant de réaliser très simplement des dispositifs asymétriques.

Des méthodes originales ont été développées dans la littérature, afin de réaliser la microfabrication de dispositifs, pour des coûts inférieurs à ceux des procédés de salle blanche. Par exemple, de l'oxyde de graphène, isolant, peut-être facilement réduit en rGO (Oxyde de graphène réduit), bon matériau capacitif, par laser, autorisant « l'impression » d'un motif interdigité, servant directement d'électrode supercondensatrice, ou bien de support à un matériau ultérieurement électro-déposé.[107], [123] De nombreux travaux décrits dans les **Tableau II.B-5** et **Tableau II.B-6** exploitent cette méthode pour réaliser des micro-dispositifs, voire utilisent un simple graveur DVD pour rapidement imprimer des micro-supercondensateurs avec une bonne précision, et pour un coût maîtrisé.[109] Enfin, des techniques d'impression par jets d'encre peuvent permettre de déposer un matériau d'électrode selon un motif 2D interdigité.[97]

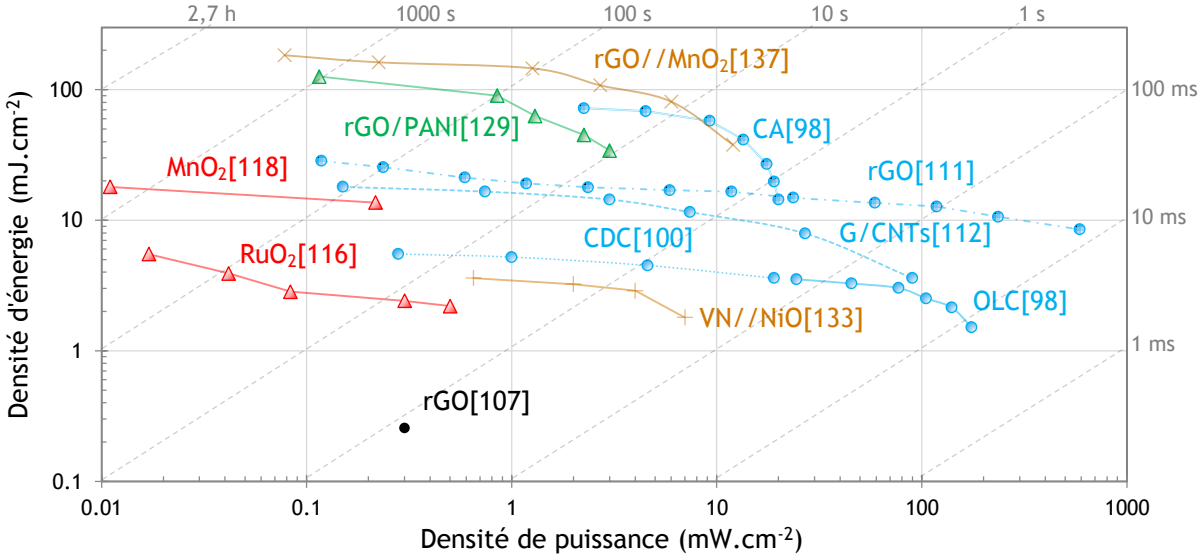


Figure II.B-14 Diagramme de Ragone des meilleurs résultats de micro-supercondensateurs plans. En bleu : matériaux carbonés, en rouge : oxydes pseudocapacitifs, en vert : polymères conducteurs électroniques, en orange : supercondensateurs asymétriques.

II.B.2. Les dispositifs à architecture 3D

Peu d'études ont, à la connaissance de l'auteur, été rapportées concernant l'utilisation d'électrodes 3D pour des applications supercondensateurs. Généralement beaucoup plus complexes, onéreux et exigeants dans leur élaboration, les micro-supercondensateurs 3D utilisent soit des techniques de gravure profonde (chimiques ou physiques) afin de micro-structurer un substrat ou un matériau d'électrode en 3D, soit des techniques de lithographie de résines en couches épaisses.

Quelques publications traitent de l'utilisation de la gravure réactive ionique profonde, (Deep Reactive Ion Etching, ou DRIE), une méthode de gravure anisotrope sèche du silicium permettant d'obtenir de très hauts facteurs d'aspect. Une étude datant de 2010 [138] détaille l'utilisation de cette méthode de gravure afin de fabriquer des électrodes sous forme de plaques interdigitées, par gravure à travers l'épaisseur complète d'un wafer de silicium (environ 500 µm), sur lesquelles sont déposées de façon conformes un isolant, un collecteur de courant et un polymère conducteur électronique. Cette méthode permet d'obtenir un gain d'un facteur 10 sur la quantité d'électrode déposée par unité de surface géométrique de dispositif comparé à une structure interdigité plane, mais une grande partie du substrat est occupé par l'espace interdigité et l'épaisseur des « doigts ». De plus la technique de DRIE est extrêmement complexe et longue à mettre en œuvre, la complexité du procédé augmentant avec le facteur d'aspect des objets obtenus.

Des couches épaisses de résines utilisées en microfabrication peuvent servir à obtenir des architectures 3D de micro-supercondensateurs, présentant des facteurs d'aspects supérieurs à 10. Des piliers de carbone, sous forme de rangées interdigitées (similaires à la structure de la figure **Figure II.A-13 a)** ont par exemple été obtenus par photolithographie de résine épaisse et pyrolyse des structures obtenues, les transformant en carbone vitreux. Ces piliers ont servi de support à des matériaux supercapacitifs, tels des nanotubes de carbone[139] ou des polymères conducteurs[140], apportant un gain modéré (de l'ordre de 2 à 4) en capacité comparé à des électrodes interdigités planes.

Enfin, un dernier exemple utilise une technique de moule sacrificiel réalisé par micro-fabrication. Par cette technique, un moule présentant le motif des électrodes est gravé dans un wafer de silicium, puis le matériau est déposé au sein du moule, par exemple par injection sous microscope. Après élimination du moule par gravure, des électrodes micro-structurées épaisses sont obtenues. Cette méthode a été utilisée pour réaliser des électrodes interdigitées épaisses en charbon actif.[141]

Electrode	Electrolyte	Voltage	Capacité surfacique[a] ($mF.cm^{-2}$)	Densité d'énergie[a,b] ($mJ.cm^{-2}$)	Densité de puissance[a,c] ($mW.cm^{-2}$)	Performances en cyclage[d]	Réf.
			Matériaux carbonés				
CA / Origami	1,5 M $H_2SO_{4(aq)}$	0,6 V	0,8	0,14 *	0,125 *	NC	[142]
G/ CMC	BMIM-BF_4	1-3 V	60	36-72 *	6-0,6 *	NC	[143]
C-MEMS carbonisés	0,5 M $H_2SO_{4(aq)}$	1 V	75	12-27 *	2,5-0,25 *	-13 % 1000 cycles	[144]
CA	1 M Et_4NBF_4 (PC)	2,5 V	81	257	*34,4*	NC	[145]
CA micro-moule	1 M $NaNO_{3(aq)}$	1 V	90,7	45	51.5	100 cycles	[141]
CA/CMC	BMIM-BF_4	1-3 V	160	54-170 *	10-1,4 *	NC	[143]
			Oxydes pseudocapacitifs				
RuO_2 tubulaire avec moule Si	0,1 M $Na_2SO_{4(aq)}$	1 V	23	7-11	37-5	-4,8 % 1500 cycles	[146]
RuO_2 ondulé sur MEMS	$Na_2SO_{4(aq)}$	1 V	57	11-	19-4,5	6000 cycles, pas de pertes	[147]
RuO_2 sur template TMV	Nafion/ 1 M $Na_2SO_{4(aq)}$	0,8 V	60 *	6,7-19 *	4-0,04 *	-8 % 9000 cycles	[148]
			Polymères conducteurs électroniques				
PPy sur support DRIE	TOSNa/$NaCl_{(aq)}$	1 V	56	28	0,56	NC	[138]
PPy sur C-MEMS	$KCl_{(aq)}$ 0,1 M	0,8 V	78	25	0,62	-50 % 1000 cycles	[140]

CA : Charbon Actif ; G : Graphène ; CMC : CarboxyMethylCellulose ; MEMS : MicroElectroMechanical Systems (Microsystème électromécanique en carbone) ; PC : Carbonate de Propylène ; TMV : Tobacco Mosaic Virus (Virus de la mosaïque du tabac) ; PPy : Poly(Pyrrole) : DRIE : Deep Reacting Ion Etching (Gravure ionique réactive profonde)

* a, b, c, d : même notes que pour le **Tableau II.B-5**

Tableau II.B-7 : Performances électrochimiques de micro-supercondensateurs utilisant une structure 3D

II.C. Le silicium

Bien qu'un grand nombre des études détaillées précédemment utilisent le silicium comme substrat ou support microstructuré, son utilisation en tant que matériau d'électrode ou de collecteur de courant en micro-supercondensateur est relativement peu étudiée.

Le silicium est un élément extrêmement abondant dans la croute terrestre. Facilement obtenu à partir de la silice ou des silicates, il s'agit d'un composé semi-conducteur à gap indirect cristallisant en maille diamant.[32] Largement employé dans l'industrie des semi-conducteurs, la conductivité du silicium peut être contrôlée par dopage de type p ou n, par ajout d'atomes respectivement accepteurs (généralement du bore) et donneurs d'électrons (phosphore, arsenic, antimoine…).

L'essor de la micro-électronique, basée sur cet élément a permis le développement d'un large panel de techniques de salle blanches, permettant une grande liberté dans la micro-fabrication de structures en silicium, entraînant par exemple l'émergence des microsystèmes électromécaniques (ou MEMS), tels des accéléromètres présents dans les téléphones cellulaires, ou des matrices de micro miroirs utilisés dans des vidéoprojecteurs, qui peuvent être produits à grande échelle pour un coût modéré. Le silicium constitue donc l'un des matériaux les plus faciles à mettre en œuvre de façon contrôlée à l'échelle du micro voire du nanomètre, et les technologies et matériaux nécessaires à la micro-fabrication d'échantillons sont relativement facile d'accès pour un laboratoire de recherche.

II.C.1. Intérêt pour les micro-supercondensateurs

Concernant la conception de dispositifs micro-supercondensateurs, l'utilisation du silicium directement comme matériau supercapacitif, ou comme support de matériau d'électrode de supercondensateur présente un grand nombre d'avantages comparé à d'autres matériaux :

- Le silicium est par définition compatible avec les procédés de la micro-électronique. Il s'agit du matériau de choix le plus évident pour des applications « sur-puce », puisque la réalisation des électrodes intervient directement dans le même matériau que la puce en silicium substrat.
- Les propriétés de conductivité du silicium sont facilement contrôlables par ajout de dopants, permettant d'obtenir de très bonnes valeurs de conductivités à fort taux de dopage (de l'ordre de quelques mΩ.cm).
- Contrairement aux composés carbonés, le silicium résiste aux très haute températures (>500 °C).
- Ainsi que souligné précédemment, les procédés de l'industrie des semi-conducteurs permettent une très grande liberté dans la conception des électrodes à base de silicium. Par exemple, des techniques de lithographie et de gravure par plasma permettent d'obtenir des microstructures de silicium possédant des larges facteurs de forme, autorisant l'obtention d'électrodes 3D avec un excellent contrôle.
- La plupart des techniques décrites précédemment utilisent un substrat de silicium pour la réalisation de micro-supercondensateurs.

Cependant un certain nombre d'inconvénients freinent l'utilisation à grande échelle du silicium en tant que matériau d'électrode de supercondensateurs :

- La capacité de double couche par unité de surface du silicium est comprise entre 1 et 5 $\mu F.cm^{-2}$,[149], [150] valeur inférieure aux matériaux carbonés utilisés en EDLCs, pour lesquels la capacité de double couche est de l'ordre de 10 à 20 $\mu F.cm^{-2}$ [11]
- Ce matériau possède une forte réactivité de surface, avec l'eau et l'oxygène, et adsorbe très facilement tout composé organique volatil, entrainant une pollution de la surface.

De plus, le silicium réagit très rapidement avec l'humidité de l'air à température ambiante, formant une couche d'oxyde natif de un à deux nanomètres d'épaisseur en surface du matériau. Cet oxyde, formé dans des conditions variables, est peu contrôlé et peu reproductible, et réduit la valeur de la capacité par unité de surface du silicium du fait de l'épaisseur d'oxyde diélectrique ainsi ajoutée à la double couche. [151], [152]

- Il est compliqué d'obtenir du silicium bon conducteur électronique présentant une large surface développée. En effet, du fait du point précédent, un silicium présentant un grand rapport surface/volume voit sa surface s'oxyder très rapidement à la moindre exposition sous atmosphère oxydante, rendant une grande partie de son volume isolant. De plus, la conductivité du silicium dopé est très sensible aux défauts de surface, du silicium présentant un grand rapport surface sur volume est donc beaucoup moins conducteur que le matériau massif.

Néanmoins, plusieurs travaux récents ont été conduits afin d'utiliser le silicium directement comme matériau d'électrode, ou comme support d'un matériau supercapacitif. Ces travaux mettent à profit plusieurs techniques qui permettent d'obtenir du silicium nanostructuré présentant une surface développée importante et une stabilité électrochimique satisfaisante pour des applications en supercondensateurs.

II.C.2. Nanostructuration du silicium

L'essor de la micro-électroniques et des nanomatériaux a entrainé le développement de plusieurs procédés de synthèse de silicium micro et nanostructurés. Deux voies principales peuvent être envisagées dans le cadre de sa synthèse : l'approche par synthèse descendante (aussi appelée en anglais « top-down »), procédant à partir d'un échantillon massif de silicium, dont l'on vient retirer de la matière afin de le nanostructurer, et l'approche ascendante (ou « bottom-up ») où la nanostructuration est construite par ajout de matière sur un substrat.

II.C.2.i. Procédés par synthèse descendante

La nanostructuration par synthèse descendante du silicium intervient généralement par gravure sèche ou humide d'un substrat massif de silicium cristallin ou non. Dans le cas de la gravure sèche, un flux d'ions est généralement utilisé pour graver le silicium de façon isotrope, avec la possibilité d'employer un masque afin d'obtenir des structures définies. La gravure peut être purement physique, par bombardement d'ions accélérés qui vont arracher des couches de silicium du substrat (on parle de gravure Plasma ou IBE pour Ion Beam Etching) ou physico-chimique, lorsqu'une réaction chimique intervient entre les ions du plasma et la surface (cas de la gravure ionique réactive ou RIE pour Reactive Ion Etching). L'utilisation d'un masque résistant à la gravure et l'isotropie des procédés permet d'obtenir des micro ou nanostructures bien contrôlées. Cependant, les vitesses de gravure sèche sont généralement très réduites, comprises entre quelques $Å.min^{-1}$ pour l'IBE, à quelques dizaines de $nm.min^{-1}$ pour la RIE. Outre les faibles vitesses de gravure, l'inconvénient majeur des techniques de gravure sèche est leur complexité de mise en œuvre, notamment en termes de sélectivité de gravure et de difficulté dans l'obtention de structures possédant des facteurs d'aspects importants (>10) ou des tailles réduites (<10 μm).

La très grande majorité des travaux utilisant la nanostructuration descendante du silicium emploient des gravures humides chimiques ou électrochimiques, moins onéreuses et beaucoup plus simples et rapides à mettre en œuvre. En effet, la corrosion maitrisée du silicium par attaque chimique permet de graver rapidement de grandes surfaces de silicium, par simple immersion dans une solution de gravure. Ces bains de gravure sont généralement constitués d'ions fluorures ou d'acide fluorhydrique, et d'un oxydant puissant tel l'acide nitrique ou l'eau oxygénée. L'utilisation de particules métalliques, catalysant sélectivement la réduction de l'oxydant et l'oxydation du silicium, permet d'obtenir des nanostructures intéressantes, telles que des nanofils poreux ou non, présentant une large surface spécifique (on parle alors de MACE pour « Metal Assisted Chemical Etching »).[153], [154] La gravure électrochimique permet quant à elle de s'affranchir d'un oxydant et de maitriser finement l'anodisation du

silicium, autorisant l'obtention par exemple de silicium poreux développant une large surface (supérieure à 600 $m^2.g^{-1}$).[155], [156] La **Figure II.C-15** présente deux exemples de gravure du silicium par synthèse descendante. La gravure sèche étant peu utilisée afin d'obtenir du silicium possédant une forte surface développée, seule les gravures humides seront abordées par la suite.

La synthèse « top-down » des nanostructures ne permet en général qu'un contrôle limité dans la structure finale obtenue. En effet, l'utilisation d'un masque, de condition d'anodisation précise, ou de protocoles de gravure très anisotropes permettent d'obtenir de façon contrôlée des micro et nanostructures unidimensionnelles (tubes, tranchées, cylindres…), mais l'obtention de structures possédant une architecture tridimensionnelle contrôlée reste difficile par cette méthode.

Un autre désavantage de la synthèse descendante réside dans les conditions utilisées pour réaliser la gravure du silicium. En effet, pour le cas de la gravure humide, l'utilisation d'un milieu très fortement oxydant entraine la génération d'une forte passivation de surface par de l'oxyde de silicium, ainsi qu'un grand nombre de défauts de surface, dégradant fortement les propriétés électroniques du matériau final obtenu. De plus, les structures obtenues en milieu liquide pouvant être très fragiles, le retrait de la phase liquide peut entrainer des ruptures mécaniques des structures du fait de la tension capillaire, nécessitant d'employer des méthodes de séchage douces, par fluide supercritique par exemple, afin de conserver l'ensemble de la surface développée du matériau poreux.[157]

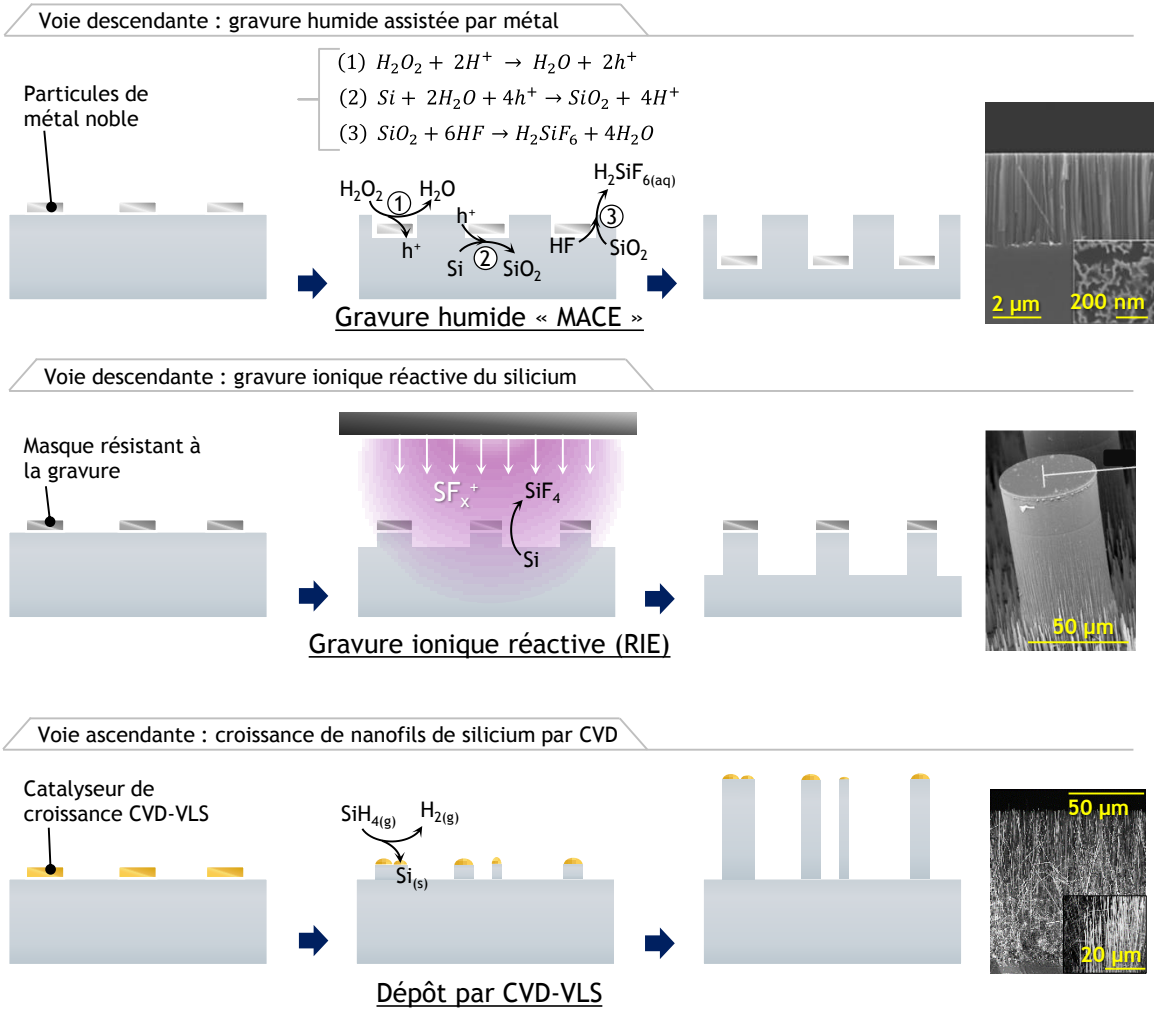


Figure II.C-15 Exemples de procédés de nano et microstructuration du silicium. Images MEB correspondantes issues de [153] et [146] pour la gravure humide assistée par métal et la gravure ionique réactive respectivement.

II.C.2.ii. Procédés par synthèse montante

La croissance de nanostructures de silicium sur un substrat par voie montante est réalisée par un large panel de techniques physico-chimiques, telles l'épitaxie par jet moléculaire (MBE),[158] l'ablation laser[159], la CVD (« Chemical Vapor Deposition »[160]–[162] ou dépôt chimique en phase vapeur) ou la croissance en solution[163].

La CVD catalysée par métal est probablement la technique la plus répandue de synthèse montante de nanostructures de silicium. Ce procédé, dont une description exhaustive sera faite au **chapitre II**, utilise un catalyseur métallique (en général de l'or) qui permet de catalyser la réaction de dégradation d'un précurseur de silicium gazeux (des silanes ou chlorosilanes par exemple) en silicium solide. Ce silicium se dépose préférentiellement sous le catalyseur, entrainant la croissance d'un nanofil sous celui-ci, en épitaxie avec le substrat, ainsi que décrit succinctement en **Figure II.C-15**. La longueur et le diamètre des nanofils ainsi produits est facilement contrôlable à partir des conditions de croissance, et les propriétés électroniques des nanostructures sont modifiables par dopage in-situ durant la CVD, permettant d'obtenir des nanofils de conductivité et de structure contrôlée. Les facteurs d'aspect des nanofils obtenus sont extrêmement élevés (>100-1000) augmentant significativement la surface développée de l'échantillon, et certaines conditions particulières de croissance permettent de réaliser des nanostructures 3D, par ramification de nanofils, autorisant une grande liberté dans la conception des matériaux obtenus.

Cependant, les techniques de nanostructuration du silicium par CVD nécessitent des enceintes sous vide voire ultra-vide, des précurseurs très purs, ainsi que des hautes températures, rendant ces procédés coûteux. De plus, bien que les nanofils et nanoarbres obtenus puissent obtenir de larges rapports surface/volume, il ne s'agit pas de matériaux poreux. L'augmentation de surface développée apportée par les techniques « bottom-up » est ainsi généralement inférieure à celle obtenue par la voie « top-down ». En revanche, la stabilité mécanique et thermique de ces matériaux est en général supérieure à leurs équivalents « bottom-up ».

Le **Tableau II.C-8** résume les avantages et inconvénients respectifs des méthodes de nanostructuration du silicium par gravure humide et par CVD.

Méthode de nanostructuration	Avantages	Inconvénients
Gravure humide du silicium	-Facilité de mise en œuvre -Chimie basée sur l'eau -Très large augmentation de la surface spécifique -Prix	-Faible contrôle de la morphologie et des propriétés électroniques -Fragilité des nanostructures
CVD	-Contrôle des propriétés électriques et morphologiques -Robustesse mécanique et thermique des structures obtenues -Sélectivité de la croissance -Augmentation modérée de la surface développée	-Complexité -Hautes températures -Chimie en phase gaz -Prix

Tableau II.C-8 : Avantages et inconvénients comparés des méthodes de nanostructuration du silicium les plus couramment employées

II.C.3. Applications des nanostructures

Les nanostructures décrites précédemment possèdent un certain nombre d'applications, du fait de leurs remarquables propriétés physico-chimiques. Les nanofils de silicium en particulier, ont été très largement étudiés dans des domaines scientifiques variés, par exemple pour la réalisation de biocapteurs,[164], [165] de cellules photovoltaïques,[166], [167] de transistors à effet de champ,[168], [169] de modules thermoélectriques,[170] ou bien d'électrodes nanostructurées de batteries lithium-ion. [163][171]

En effet, concernant ce dernier exemple, le silicium possède une capacité théorique très intéressante en tant qu'anode de batterie Li-ion, avec plus de 4000 $mAh.g^{-1}$ soit dix fois celle des anodes commerciales actuelles, du fait de la formation d'un alliage Si-Li très riche en lithium. Cependant, l'insertion et la désinsertion du lithium durant les cycles de charge et de décharge entrainent une variation considérable du volume du matériau, dégradant très fortement la structure cristallographique du silicium, empêchant d'utiliser des électrodes en silicium massif au-delà de quelques cycles de charge/décharge. La nanostructuration du silicium, en particulier sous forme de nanofils peut permettre d'améliorer cette caractéristique, car les structures obtenues tolèrent des variations de volume beaucoup plus importantes que le matériau massif, et la surface développée importante du silicium nanostructuré permet une lithiation/délithiation plus rapide.

L'intérêt considérable apporté aux nanostructures de silicium pour la réalisation de batteries Li-ion a entrainé nombre de recherches concernant l'utilisation de ces nanostructures pour le stockage électrochimique de l'énergie, et en particulier pour les supercondensateurs.

II.D. Etat de l'art des supercondensateurs à base de silicium

Les premiers travaux décrivant l'utilisation du silicium comme matériau d'électrodes de supercondensateurs furent effectués dès la fin des années 1990[155], cependant, la très grande majorité des résultats ont été rapportés depuis 2010. Le **Tableau II.D-9** présente l'ensemble des résultats publiés à ce jour concernant des électrodes de supercondensateurs employant du silicium nanostructuré.

II.D.1. Nanostructures par synthèse descendante

II.D.1.i. Silicium poreux (p-Si)

Plusieurs électrodes et dispositifs supercondensateurs utilisant le silicium poreux ont été décrits dans la littérature. La grande réactivité du silicium poreux, ainsi que sa faible conductivité électronique proscrivent cependant son utilisation directement en tant que matériau d'électrode. La plupart des études utilisent donc une couche conductrice conforme, recouvrant le p-Si, afin de le passiver et d'augmenter sa conductivité électrique. De l'or a notamment été déposé, permettant d'obtenir les premiers dispositifs supercondensateurs utilisant des électrodes de silicium, livrant des composants possédant des valeurs de capacités raisonnables,[155], [156] de l'ordre de la centaine de $\mu F.cm^{-2}$. Le dépôt conforme de matériau pseudo-capacitif conducteur, comme TiN[172], [173] a de la même manière permis d'améliorer la stabilité du silicium poreux, et d'apporter une importante augmentation de la capacité du matériau.

Enfin, la graphitisation et le dépôt de carbone de façon conforme sur le silicium poreux ont été étudiés de façon approfondie par l'équipe de Cary L. Pint de l'université de Vanderbilt, aux États-Unis.[174]–[177] L'utilisation de cette couche passivante permet d'étendre la fenêtre électrochimique de stabilité du silicium poreux de plusieurs volts (jusqu'à 2,7 V en électrolyte organique) et d'augmenter la stabilité au cyclage. Des prototypes très prometteurs ont notamment été développés, combinant un supercondensateur utilisant du silicium poreux passivé par carbone sur l'une des faces du wafer de silicium, et une cellule solaire sur l'autre face, construisant un dispositif combiné de récupération et de stockage d'énergie.[177], [178]

Electrode	Année	Electrolyte	Voltage	Capacité surfacique[a] ($mF.cm^{-2}$)	Densité d'énergie[a,b] ($mJ.cm^{-2}$)	Densité de puissance[a,c] ($mW.cm^{-2}$)	Performances en cyclage[d]	Réf.
Performances d'une électrode en demi-cellule								
D-Si-NWs /NiO	2011	2 M KOH	-0,9;-0,4 V vs. Ag/AgCl	360	45*	*0,01**	-3% 1000 cycles	[179]
D-Si-NWs/ SiC	2012	1 M KCl	-0,2;0,6 V vs. Ag/AgC	1,7	0,54*	*NC*	-5% 1000 cycles	[180]
D-p-Si-NWs/ C	2014	EMI TFSI	-1;1,7 V vs. Ag	325	1180*	*0,013**	NC	[157]
D-Si-NWs/C	2016	1 M Na_2SO_4	0,7 V	25,6	0,12-6,3*	0,7-0,035	-25 % 25000 cycles	[181]
Performance en dispositif symétrique								
D-p-Si/Au	1999	0,025 Et_4NBF_4 PC	0,5 V	0,13	0,016*	NC	NC	[155]
D-p-Si/Au	2007	H_2SO_4	NC	0,320	NC	NC	NC	[156]
D-p-Si/Au	2007	1 M $LiClO_4$ PC :DMC	NC	0,04	NC	NC	NC	[156]
M-Si-NWs poreux par lithiation	2010	Et_4NBF_4 PC	2,5 V	22*	23-68*	22-6*	NC	[182]
D-p-Si/C	2013	$EMIBF_4$	2,7 V	3*	5-9*	1,8-0,13*	-5% 5000 cycles	[174]
D-p-Si	2014	PEO $EMIBF_4$	0,55 V	0,014	0,0021*	NC	NC	[178]
D-p-Si/TiN	2014	0,5 M Et_4NBF_4 PC	2 V	2,6*	5,2*	*0,04**	-20 % 5500 cycles	[173]
D-p-Si-NWs/ C	2014	EMI TFSI	2,7 V	55*	30-200	*5,2-0,26*	-17 % 5000 cycles	[157]
D-p-Si/C	2015	PEO $EMIBF_4$	0,7 V	3,5	0,45-0,6	0,015-0,2	+3,5% 3000 cycles	[177]
D-Si-NWs/C	2015	H_3PO_4 PVA	0,8 V	6,8	2,2	*NC*	NC	[183]
D-p-Si/C	2016	$EMIBF_4$	2,5 V	1,2	0,1-0,9*	0,92-0,12*	-20 % 1000 cycles	[172]
D-p-Si/TiN	2016	$EMIBF_4$	2,5 V	3,1	0,2-14*	2,8-0,15*	+25 % 1000 cycles	[172]
D-p-Si/TiN	2016	$EMIBF_4$	2,5 V	28	NC	NC	NC	[172]
Travaux utilisant les Si-NWs CVD du laboratoire								
Performances d'une électrode en demi-cellule								
M-Si-NWs	2014	1 M Et_4NBF_4 PC	-1,1 ;-0,2 V vs. Ag/Ag^+	0,44	0,18*	NC	NC	[184]
M-Si-NWs/D	2015	$PYR_{13}TFSI$	4 V	0,105	0,084	0,94	-7% 10 000 cycles	[185]
Performance en dispositif symétrique								
M-Si-NWs	2012	1 M Et_4NBF_4 PC	1 V	0,0065	0,003	1,6	NC	[150]
M-Si-NWs / template AAO	2014	EMI-TFSI	4 V	0,034	0,272	2	-10% 4000 cycles	[186]
M-SiNTrs	2014	EMI-TFSI 1M PC	3 V	0,058	0,262	1,5	-18% 1 000 000 cycles	[187]
M-Si-NWs	2014	$PYR_{13}TFSI$	4 V	0,023	0,183-0,2	2-0,2	-25 % 8 000 000 cycles	[188]
M-Si-NWs	2014	NEt_3H TFSI	4 V	0,017	0,135	4	-27 % 5 000 000 cycles	[189]
M-Si-NWs/ PEDOT	2014	$PYR_{13}TFSI$	1,5 V	9	9-10,3	0,8-0,075	-20 % 3500 cycles	[190]
M-Si-NTrs / PPy	2015	$PYR_{13}TFSI$	1,5 V	14,5	16,3-15	0,8-0,075	-30 % 10 000 cycles	[191]
M-Si-NWs/MnO_2	2015	$PYR_{13}TFSI$ $LiClO_4$	2,2 V	13	14-32	0,55-0,22	-9% 5000 cycles	[192]
M-Si-NWs/ D/PEDOT	2016	N_{1114} TFSI	2,5 V	8,5	26-29	1,3-0,125	-20% 15 000 cycles	[193]

Les lettres D- et M- indiquent respectivement des nanostructures de silicium obtenues par synthèse descendante et montante. Si-NWs : nanofils de silicium ; Si-NTrs : nanoarbres de silicium ; p-Si : Silicium poreux ; C : carbone ; D : diamant ; AAO : Anodized Aluminum Oxide : alumine anodisée.

* a, b, c, d : même notes que pour le **Tableau II.B-5**

Tableau II.D-9 : Résultats principaux concernant des supercondensateurs à base de silicium

II.D.1.ii. Nanofils par synthèse descendante

De la même manière que le silicium poreux, la grande réactivité et fragilité des nanofils de silicium par synthèse descendante, ainsi que leur résistivité importante nécessite l'emploi d'une couche conductrice et/ou passivante à la surface du silicium. Plusieurs travaux font ainsi état de nanofils recouverts par NiO[194], SiC[195] ou du carbone.[157], [181]

L'équipe de Roya Maboudian de l'université de Berkeley s'est illustrée récemment, en obtenant de très grandes valeurs de capacités surfaciques, de l'ordre de 325 $mF.cm^{-2}$ pour une électrode en demi-cellule, grâce à des électrodes de nanofils de silicium poreux, recouverts d'une gangue ultra-fine de carbone.[157] L'utilisation de nanofils poreux, ainsi qu'un séchage sous fluide supercritique, permettent au matériau d'exposer une très importante surface spécifique, que vient recouvrir conformément une très fine couche de carbone déposé par CVD à 900 °C. La finesse de la couche de carbone, inférieure à 3 nm d'épaisseur, permet de préserver la surface spécifique du matériau, contrairement à d'autres dépôts plus épais, tels ceux de SiC, dont l'épaisseur supérieure à 10 nm occulte une partie de la porosité du matériau.

Remarque : la nanostructuration par synthèse descendante du silicium est une technique procédant certes à température ambiante, en solution aqueuse, simplement et rapidement, cependant la plupart des travaux décrits précédemment nécessitent des étapes de passivation ultérieures, par exemple par CVD, dépôt physique en phase vapeur ou carbonisation, réduisant les avantages de la synthèse descendante.

II.D.2. Nanostructures par synthèse montante

Le premier papier traitant de l'utilisation de nanofils de silicium « bottom-up » crus par CVD fut publié en 2010, par l'équipe de Yi Cui de l'université de Stanford. Dans ces travaux pionniers, les nanofils ont préalablement été rendus poreux par lithiation, afin d'augmenter la surface spécifique des nanofils d'un facteur 5 (passant de 20 $m.g^{-1}$ à environ 100 $m.g^{-1}$). De bonnes valeurs de capacités sont obtenues par ce moyen, avec 22 $mF.cm^{-2}$, cependant, aucune étude de la stabilité des structures lors du cyclage n'a été effectuée, et une présence résiduelle de lithium peut potentiellement décupler les valeurs de capacité tout en réduisant largement la durée de vie

A la connaissance de l'auteur, les seuls travaux ultérieurement publiés utilisant des nanostructures de silicium « bottom-up » ont fait appel à des nanofils et nanoarbres de silicium réalisés au sein du laboratoire où fut effectuée la présente thèse.

Les travaux de Fleur Thissandier (thèse CEA/DGA 2010-2013) ont permis de mettre en évidence l'intérêt des nanofils de silicium crus par CVD en tant qu'électrodes de supercondensateur tels quels. Suite à des travaux préliminaires, [150] l'influence du dopage a été étudiée, [184] prouvant l'intérêt d'utiliser des structures fortement dopées afin d'obtenir de bonnes réponses supercapacitives. Pour augmenter la capacité modérée des nanofils simples (de quelques dizaines à quelques centaines de $\mu F.cm^{-2}$), la croissance au sein d'une matrice d'alumine anodisée poreuse a par ailleurs été envisagée, livrant d'intéressantes nanostructures.[186]

La liberté autorisée dans la conception des électrodes a permis en particulier d'obtenir des « branches » sur des nanofils de silicium, donnant des « nano-arbres », possédant une surface développée plusieurs fois supérieure à celle des nanofils simples. [187] Ces travaux préliminaires portant sur des nanostructures non optimisées, une marge de progression potentiellement très importante dans l'augmentation de la surface spécifique pouvait être attendue à la suite de ces travaux.

Enfin, la fonctionnalisation des nanofils et nanoarbres par des polymères conducteurs électroniques,[190], [191], [193], [196] MnO_2[192] et du diamant,[197] a permis de profiter de l'excellente conductivité des nanostructures de silicium fortement dopées, pour obtenir des matériaux innovants, possédant de bonnes valeurs de capacités surfaciques, tout en conservant de fortes densités de puissance.

Les nanofils et nanoarbres de silicium possèdent ainsi des propriétés très avantageuses pour des applications supercondensateurs, à savoir :

- Une très grande stabilité électrochimique, avec une fenêtre de stabilité allant jusqu'à 4 V en milieu liquide ionique.[149]
- Une capacité surfacique relativement élevée, de l'ordre de 400 µF.cm^{-2} par électrode en demi-cellule pour des nano-fils, et jusqu'à 900 µF.cm^{-2} pour des nano-arbres non-optimisés.[187] Cette capacité est potentiellement largement améliorable, par optimisation de la nanostructuration.
- Une forte densité de puissance du fait de la très bonne conductivité électrique des structures (avec des densités de puissances maximum allant jusqu'à 250 mW.cm^{-2}).
- Une excellente stabilité au cyclage, avec jusqu'à plusieurs millions de cycles de charge/décharge pour moins de 20 % de pertes de capacité.
- Une grande facilité de fonctionnalisation, avec la possibilité d'électrodéposer conformément des matériaux.
- Une compatibilité complète avec les procédés de la micro-électronique et une grande liberté dans la synthèse des architectures nanostructurés.

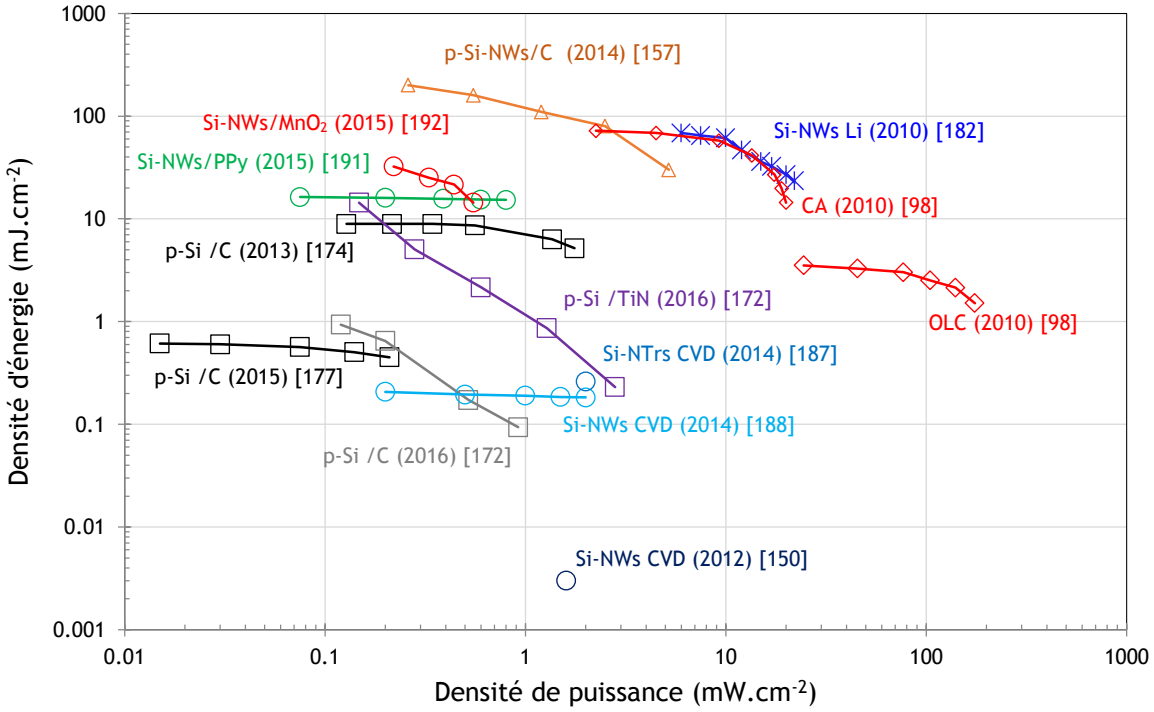


Figure II.D-16 Diagramme de Ragone des principaux résultats concernant des supercondensateurs à base de silicium nanostructuré, comparés aux résultats de micro-supercondensateurs à charbon actif et oignons de carbone (diamants en rouge) [98]. Légende : carrés : équipe de C. L. Pint, silicium poreux ; triangles : équipe de R. Maboudian, nanofils de silicium par synthèse descendante ; croix : équipe de Y. Cui, nanofils de silicium CVD lithiés ; cercles : nanofils et nanoarbres produits au sein du laboratoire.

II.E. Objectifs de la présente thèse

Dans le contexte énoncé précédemment, le silicium nanostructuré par synthèse montante constitue un matériau extrêmement prometteur comme matériau d'électrode supercondensateur, (très bonne stabilité électrochimique, thermique et mécanique) ou comme support conducteur à une fonctionnalisation de surface, par des matériaux pseudo-capacitifs ou d'EDLCs. Il s'agit d'une plate-forme polyvalente, pour la conception d'électrodes supercapacitives, et leur utilisation en micro-supercondensateurs intégrés « sur-puce ».

Cette thèse tente de répondre à plusieurs interrogations découlant des travaux précédemment décrits, en suivant trois axes principaux de travail :

- **L'optimisation des nanofils et nanoarbres de silicium :** Les nanostructures de silicium par synthèse montante pouvant être modifiées à l'envi, quelles valeurs de capacités surfaciques peuvent être atteintes par optimisation des nano-arbres de silicium ? Ces structures peuvent-elles apporter de nouvelles propriétés physico-chimiques intéressantes pour des applications supercondensateurs ? La croissance des nanostructures peut-elle être optimisée afin d'obtenir un grand nombre d'échantillons de façon reproductible, et de la manière la plus simple et rapide possible ?

- **La fonctionnalisation des nano-fils et nano-arbres crus par CVD :** Quelles améliorations peuvent apporter la fonctionnalisation des nanostructures de silicium ? Plusieurs types de fonctionnalisations peuvent-être envisagés sur les nanostructures : couches-minces « inertes », polymères conducteurs électroniques, petites molécules électroactives, matériaux pseudo-capacitifs.

- **L'intégration des nanostructures en dispositif micro-supercondensateurs « sur-puce » :** Quelles seraient les performances des nano-fils et nano-arbres de siliciums crus par CVD sur des dispositifs « interdigités » ? Quelle architecture optimale permettrait d'obtenir les meilleures valeurs de capacités, densités d'énergie et de puissance ? Est-il possible de réaliser un micro-supercondensateur sur puce « tout solide » à base de nanostructures de silicium « bottom-up » ? Quelles serait le comportement en température d'un tel dispositif ?

La suite de l'exposé abordera ainsi dans un premier temps les méthodes et techniques de croissance et de caractérisation d'électrodes à base de nano-fils et nano-arbres de silicium. Puis chaque axe de travail exposé ci-dessus sera étudié en détail.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Un exposé complet des principes généraux, des matériaux usuels ainsi que des applications des supercondensateurs a été développé dans ce chapitre. Les performances de ces composants permettent de les envisager en tant que micro-source d'énergie pour des applications novatrices. Une revue complète de l'état de l'art a alors été décrite concernant les dispositifs micro-supercondensateurs, et l'intérêt du silicium a été démontré pour ces applications. Enfin, les principaux résultats concernant l'utilisation du silicium nanostructuré ont été fournis, permettant de dégager plusieurs axes d'étude qui ont été étudiés durant la thèse.

Références

[1] G. Planté, *Recherches sur l'électricité*. Paris, 1883.

[2] J. Robert and J. Alzieu, "Accumulateurs au plomb," *Tech. l'ingénieur*, 2004.

[3] H. I. Becker, "Low voltage electrolytic capacitor." Google Patents, 1957.

[4] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 845–854, 2008.

[5] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, and P. Gómez-Romero, "Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 7, pp. 1777–1790, 2015.

[6] S. Zhang and N. Pan, "Supercapacitors performance evaluation," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 6, pp. 1–19, 2015.

[7] J. R. Miller, "Engineering electrochemical capacitor applications," *J. Power Sources*, pp. 1–10, 2016.

[8] J. R. Miller and A. F. Burke, "Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications," *Electrochem. Soc.*, vol. 17, no. 1, pp. 53–57, 2008.

[9] B. E. Conway, "Electrochemical science and technology. Transiton from 'Supercapacitor' to 'Battery' behavior in electrochemical energy storage," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 6, pp. 1539–1548, 1991.

[10] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000.

[11] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, "Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, 2014.

[12] J.-C. Lassègues, "Supercondensateurs," *Tech. l'ingénieur*, 2001.

[13] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault, *Electrochimie, des concepts aux applications*. Paris: Dunod, 2014.

[14] G. Gouy, "About the electric charge on the surface of an electrolyte," *J. Phys.Theor. Appl.*, vol. 9, pp. 457–468, 1910.

[15] A. Burke, "Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology," *J. Power Sources*, vol. 91, no. 1, pp. 37–50, 2000.

[16] C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Haefele, P. L. Taberna, P. Simon, and M. Salanne, "Confinement, Desolvation, and Electrosorption Effects on the Diffusion of Ions in Nanoporous Carbon Electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 39, pp. 12627–12632, 2015.

[17] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 9, pp. 2730–2731, 2008.

[18] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Ney York, 1999.

[19] T. Brousse, D. Belanger, and J. W. Long, "To Be or Not To Be Pseudocapacitive?," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5185–A5189, 2015.

[20] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, "Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?," *Science (80-.).*, vol. 343, no. 6176, pp. 1210–1211, 2014.

[21] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, and G. Amatucci, "A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications," *J. Power Sources*, vol. 115, no. 1, pp. 171–178, 2003.

[22] T. Brousse, M. Toupin, and D. Bélanger, "A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 4, p. A614, 2004.

[23] E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, R. Retoux, and C. Cougnon, "Toward fully organic rechargeable charge storage devices based on carbon electrodes grafted with redox molecules," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 23, p. 8599, 2014.

[24] L. G. H. Staaf, P. Lundgren, and P. Enoksson, "Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems," *Nano Energy*, vol. 9, pp. 128–141, 2014.

[25] P. Simon and Y. Gogotsi, "Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 1094–1103, 2013.

[26] S. L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J. G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, and G. Cao, "Nanostructured carbon for energy storage and conversion," *Nano Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 195–220, 2012.

[27] G. Wang, Z. Lei, and Z. Jiujun, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *ChemsucChem*, vol. 5, p. 797, 2012.

[28] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, and Z. Fan, "Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 4, 2014.

[29] W. K. Chee, H. N. Lim, Z. Zainal, N. M. Huang, I. Harrison, and Y. Andou, "Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 8, pp. 4153–4172, 2016.

[30] Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, and G. Yushin, "High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1337–1344, 2010.

[31] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, "Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer," *Science (80-.).*, vol. 313, no. 5794, pp. 1760–1763, Sep. 2006.

[32] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. Oxford (RU): Pergamon Press, 1984.

[33] J. Chmiola, C. Largeot, P. Taberna, P. Simon, J. Chmiola, C. Largeot, P. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors," *Science (80-.).*, vol. 328, no. 5977, pp. 480–483, 2010.

[34] P. Huang, D. Pech, R. Lin, J. K. McDonough, M. Brunet, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, "On-chip micro-supercapacitors for operation in a wide temperature range," *Electrochem. commun.*, vol. 36, pp. 53–56, 2013.

[35] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 18, pp. 3392–3395, Apr. 2008.

[36] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-.).*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.

[37] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff, and V. Pellegrini, "Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage," *Science (80-.).*, vol. 347, no. 6217, Jan. 2015.

[38] A. Gonzalez, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1189–1206, 2016.

[39] J. R. Miller, R. A. Outlaw, and B. C. Holloway, "Graphene Double Layer Capacitor with ac Line Filtering Performance," *Science*, vol. 329, no. 5999, pp. 44120–44120, 2010.

[40] Y. Gogotsi and P. Simon, "True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage," *Sci. Mag.*, vol. vol. 334, no. 2011, pp. 917–918, 2011.

[41] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 5, p. 1597, 2014.

[42] M.-S. Balogun, W. Qiu, W. Wang, P. Fang, X. Lu, and Y. Tong, "Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 4, pp. 1364–1387, 2015.

[43] R. Lucio-Porto, S. Bouhtiyya, J. F. Pierson, A. Morel, F. Capon, P. Boulet, and T. Brousse, "VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 141, pp. 203–211, 2014.

[44] O. Bondarchuk, A. Morel, D. Bélanger, E. Goikolea, T. Brousse, and R. Mysyk, "Thin films of pure vanadium nitride: Evidence for anomalous non-faradaic capacitance," *J. Power Sources*, vol. 324, pp. 439–446, 2016.

[45] D. Chen, Q. Wang, and G. Shen, "Ternary oxide nanostructured materials for supercapacitors : a review," *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 3, pp. 10158–10173, 2015.

[46] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, and G. Sabouraud, "The mechanisms of pyrrole electropolymerization," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 29, no. 5, pp. 283–293, 2000.

[47] P. Simon and A. Burke, "Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 17, no. 1, pp. 38–43, 2008.

[48] M. Lazzari, F. Soavi, and M. Mastragostino, "Mesoporous carbon design for ionic liquid-based, double-layer supercapacitors," *Fuel Cells*, vol. 10, no. 5, pp. 840–847, 2010.

[49] A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, and F. Soavi, "Ionic liquids for hybrid supercapacitors," *Electrochem. commun.*, vol. 6, no. 6, pp. 566–570, 2004.

[50] A. Brandt and A. Balducci, "Theoretical and practical energy limitations of organic and ionic liquid-based electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors," *J. Power Sources*, vol. 250, pp. 343–351, 2014.

[51] P. Hapiot and C. Lagrost, "Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids electrochemical reactivity in room-temperature Ionic liquids," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 7, pp. 2238–2264, 2008.

[52] Q. Abbas and F. Béguin, "High voltage AC/AC electrochemical capacitor operating at low temperature in salt aqueous electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 318, pp. 235–241, 2016.

[53] R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Pérez, F. Malbosc, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Capacitive Energy Storage from -50 to 100 C Using an Ionic Liquid Electrolyte," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 19, pp. 2396–2401, 2011.

[54] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future.," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 621–9, 2009.

[55] M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, "Ionic liquids at electrified interfaces," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 5, pp. 2978–3036, 2014.

[56] M. P. S. Mousavi, B. E. Wilson, S. Kashefolgheta, E. L. Anderson, S. He, P. Bühlmann, and A. Stein, "Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures that Optimize Specific Energy," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 5, pp. 3396–3406, 2016.

[57] A. Balducci, "Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors : A perspective article," *J. Power Sources*, pp. 1–7, 2016.

[58] T. P. Thuy Pham, C. W. Cho, and Y. S. Yun, "Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 2, pp. 352–372, 2010.

[59] N. Handa, T. Sugimoto, M. Yamagata, M. Kikuta, M. Kono, and M. Ishikawa, "A neat ionic liquid electrolyte based on FSI anion for electric double layer capacitor," *J. Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 1585–1588, 2008.

[60] A. Lewandowski and M. Galinski, "Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors," *J. Power Sources*, vol. 173, no. 2 SPEC. ISS., pp. 822–828, 2007.

[61] M. Brachet, "Micro-supercondensateurs tout solides à électrolyte ionogel," Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2015.

[62] M. Biso, M. Mastragostino, M. Montanino, S. Passerini, and F. Soavi, "Electropolymerization of poly(3-methylthiophene) in pyrrolidinium-based ionic liquids for hybrid supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 27, pp. 7967–7971, 2008.

[63] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak, "Ionic liquids as electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 26, pp. 5567–5580, 2006.

[64] D. MacFarlane and P. Meakin, "Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 20, pp. 4164–4170, 1999.

[65] P. Johansson, L. E. Fast, A. Matic, G. B. Appetecchi, and S. Passerini, "The conductivity of pyrrolidinium and sulfonylimide-based ionic liquids: A combined experimental and computational study," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 7, pp. 2074–2076, 2010.

[66] A. C. Forse, J. M. Griffin, C. Merlet, P. M. Bayley, H. Wang, P. Simon, and C. P. Grey, "NMR Study of Ion Dynamics and Charge Storage in Ionic Liquid Supercapacitors.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 22, pp. 7231–42, 2015.

[67] N. Hjalmarsson, D. Wallinder, S. Glavatskih, R. Atkin, T. Aastrup, and M. W. Rutland, "Weighing the surface charge of an ionic liquid," *Nanoscale*, vol. 7, no. 38, pp. 16039–16045, 2015.

[68] R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, S. Z. El-Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, and B. Roling, "An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 15, pp. 6849–6857, 2011.

[69] M. Z. Bazant, B. D. Storey, and A. A. Kornyshev, "Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 4, pp. 6–9, 2011.

[70] L. Dong, C. Xu, Y. Li, Z. H. Huang, F. Kang, and Q. H. Yang, "Flexible electrodes and supercapacitors for wearable energy storage: A review by category," *J. Mater. Chem. A*, vol. 00, pp. 1–27, 2016.

[71] Y. Gogotsi, "Materials science: Energy storage wrapped up.," *Nature*, vol. 509, no. 7502, pp. 568–70, 2014.

[72] S. Wang, B. Hsia, C. Carraro, and R. Maboudian, "High-performance all solid-state micro-supercapacitor based on patterned photoresist-derived porous carbon electrodes and an ionogel electrolyte," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 21, pp. 7997–8002, 2014.

[73] W. Shuang, B. Hsia, J. P. Alper, C. Carraro, Z. Wang, and R. Maboudian, "Comparative studies on electrochemical cycling behavior of two different silica-based ionogels," *J. Power Sources*, vol. 301, pp. 299–305, 2016.

[74] M. Brachet, T. Brousse, and J. Le Bideau, "All Solid-State Symmetrical Activated Carbon Electrochemical Double Layer Capacitors Designed with Ionogel Electrolyte," *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 3, no. 11, pp. A112–A115, 2014.

[75] M. Brachet, D. Gaboriau, P. Gentile, S. Fantini, G. Bidan, S. Sadki, T. Brousse, and J. Le Bideau, "Solder-Reflow Resistant Solid-State Micro-Supercapacitor based on Ionogels," *J. Mater. Chem. A*, pp. 11835–11843, 2016.

[76] B. Hsia, J. Marschewski, S. Wang, J. Bin In, C. Carraro, D. Poulikakos, C. P. Grigoropoulos, and R. Maboudian, "Highly flexible, all solid-state micro-supercapacitors from vertically aligned carbon nanotubes.," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 5, p. 055401, 2014.

[77] J. R. Miller, P. Simon, and S. Patrice, "Electrochemical Capacitors for Energy Management," *Science (80-.).*, vol. 321, no. 5889, pp. 651–652, 2008.

[78] S. Pan, J. Ren, X. Fang, and H. Peng, "Integration: An Effective Strategy to Develop Multifunctional Energy Storage Devices," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 1–19, 2016.

[79] Y. Huang, M. Zhong, Y. Huang, M. Zhu, Z. Pei, Z. Wang, Q. Xue, X. Xie, and C. Zhi, "A self-healable and highly stretchable supercapacitor based on a dual crosslinked polyelectrolyte.," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 10310, 2015.

[80] T. Chen, H. Peng, M. Durstock, and L. Dai, "High-performance transparent and stretchable all-solid supercapacitors based on highly aligned carbon nanotube sheets.," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 3612, 2014.

[81] G. Lee, D. Kim, D. Kim, S. Oh, J. Yun, J. Kim, S.-S. Lee, and J. S. Ha, "Fabrication of a stretchable and patchable array of high performance micro-supercapacitors using a non-aqueous solvent based gel electrolyte," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 1764–1774, 2015.

[82] S.-Y. Lee, K.-H. Choi, W.-S. Choi, Y. H. Kwon, H.-R. Jung, H.-C. Shin, and J. Y. Kim, "Progress in flexible energy storage and conversion systems, with a focus on cable-type lithium-ion batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 2414–2423, 2013.

[83] L. Hu, H. Wu, and Y. Cui, "Printed energy storage devices by integration of electrodes and separators into single sheets of paper," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 18, pp. 3–5, 2010.

[84] L. Hu and Y. Cui, "Energy and environmental nanotechnology in conductive paper and textiles," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 4, p. 6423, 2012.

[85] G. Valentine, L. Vojtech, and M. Neruda, "Design of solar harvested semi active RFID transponder with supercapacitor storage," *Adv. Electr. Electron. Eng.*, vol. 13, no. 4, pp. 344–349, 2015.

[86] M. D. Levi, M. R. Lukatskaya, S. Sigalov, M. Beidaghi, N. Shpigel, L. Daikhin, D. Aurbach, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, "Solving the capacitive paradox of 2D MXene using electrochemical quartz-crystal admittance and in situ electronic conductance measurements," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–11, 2015.

[87] Y. G. Majid Beidaghi, "Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 867–884, 2014.

[88] S. W. Lee, B. M. Gallant, H. R. Byon, P. T. Hammond, and Y. Shao-Horn, "Nanostructured carbon-based electrodes: bridging the gap between thin-film lithium-ion batteries and electrochemical capacitors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, p. 1972, 2011.

[89] Z. L. Wang, "Self-powered nanosensors and nanosystems," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 280–285, 2012.

[90] J. F. M. Oudenhoven, R. J. M. Vullers, and R. van Schaijk, "A review of the present situation and future developments of micro-batteries for wireless autonomous sensor systems," *Int. J. energy Res.*, vol. 36, pp. 1139–1150, 2012.

[91] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, and H. S. White, "Three-Dimensional Battery Architectures," 2004.

[92] K. Gerasopoulos, E. Pomerantseva, M. McCarthy, A. Brown, C. Wang, J. Culver, and R. Ghodssi, "Hierarchical three-dimensional microbattery electrodes combining bottom-up self-assembly and top-down micromachining," *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 6422–6432,

2012.

[93] A. Levasseur and B. Pecquenard, "Microsources d'énergie," *Tech. l'Ingénieur*, 2014.

[94] J. F. M. Oudenhoven, L. Baggetto, and P. H. L. Notten, "All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 10–33, 2011.

[95] M. S. Kim, B. Hsia, C. Carraro, and R. Maboudian, "Flexible micro-supercapacitors with high energy density from simple transfer of photoresist-derived porous carbon electrodes," *Carbon N. Y.*, vol. 74, pp. 163–169, 2014.

[96] J. Bin In, B. Hsia, J. H. Yoo, S. Hyun, C. Carraro, R. Maboudian, and C. P. Grigoropoulos, "Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide," *Carbon N. Y.*, vol. 83, pp. 144–151, 2015.

[97] D. Pech, M. Brunet, P. L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrente, V. Conédéra, and H. Durou, "Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 1266–1269, 2010.

[98] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P. Taberna, and P. Simon, "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," vol. 5, no. August, pp. 651–654, 2010.

[99] P. Huang, M. Heon, D. Pech, M. Brunet, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, S. Lofland, J. D. Hettinger, and P. Simon, "Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips," 2013.

[100] P. Huang, C. Lethien, S. Pinaud, K. Brousse, R. Laloo, V. Turq, M. Respaud, A. Demortière, B. Daffos, P. L. Taberna, B. Chaudret, Y. Gogotsi, and P. Simon, "On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors," *Science (80-.).*, vol. 351, no. 6274, pp. 691–695, 2016.

[101] F. Liu, A. Gutes, I. Laboriante, C. Carraro, and R. Maboudian, "Graphitization of n-type polycrystalline silicon carbide for on-chip supercapacitor application," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 11, pp. 2011–2014, 2011.

[102] Y. Q. Jiang, Q. Zhou, and L. Lin, "Planar MEMS Supercapacitor using Carbon Nanotube Forests," *2009 IEEE 22nd Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst.*, pp. 587–590, 2009.

[103] T. M. Dinh, D. Pech, M. Brunet, and a Achour, "High resolution electrochemical micro-capacitors based on oxidized multi-walled carbon nanotubes," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 476, p. 012106, 2013.

[104] Z.-S. Wu, K. Parvez, X. Feng, and K. Müllen, "Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities.," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2487, 2013.

[105] Z.-S. Wu, K. Parvez, X. Feng, and K. Müllen, "Photolithographic fabrication of high-performance all-solid-state graphene-based planar micro-supercapacitors with different interdigital fingers," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 22, p. 8288, 2014.

[106] J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. Strivastava, M. Conway, A. L. M. Reddy, J. Yu, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors.," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 1423–7, 2011.

[107] W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy, L. Ci, R. Vajtai, Q. Zhang, B. Wei, and P. M. Ajayan, "Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 8, pp. 496–500, 2011.

[108] R. Li, R. Peng, K. D. Kihm, S. Bai, D. Bridges, U. Tumuluri, Z. Wu, T. Zhang, G. Compagnini, Z. Feng, and A. Hu, "High-rate in-plane micro-supercapacitors scribed onto photo paper using in-situ femtolaser-reduced graphene oxide/Au nanoparticle microelectrodes," *Energy Environ. Sci.*, pp. 1458–1467, 2016.

[109] M. F. El-Kady and R. B. Kaner, "Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage.," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1475, 2013.

[110] Z. Liu, Z. S. Wu, S. Yang, R. Dong, X. Feng, and K. Müllen, "Ultraflexible In-Plane Micro-Supercapacitors by Direct Printing of Solution-Processable Electrochemically Exfoliated Graphene," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 2217–2222, 2016.

[111] J. Chang, S. Adhikari, T. H. Lee, B. Li, F. Yao, D. T. Pham, V. T. Le, and Y. H. Lee, "Leaf vein-inspired nanochanneled graphene film for highly efficient micro-supercapacitors," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 1–8, 2015.

[112] J. Lin, C. Zhang, Z. Yan, Y. Zhu, Z. Peng, R. H. Hauge, D. Natelson, and J. M. Tour, "3-Dimensional Graphene Carbon Nanotube Carpet-Based Microsupercapacitors With High Electrochemical Performance," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 72–78, 2013.

[113] M. Beidaghi and C. Wang, "Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 21, pp. 4501–4510, 2012.

[114] W.-W. Liu, Y.-Q. Feng, X.-B. Yan, J.-T. Chen, and Q.-J. Xue, "Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 33, pp. 4111–4122, 2013.

[115] T. M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, and D. Pech, "High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 20, p. 7170, 2014.

[116] C. C. Liu, D. S. Tsai, D. Susanti, W. C. Yeh, Y. S. Huang, and F. J. Liu, "Planar ultracapacitors of miniature interdigital electrode loaded with hydrous RuO2 and RuO2 nanorods," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 5768–5774, 2010.

[117] I. Nam, G. P. Kim, S. Park, J. Park, N. D. Kim, and J. Yi, "Fabrication and design equation of film-type large-scale interdigitated supercapacitor chips," *Nanoscale*, vol. 4, no. 23, pp. 7350–7353, 2012.

[118] X. Wang, B. D. Myers, J. Yan, G. Shekhawat, V. Dravid, and P. S. Lee, "Manganese oxide micro-supercapacitors with ultra-high areal capacitance.," *Nanoscale*, vol. 5, no. 10, pp. 4119–22, 2013.

[119] W. Liu, C. Lu, X. Wang, R. Y. Tay, and B. K. Tay, "High-performance microsupercapacitors based on two-dimensional graphene/manganese dioxide/silver nanowire ternary hybrid film," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1528–1542, 2015.

[120] Z. Zeng, X. Long, H. Zhou, E. Guo, X. Wang, and Z. Hu, "On-chip interdigitated supercapacitor based on nano-porous gold/manganese oxide nanowires hybrid electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 163, pp. 107–115, 2015.

[121] N. Kurra, Q. Jiang, and H. N. Alshareef, "A general strategy for the fabrication of high performance microsupercapacitors," *Nano Energy*, vol. 16, pp. 1–9, 2015.

[122] J. Han, Y.-C. Lin, L. Chen, Y.-C. Tsai, Y. Ito, X. Guo, A. Hirata, T. Fujita, M. Esashi, T. Gessner, and M. Chen, "On-Chip Micro-Pseudocapacitors for Ultrahigh Energy and Power Delivery," *Adv. Sci.*, vol. 2, no. 5, p. n/a–n/a, 2015.

[123] L. Li, J. Zhang, Z. Peng, Y. Li, C. Gao, Y. Ji, R. Ye, N. D. Kim, Q. Zhong, Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, and J. M. Tour, "High-Performance Pseudocapacitive Microsupercapacitors from Laser-Induced Graphene," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 5, pp. 838–845, 2016.

[124] J. Feng, X. Sun, C. Wu, L. Peng, C. Lin, S. Hu, and J. Yang, "Metallic Few-Layered VS 2 Ultrathin Nanosheets : High Two-Dimensional Conductivity for In-Plane Supercapacitors," pp. 17832–17838, 2011.

[125] L. Cao, S. Yang, W. Gao, Z. Liu, Y. Gong, L. Ma, G. Shi, S. Lei, Y. Zhang, S. Zhang, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Direct laser-patterned micro-supercapacitors from paintable MoS2 films," *Small*, vol. 9, no. 17, pp. 2905–2910, 2013.

[126] J. H. Sung, S. J. Kim, S. H. Jeong, E. H. Kim, and K. H. Lee, "Flexible micro-supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1467–1470, 2006.

[127] J. H. Sung, S. J. Kim, and K. H. Lee, "Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes," *J. Power Sources*, vol. 124, no. 1, pp. 343–350, 2003.

[128] N. Kurra, M. K. Hota, and H. N. Alshareef, "Conducting polymer micro-supercapacitors for flexible energy storage and Ac line-filtering," *Nano Energy*, vol. 13, pp. 500–508, 2015.

[129] Z. S. Wu, K. Parvez, S. Li, S. Yang, Z. Liu, S. Liu, X. Feng, and K. Müllen, "Alternating Stacked Graphene-Conducting Polymer Compact Films with Ultrahigh Areal and Volumetric Capacitances for High-Energy Micro-Supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 27, pp. 4054–4061, 2015.

[130] C. Meng, J. Maeng, S. W. M. John, and P. P. Irazoqui, "Ultrasmall integrated 3d micro-supercapacitors solve energy storage for miniature devices," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, pp. 1–7, 2014.

[131] W. Liu, X. Yan, J. Chen, Y. Feng, and Q. Xue, "Novel and high-performance asymmetric micro-supercapacitors based on graphene quantum dots and polyaniline nanofibers.," *Nanoscale*, vol. 5, no. 13, pp. 6053–6062, 2013.

[132] C. Zhang, J. Xiao, L. Qian, S. Yuan, S. Wang, and P. Lei, "Planar integration of flexible micro- supercapacitors with ultrafast charge and discharge based on interdigital nanoporous gold electrodes on a chip," *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 4, pp. 9502–9510, 2016.

[133] E. Eustache, R. Frappier, R. L. Porto, S. Bouhtiyya, J. F. Pierson, and T. Brousse, "Asymmetric electrochemical capacitor microdevice designed with vanadium nitride and nickel oxide thin film electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 28, pp. 104–106, 2013.

[134] S. C. Lee, U. M. Patil, S. J. Kim, S. Ahn, S.-W. Kang, and S. C. Jun, "All-solid-state flexible asymmetric micro supercapacitors based on cobalt hydroxide and reduced graphene oxide electrodes," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 50, pp. 43844–43854, 2016.

[135] T. M. Dinh, F. Mesnilgrente, V. Conédéra, N. A. Kyeremateng, and D. Pech, "Realization of an Asymmetric Interdigitated Electrochemical Micro-Capacitor Based on Carbon Nanotubes and Manganese Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 10, pp. A2016–A2020, 2015.

[136] C. H. Chen, D. S. Tsai, W. H. Chung, K. Y. Lee, Y. M. Chen, and Y. S. Huang, "Electrochemical capacitors of miniature size with patterned carbon nanotubes and cobalt hydroxide," *J. Power Sources*, vol. 205, pp. 510–515, 2012.

[137] M. F. El-Kady, M. Ihns, M. Li, J. Y. Hwang, M. F. Mousavi, L. Chaney, A. T. Lech, and R. B. Kaner, "Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage," *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 112, no. 14, pp. 4233–4238, 2015.

[138] W. Sun, R. Zheng, and X. Chen, "Symmetric redox supercapacitor based on micro-fabrication with three-dimensional polypyrrole electrodes," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 20, pp. 7120–7125, 2010.

[139] W. Chen, M. Beidaghi, V. Penmatsa, K. Bechtold, L. Kumari, W. Z. Li, and C. Wang, "Integration of carbon nanotubes to C-MEMS for on-chip supercapacitors," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 6, pp. 734–740, 2010.

[140] M. Beidaghi and C. Wang, "Micro-supercapacitors based on three dimensional interdigital polypyrrole/C-MEMS electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 25, pp. 9508–9514, 2011.

[141] C. Shen, X. Wang, W. Zhang, and F. Kang, "A high-performance three-dimensional micro supercapacitor based on self-supporting composite materials," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10465–10471, 2011.

[142] H. J. In, S. Kumar, Y. Shao-Horn, and G. Barbastathis, "Origami fabrication of nanostructured, three-dimensional devices: Electrochemical capacitors with carbon electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 8, pp. 3–6, 2006.

[143] S. Li, X. Wang, H. Xing, and C. Shen, "Micro supercapacitors based on a 3D structure with symmetric graphene or activated carbon electrodes," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 11, p. 114013, 2013.

[144] M. Beidaghi, W. Chen, and C. Wang, "Electrochemically activated carbon micro-electrode arrays for electrochemical micro-capacitors," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2403–2409, 2011.

[145] H. Durou, D. Pech, D. Colin, P. Simon, P.-L. Taberna, and M. Brunet, "Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy," *Microsyst. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 467–473, 2012.

[146] X. Wang, Y. Yin, X. Li, and Z. You, "Fabrication of a symmetric micro supercapacitor based on tubular ruthenium oxide on silicon 3D microstructures," *J. Power Sources*, vol. 252, pp. 64–72, 2014.

[147] X. Wang, Y. Yin, C. Hao, and Z. You, "A high-performance three-dimensional micro supercapacitor based on ripple-like ruthenium oxide-carbon nanotube composite films," *Carbon N. Y.*, vol. 82, no. C, pp. 436–445, 2015.

[148] M. Gnerlich, H. Ben-Yoav, J. N. Culver, D. R. Ketchum, and R. Ghodssi, "Selective deposition of nanostructured ruthenium oxide using Tobacco mosaic virus for micro-supercapacitors in solid Nafion electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 293, pp. 649–656, 2015.

[149] N. Berton, M. Brachet, F. Thissandier, J. Le Bideau, P. Gentile, G. Bidan, T. Brousse, and S. Sadki, "Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte," *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 31–34, 2014.

[150] F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, and S. Sadki, "Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications," *Electrochem. commun.*, vol. 25, no. 1, pp. 109–111, 2012.

[151] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1272–1281, 1990.

[152] T. Miura, M. Niwano, D. Shoji, and N. Miyamoto, "Kinetics of oxidation on hydrogen-terminated Si(100) and (111) surfaces stored in air," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 8, p. 4373, 1996.

[153] H. Han, Z. Huang, and W. Lee, "Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications," *Nano Today*, vol. 9, no. 3, pp. 271–304, 2014.

[154] C.-Y. Chen and C.-P. Wong, "Unveiling the shape-diversified silicon nanowires made by HF/HNO3 isotropic etching with the assistance of silver.," *Nanoscale*, vol. 7, no. 3, pp. 1216–23, 2015.

[155] S. E. Rowlands, R. J. Latham, and W. S. Schlindwein, "Supercapacitor devices using porous silicon electrodes," *Ionics (Kiel).*, vol. 5, no. 1–2, pp. 144–149, 1999.

[156] S. Desplobain, G. Gautier, J. Semai, L. Ventura, and M. Roy, "Investigations on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 4, no. 6, pp. 2180–2184, 2007.

[157] J. P. Alper, S. Wang, F. Rossi, G. Salviati, N. Yiu, C. Carraro, and R. Maboudian, "Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: Materials for extremely high energy density planar micro-supercapacitors," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1843–1847, 2014.

[158] N. Wang, Y. Cai, and R. Q. Zhang, "Growth of nanowires," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 60, no. 1–6, pp. 1–51, 2008.

[159] A. M. Morales and C. M. Lieber, "A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires," *Science (80-.).*, vol. 279, no. 5348, pp. 208–211, 1998.

[160] V. Schmidt, J. V Wittemann, and U. Gosele, "Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires.," *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)*, vol. 110, no. 1, pp. 361–388, 2010.

[161] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 89–90, 1964.

[162] D. Wang and C. M. Lieber, "Inorganic materials: nanocrystals branch out.," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 355–6, 2003.

[163] C. K. Chan, R. N. Patel, M. J. O'Connell, B. A. Korgel, and Y. Cui, "Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1443–1450, 2010.

[164] K. Risveden, K. A. Dick, S. Bhand, P. Rydberg, L. Samuelson, and B. Danielsson, "Branched nanotrees with immobilized acetylcholine esterase for nanobiosensor applications.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 5, p. 055102, 2010.

[165] J. Wang, F. Shen, Z. Wang, G. He, J. Qin, N. Cheng, M. Yao, L. Li, and X. Guo, "Point decoration of silicon nanowires: An approach toward single-molecule electrical detection," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 20, pp. 5038–5043, 2014.

[166] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, and T. F. Krauss, "Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 1, pp. 19–32, 2014.

[167] W. Sheng, B. Sun, T. Shi, X. Tan, Z. Peng, and G. Liao, "Quantum Dot-Sensitized Hierarchical Micro / Nanowire Architecture for Photoelectrochemical Water Splitting," *ACS Nano*, no. 7, pp. 7163–7169, 2014.

[168] G. Rosaz, B. Salem, N. Pauc, P. Gentile, A. Potié, A. Solanki, and T. Baron, "High-performance silicon nanowire field-effect transistor with silicided contacts," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 8, p. 085020, 2011.

[169] A. Peled, A. Pevzner, H. Peretz Soroka, and F. Patolsky, "Morphological and chemical stability of silicon nanostructures and their molecular overlayers under physiological conditions: towards long-term implantable nanoelectronic biosensors.," *J. Nanobiotechnology*, vol. 12, no. 1, p. 7, 2014.

[170] C. Calaza, M. Salleras, D. Davila, A. Tarancon, A. Morata, J. D. Santos, G. Gadea, and L. Fonseca, "Bottom-up Silicon Nanowire Arrays for Thermoelectric Harvesting," *Mater. Today Proc.*, vol. 2, no. 2, pp. 675–679, 2015.

[171] X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B. W. Sheldon, and J. Wu, "Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 1, p. n/a–n/a, 2014.

[172] D. S. Gardner, C. W. Holzwarth, Y. Liu, S. B. Clendenning, W. Jin, B. K. Moon, C. Pint, Z. Chen, E. Hannah, R. Chen, C. P. Wang, C. Chen, E. Mäkilä, and J. L. Gustafson, "Integrated on-chip energy storage using porous-silicon electrochemical capacitors," *Nano Energy*, vol. 25, pp. 68–79, 2016.

[173] K. Grigoras, J. Keskinen, L. Gronberg, J. Ahopelto, and M. Prunnila, "Coated porous Si for high performance on-chip supercapacitors," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 557, p. 012058 (4 pp.)–012058 (4 pp.), 2014.

[174] L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares, S. Chatterjee, W. R. Erwin, R. Bardhan, S. M. Weiss, and C. L. Pint, "Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3020, 2013.

[175] S. Chatterjee, R. Carter, L. Oakes, W. R. Erwin, R. Bardhan, and C. L. Pint, "Electrochemical and corrosion stability of nanostructured silicon by graphene coatings: Toward high power porous silicon supercapacitors," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 20, pp. 10893–10902, 2014.

[176] A. S. Westover, K. Share, R. Carter, A. P. Cohn, L. Oakes, and C. L. Pint, "Direct integration of a supercapacitor into the backside of a silicon photovoltaic device," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 21, pp. 2014–2017, 2014.

[177] A. P. Cohn, W. R. Erwin, K. Share, L. Oakes, A. S. Westover, R. E. Carter, R. Bardhan, and C. L. Pint, "All Silicon Electrode Photocapacitor for Integrated Energy Storage and Conversion," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 2727–2731, 2015.

[178] A. S. Westover, K. Share, R. Carter, A. P. Cohn, L. Oakes, and C. L. Pint, "Direct integration of a supercapacitor into the backside of a silicon photovoltaic device," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 21, pp. 2014–2017, 2014.

[179] B. Tao, J. Zhang, F. Miao, S. Hui, and L. Wan, "Preparation and electrochemistry of NiO/SiNW nanocomposite electrodes for electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 18, pp. 5258–5262, 2010.

[180] J. P. Alper, M. Vincent, C. Carraro, and R. Maboudian, "Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode material for aqueous micro-supercapacitor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 16, 2012.

[181] R. R. Devarapalli, S. Szunerits, Y. Coffinier, M. V. Shelke, and R. Boukherroub, "Glucose-Derived Porous Carbon-Coated Silicon Nanowires as Efficient Electrodes for Aqueous Micro-Supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.5b11240, 2016.

[182] J. W. Choi, J. McDonough, S. Jeong, J. S. Yoo, C. K. Chan, and Y. Cui, "Stepwise nanopore evolution in one-dimensional nanostructures," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1409–1413, 2010.

[183] L. Sun, X. Wang, K. Zhang, J. Zou, Z. Yan, X. Hu, and Q. Zhang, "Bi-functional electrode for UV detector and supercapacitor," *Nano Energy*, vol. 15, pp. 445–452, 2015.

[184] F. Thissandier, P. Gentile, N. Pauc, T. Brousse, G. Bidan, and S. Sadki, "Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient micro-supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 5, pp. 20–27, 2014.

[185] G. S. Gund, D. P. Dubal, D. Aradilla, W. Mueller-Sebert, G. Bidan, D. Gaboriau, P. Gentile, T. J. S. Schubert, J. Wimberg, S. Sadki, and P. Gomez-Romero, "Diamond-coated silicon nanowires for enhanced micro-supercapacitor with ionic liquids," in *2015 International Conference on Industrial Instrumentation and Control, ICIC 2015*, 2015, pp. 1125–1128.

[186] F. Thissandier, L. Dupré, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, D. Buttard, and S. Sadki, "Ultra-dense and highly doped SiNWs for micro-supercapacitors electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 117, pp. 159–163, 2014.

[187] F. Thissandier, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, and S. Sadki, "Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees?," *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 740–746, 2014.

[188] D. Aradilla, P. Gentile, G. Bidan, V. Ruiz, P. Gomez-Romero, T. J. S. Schubert, H. Sahin, E. Frackowiak, and S. Sadki, "High performance of symmetric micro-supercapacitors based on silicon nanowires using N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide as electrolyte," *Nano Energy*, vol. 9, pp. 273–281, 2014.

[189] D. Aradilla, P. Gentile, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, J. Wimberg, B. Iliev, T. J. S. Schubert, S. Sadki, and G. Bidan, "SiNWs-based electrochemical double layer micro-supercapacitors with wide voltage window (4 V) and long cycling stability using a protic ionic liquid electrolyte," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, p. 015004, 2014.

[190] D. Aradilla, G. Bidan, P. Gentile, P. Weathers, F. Thissandier, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, T. J. S. Schubert, H. Sahin, and S. Sadki, "Novel hybrid micro-supercapacitor based on conducting polymer coated silicon nanowires for electrochemical energy storage," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 50, p. 26462, 2014.

[191] D. Aradilla, D. Gaboriau, G. Bidan, P. Gentile, M. Boniface, D. Dubal, P. Gomez-Romero, J. Wimberg, T. J. S. Schubert, and S. Sadki, "An innovative 3-D nanoforest heterostructure made of polypyrrole coated silicon nanotrees for new high performance hybrid micro-supercapacitors.," *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 3, no. 26, pp. 13978–13985, 2015.

[192] D. P. Dubal, D. Aradilla, G. Bidan, P. Gentile, T. J. S. Schubert, J. Wimberg, S. Sadki, and P. Gomez-Romero, "3D hierarchical assembly of ultrathin MnO2 nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li- doped ionic liquid.," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. May, p. 9771, 2015.

[193] D. Aradilla, F. Gao, G. Lewes-Malandrakis, W. Müller-Sebert, P. Gentile, M. Boniface, D. Aldakov, B. Iliev, T. J. S. Schubert, C. E. Nebel, and G. Bidan, "Designing 3D Multihierarchical Heteronanostructures for High-Performance On-Chip Hybrid Supercapacitors: Poly(3,4-(ethylenedioxy)thiophene)-Coated Diamond/Silicon Nanowire Electrodes in an Aprotic Ionic Liquid," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 28, pp. 18069–18077, 2016.

[194] F. Lu, M. Qiu, X. Qi, L. Yang, J. Yin, G. Hao, X. Feng, J. Li, and J. Zhong, "Electrochemical properties of high-power supercapacitors using ordered NiO coated Si nanowire array electrodes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 104, no. 2, pp. 545–550, 2011.

[195] J. P. Alper, M. S. Kim, M. Vincent, B. Hsia, V. Radmilovic, C. Carraro, and R. Maboudian, "Silicon carbide nanowires as highly robust electrodes for micro-supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 298–302, 2013.

[196] D. Aradilla, M. Delaunay, S. Sadki, J.-M. Gérard, and G. Bidan, "Vertically aligned graphene nanosheets on silicon using an ionic liquid electrolyte: Towards high performance on-chip micro-supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 38, pp. 19254–19262, 2015.

[197] F. Gao, G. Lewes-Malandrakis, M. T. Wolfer, W. Müller-Sebert, P. Gentile, D. Aradilla, T. Schubert, and C. E. Nebel, "Diamond-coated silicon wires for supercapacitor applications in ionic liquids," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 51, pp. 1–6, 2015.

[198] W. Qian, F. Sun, Y. Xu, L. Qiu, C. Liu, S. Wang, and F. Yan, "Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 379–386, 2014.

[199] M. Lee, G.-P. Kim, H. D. Song, S. Park, and J. Yi, "Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 34, p. 345601, 2014.

[200] D. Bhattacharjya and J.-S. Yu, "Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 224–231, 2014.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation électrochimique des électrodes

La réalisation de nanostructures « bottom-up » de silicium fait appel à des techniques de croissance par dépôt en phase chimique qui seront décrites dans la première partie de ce chapitre. Les différents procédés de préparation d'échantillons, les mécanismes permettant la croissance ainsi que les paramètres physico-chimiques utilisés seront détaillés. Enfin, les méthodes d'élaboration des échantillons de nano-fils et nano-arbres réalisés durant la thèse seront abordées. Dans un second temps, la mesure des caractéristiques électrochimiques des électrodes produites durant la thèse, constituant un pivot essentiel des expériences réalisées, sera explicitée. Plusieurs méthodes standardisées ont été appliquées, permettant des mesures cohérentes des propriétés d'électrodes en demi-cellule ou de dispositifs supercondensateurs. Cette seconde partie détaillera les méthodes employées ainsi que les avantages et limitations de celles-ci.

I. CROISSANCE PAR CVD DE NANOSTRUCTURES DE SILICIUM 55

I.A. Présentation de la CVD 55

I.A.1. Principe 55
I.A.2. Utilisations 56
I.A.3. LP-CVD des matériaux du groupe IV 57

I.B. Réacteur utilisé EasyWire : Hot Wall LP-CVD 58

I.B.1. Introduction 58
I.B.2. Le réacteur 58
I.B.3. Lignes de gaz 59
I.B.4. Neutraliseur d'aérosols et de gaz en sortie ou « scrubber » 61
I.B.5. Maintenance du système 61

I.C. Mécanismes de croissance 62

I.C.1. Croissance du silicium à deux dimensions 62
I.C.2. Croissance de nano-fils de silicium par VLS 62
I.C.3. Croissance de nano-fils de silicium par VSS 64
I.C.4. Type de catalyseurs et compatibilité C-MOS 64

I.D. Paramètres de croissance 65

I.D.1. Température 65
I.D.2. Pressions 67
I.D.3. Dépôt du catalyseur 67
I.D.4. Dopage 72
I.D.5. Utilisation de HCl 75
I.D.6. Substrats 77

I.E. Cas des nano-arbres de silicium 78

I.E.1. Principe général 78
I.E.2. Méthodes en une étape. 78
I.E.3. En plusieurs séquences de CVD 79

I.F. Croissances types utilisées lors de la thèse 80

I.F.1. Croissance des troncs 80
I.F.2. Croissance des branches 81

II. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES D'ELECTRODES SUPERCAPACITIVES 83

II.A. Cellules électrochimiques 83

II.A.1. Dispositif à trois électrodes 83
II.A.2. Dispositif sandwich à deux électrodes 84
II.A.3. Mesures additionnelles 84

II.B. Grandeurs caractéristiques 85

II.B.1. Modèle électrique 85
II.B.2. Energie, puissance et efficacité 86
II.B.3. Définitions de grandeurs intensives 87

II.C. Méthodes électrochimiques 87

II.C.1. Voltammétrie Cyclique 87
II.C.2. Cyclage Galvanostatique Limité en Potentiel (GCLP) 88
II.C.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique 89
II.C.4. Autre méthodes 93

I. Croissance par CVD de nanostructures de Silicium

I.A. Présentation de la CVD

I.A.1. Principe

Les techniques de dépôts chimiques en phase gazeuse, plus communément appelés dépôts par CVD (pour Chemical Vapor Deposition) sont aujourd'hui couramment utilisées, à la fois dans l'industrie et dans la recherche.[1], [2] En effet, la très grande diversité des procédés CVD existants permet d'envisager des dépôts d'épaisseurs variables de quasiment l'ensemble des métaux, alliages, composés métalliques et semi-conducteurs, sur des substrats conducteurs ou isolants. Cette diversité de matériaux à déposer est par ailleurs multipliée par l'abondance des variantes de ce procédé de dépôt, par exemple à haute ou basse pression, dans un réacteur sous environnement statique ou dynamique ou par l'emploi de catalyseurs localisés, entrainant une croissance sélective et donc une structuration du substrat. Ainsi, ces techniques sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles allant des revêtements de protection contre l'usure ou la corrosion (chromisation, siliciuration…) de pièces industrielles volumineuses pour l'aéronautique jusqu'à l'élaboration de couches minces pour la microélectronique.

Le principe général régissant les dépôts par CVD peut être simplement résumé : il s'agit d'une ou plusieurs réactions chimiques de réactifs volatils en phase vapeur au voisinage d'une surface, produisant au moins un produit solide. Il peut s'agir d'une réaction intervenant entre les différents réactifs gazeux, ou bien directement entre le ou les précurseurs gazeux et la surface du substrat solide. L'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction chimique peut être fournie soit par la température du substrat, pour le cas de la CVD « classique », soit par d'autres sources d'énergie non thermique (plasma, laser…), et peut être abaissée par l'emploi d'un catalyseur. La **Figure I.A-1** présente un exemple d'équipement permettant des dépôts par CVD sur un substrat.

Plus en détail, le procédé de dépôt chimique en phase gazeuse sur un substrat est le résultat de plusieurs phénomènes concomitants, couramment traités dans le cas de procédés chimiques hétérogènes :

- Diffusion en phase gazeuse des réactifs sur le substrat et des produits gazeux du substrat vers la phase vapeur
- Adsorption des réactifs à la surface et désorption des produits volatils formés
- Réactions chimiques directement en phase gazeuse ou sur le substrat
- Diffusion de surface et/ou au sein du substrat des atomes déposés

Ces processus sont gouvernés à la fois par les paramètres thermodynamiques du système (pression, température…) et la composition chimique mais aussi par des paramètres cinétiques propres au type de réacteur employé, par exemple l'hydrodynamique des flux de gaz entrants et sortant dans le réacteur, pour un procédé « dynamique ». L'ajout d'un catalyseur pouvant être en phase liquide ou solide, et l'influence de paramètres cruciaux tels la préparation des substrats ou la contamination du réacteur compliquent d'autant plus la compréhension globale du procédé, ainsi beaucoup d'expérimentateurs se contentent d'une approche empirique ou semi-empirique du dépôt.

Bien qu'utilisée dans des applications technologiques de pointe, la CVD est une technique de dépôt connue de longue date. Les premiers exemples d'utilisation de la CVD furent réalisés dans la seconde moitié du XIXème siècle, par exemple par Wöhler[3] qui réalisa dès 1855 des dépôts de tungstène sous hydrogène à partir de WCl_6, technique que l'industrie des lampes mit par la suite à profit pour la réalisation de filaments. L'utilisation de la CVD pour le dépôt du silicium par réduction de $SiCl_4$ a quant à elle été rapportée dès 1909[4] et 1927[5], soit bien avant la généralisation de son utilisation pour l'industrie électronique.

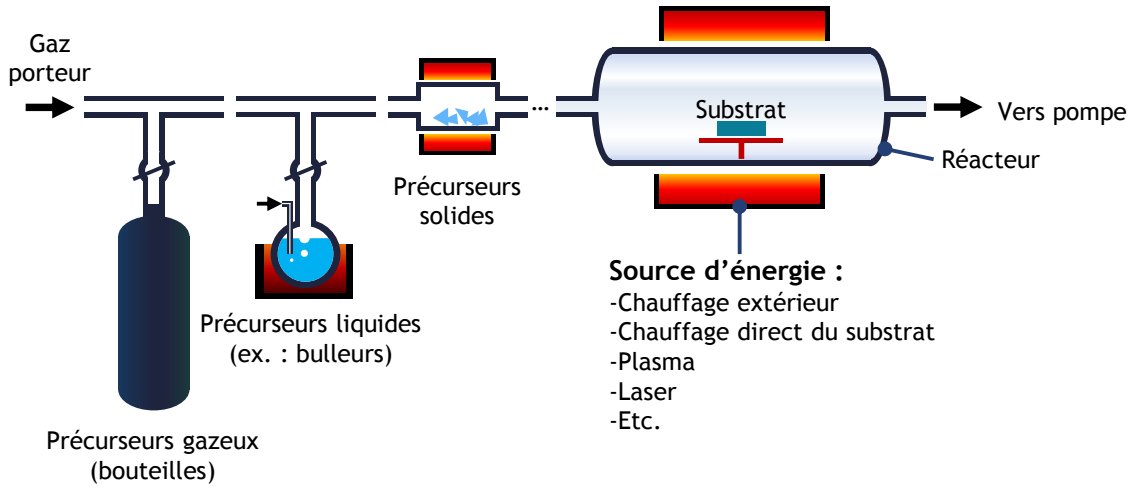


Figure I.A-1 Exemple de dispositif de dépôt par CVD sous flux de gaz.

I.A.2. Utilisations

Le dépôt chimique en phase vapeur permet d'obtenir des matériaux aux propriétés intéressantes, et s'avère souvent complémentaire des autres méthodes de dépôt chimique ou physique, tels les dépôts électrolytiques, chimiques par immersion ou par pulvérisation cathodique etc. En effet les principaux avantages de la CVD sont :

- La bonne conformité des dépôts obtenus, même sur des substrats de formes complexes.
- La diversité et la pureté des matériaux déposés.
- La possibilité de contrôler finement la stœchiométrie des matériaux déposés, voire de les doper afin de contrôler leur conductivité électrique, pour des matériaux semi-conducteurs.
- Le contrôle accru de la cristallinité des dépôts, ceux-ci pouvant être en épitaxie sur le substrat.
- La possibilité de réaliser *in situ* des traitements du substrat (attaque chimique, passivation, traitement thermique…).
- La possibilité de déposer des matériaux irréalisables par d'autres procédés.

Cependant, certains inconvénients rendent le dépôt par CVD impropre pour des applications particulières :

- La température du dépôt est souvent élevée, empêchant l'utilisation de la CVD pour tout substrat sensible à la température.
- Les procédés CVD emploient la plupart du temps des précurseurs inflammables, toxiques ou corrosifs, pouvant dégrader le substrat. Ces précurseurs peuvent par ailleurs donner des sous-produits nécessitant un nettoyage fastidieux du réacteur.
- Les temps de réaction peuvent être longs.
- La complexité thermodynamique et cinétique du procédé.
- Le procédé peut être coûteux (procédé complexe, précurseurs onéreux, températures élevées, pureté du mélange dans le réacteur difficiles à contrôler…).

Concernant ce dernier point cependant, il est possible de réaliser des expériences de dépôt par CVD relativement simplement, pour un coût limité. En effet, un four tubulaire de paillasse combiné avec un tube de quartz raccordé à ses deux extrémités à un système de mélange de précurseurs gazeux (bulleurs, bouteilles), ainsi qu'une pompe en sortie permettent de réaliser des dépôts chimiques en phase vapeur pour un coût réduit. Par exemple, Z. Li et collègues [6] ont réalisé des dépôts contrôlés de graphène à température modérée (300°C) par CVD à l'aide d'un simple creuset contenant du benzène placé en amont du substrat placé au centre d'un four tubulaire, sous balayage d'hydrogène. Cette méthode permet un dépôt conforme pour un coût maitrisé, avec un équipement facilement accessible à tout laboratoire.

I.A.3. LP-CVD des matériaux du groupe IV

Comme précisé précédemment, certain matériaux ne peuvent être déposés par d'autres méthodes que par CVD. En particulier, les matériaux semi-conducteurs élémentaires du groupe IV, le silicium et le germanium, présentent un intérêt évident pour la micro-électronique, cependant, hormis *via* la CVD, le dépôt conforme de ces matériaux à des degrés de pureté et de cristallinité compatibles avec la micro-électronique, sur un temps raisonnable, relève de la gageure. En effet, la CVD est la seule méthode permettant, à la connaissance de l'auteur, le dépôt mono ou poly-cristallin de ces éléments en épitaxie avec le substrat avec des vitesses supérieures au nm/min, doublée de la possibilité de doper les couches déposées *in situ*, via l'introduction de gaz précurseurs d'impuretés servant de dopants.

La croissance du silicium ou du germanium par CVD est le plus souvent conduite à partir de précurseurs hydrures ou chlorures, tels le silane (SiH_4) ou le germane (GeH_4), le tetrachlorosilane ($SiCl_4$) ou les composés hydrochlorés intermédiaires (SiH_2Cl_2, SiH_3Cl…). Il est aussi possible de conduire la croissance à l'aide des dimères de ces précurseurs (ex. : Si_2H_6, Ge_2H_6), afin d'en améliorer la stabilité. Ces précurseurs étant gazeux ou proche de leur point d'ébullition à température ambiante, leur emploi est relativement aisé. Cependant, la plupart sont corrosifs, inflammables à l'air, et parfois extrêmement toxiques (la limite d'exposition au germane est de 0,2 ppm sur 8 h) de nombreuses précautions d'emploi doivent être respectées afin d'éviter tout accident au sein du réacteur. De plus, la croissance doit intervenir en environnement réducteur (sous dihydrogène, par exemple) afin d'éviter l'oxydation du silicium ou du germanium. Pour ces précurseurs, la réaction conduisant au dépôt est une réaction de dismutation du précurseur, favorisée à haute température et à basse pression. A titre d'exemple, l'**équation (I.A-1)** présente la réaction entrainant la croissance par CVD à partir du silane :

$$SiH_{4\,(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 2\,H_{2\,(g)} \qquad \textbf{(I.A-1)}$$

Les conditions de croissance requises pour la CVD de ces semi-conducteurs peuvent être réunies dans des réacteurs de types variables, pouvant être grossièrement classés en deux catégories :

- Les réacteurs « haute pression », regroupés sous l'abréviation de HP-CVD (High Pressure Chemical Vapor Deposition), fonctionnant usuellement à des pressions supérieures à 1 bar.
- Les réacteurs « basse pression », ou LP-CVD (Low Pressure CVD), regroupant ceux fonctionnant à des pressions inférieures à 1 bar.

Ces deux types de réacteurs suivent des principes analogues, mais certaines particularités rendent l'emploi d'un type ou d'un autre plus attractif selon l'application envisagée. Notamment, les réacteurs HP-CVD se distinguent par la rapidité du dépôt, reliée directement aux pressions partielles plus importantes des réactifs dans ces conditions. Cependant, cette amélioration cinétique intervient au détriment de l'homogénéité du dépôt et du contrôle qu'il est possible d'exercer sur celui-ci, ainsi, les dépôts de semi-conducteurs de qualité micro-électronique se font préférentiellement à l'aide d'un réacteur de type LP-CVD.

Ces deux procédés requérant des conditions drastiquement différentes, l'auteur n'a eu accès qu'au second type de réacteur, employé par le laboratoire, et qui sera décrit en détail dans la partie I.B. La suite

de la discussion se concentrera par conséquent sur les procédés LP-CVD, pour la croissance du silicium à partir du silane.

I.B. Réacteur utilisé EasyWire : Hot Wall LP-CVD

I.B.1. Introduction

Le réacteur utilisé durant ce travail de thèse pour produire tous les échantillons de silicium nanostructurés est un réacteur « EasyTube 3000 » commercialisé par la firme FirstNano[1]. Il s'agit d'un réacteur hautement polyvalent et automatisé, permettant des dépôts à des températures jusqu'à 1200°C sous basse pression (1-20 Torr). Le réacteur est complété par des cabinets de gaz, des générateurs de dihydrogène et un système de nettoyage des gaz et aérosols en sortie de réacteur, permettant d'assurer un niveau de sécurité optimum pour des croissances CVD utilisant des précurseurs hautement toxiques, pyrophoriques, inflammables ou corrosifs. La **Figure I.B-2** présente de façon simplifié le réacteur ainsi que les organes périphériques assurant son fonctionnement. Ce réacteur est entièrement dédié à la réalisation de dépôt de semi-conducteurs de type IV (Si/SiGe/Ge, et plus récemment Sn/Si, Sn/Ge), avec dopage contrôlé de type n ou p (via adjonction de PH_3 ou B_2H_6 respectivement), et avec la possibilité de réaliser ces croissances sous gaz chlorés (HCl).

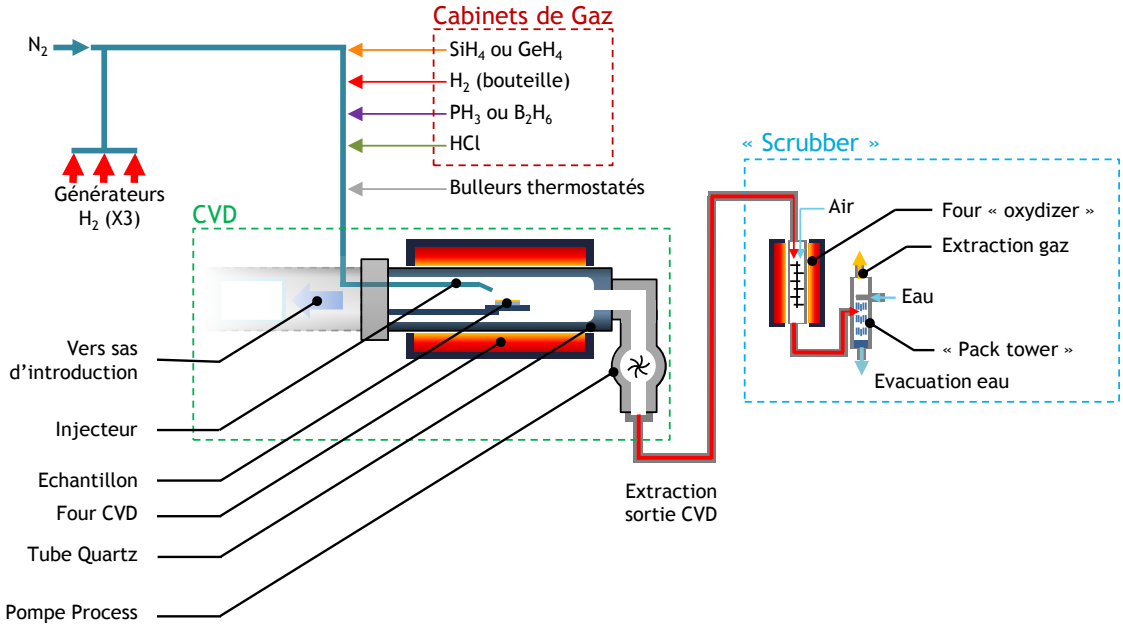


Figure I.B-2 Schéma présentant le réacteur CVD EasyTube, ainsi que les différents organes de sécurité permettant son fonctionnement

Le pilotage du réacteur est entièrement automatisé, permettant des conditions de confort et de sécurité accrues pour les opérateurs. L'automate de contrôle permet ainsi une gestion relativement simple pour l'utilisateur des paramètres analogiques du réacteur (flux de gaz, températures de consigne...), des commandes binaires (ouvertures/fermetures de vannes, démarrage/arrêt pompe…) et des alarmes et marges de sécurité (détection de fuite, températures maximales…), qui peuvent ensuite être gérés automatiquement au cours de « recettes » de croissance. L'ensemble du système est par ailleurs raccordé aux réseaux électriques (alarmes, alimentation…), de fluides (eau de refroidissement, extraction, azote procédé et comprimé…) du bâtiment au sein duquel il est placé.

I.B.2. Le réacteur

La **Figure I.B-3** présente des vues de la machine de CVD ainsi que du réacteur de croissance. Ce dernier est constitué d'un tube en quartz de 13 cm de diamètre et 70 cm de long, placé à l'intérieur d'un

[1] Filiale de CVD Equipement Corporation, basée dans l'état de New York, USA

four résistif 3 zones. L'introduction des échantillons s'effectue par un sas, dans lequel les substrats sont placés sur un porte échantillon en quartz, qui est introduit automatiquement dans le réacteur après évacuation et purge sous diazote du sas isolé du réacteur, afin d'éviter l'entrée d'eau ou d'oxygène dans celui-ci. L'injection de gaz permettant la croissance est réalisée directement à l'aplomb du porte échantillon placé dans le réacteur, permettant une croissance homogène sur la surface du substrat introduit, représentant la surface d'un wafer de 100 mm de diamètre. La pression est contrôlée par la vitesse de rotation de la pompe « process », qui est asservie aux capteurs de pression présents dans le réacteur. Il est à noter que dans certains cas, il est nécessaire d'ajouter un flux de diazote en aval du réacteur, afin de permettre une meilleur stabilité de la régulation en pression, en effet, si le flux de gaz entrant dans le réacteur est trop réduit, la pompe peine à maintenir une pression constante, car fonctionnant en sous régime.

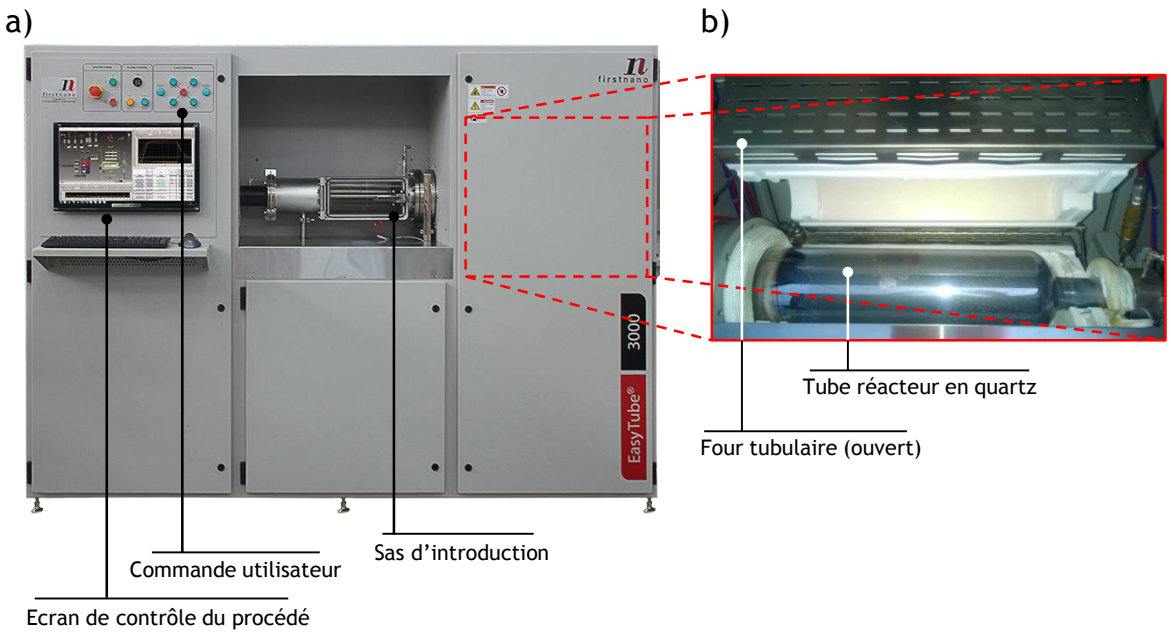


Figure I.B-3 Réacteur CVD EasyTube : **a)** Machine complète, **b)** réacteur en quartz et four tubulaire.

Ce réacteur est dénommé « hot-wall » CVD, ou réacteur à parois chaudes, car l'ensemble du tube est porté à la température de croissance à l'intérieur du four. Ainsi, lors de la croissance, le dépôt par CVD intervient aussi au niveau des parois du tube, qui peuvent alors être recouvertes d'éléments indésirables pour les croissances ultérieures (mauvais dopant, Ge, Sn…). Afin de recouvrir les couches sous-jacentes déposées par les croissances précédentes dans le réacteur, on réalise le plus souvent des croissances de silicium 2D « à vide » sans échantillons, permettant d'éviter la contamination des croissances ultérieures.

I.B.3. Lignes de gaz

L'ensemble des gaz utilisés dans les procédés, à l'exception du diazote, proviennent de bouteilles stockées dans des cabinets de gaz présentés en **Figure I.B-4**. Ces derniers permettent un stockage et une utilisation sous aspiration, avec des conditions accrues de sécurité. Ces cabinets délivrent donc les précurseurs à une pression déterminée par les détendeurs en sortie de bouteille à des MFCs (Mass Flow Controllers), qui permettent une gestion très précise du débit massique d'entrée du gaz en question au sein de la CVD.

Le dihydrogène peut être introduit d'une autre manière lors de la croissance : on peut ainsi employer des générateurs de dihydrogène, présents ici au nombre de trois, pouvant délivrer chacun un

débit maximum de 1 slpm[2] (Litre Standard par Minute) par électrolyse d'eau déminéralisée. Ces générateurs permettent de s'affranchir d'un stockage de bouteilles d'hydrogène, mais requièrent une maintenance accrue et un remplacement fréquent de leur eau, alourdissant la tâche de l'opérateur. Après des défaillances de ces générateurs, leur utilisation fut remplacée par l'utilisation d'une simple bouteille de dihydrogène ajoutée dans l'un des emplacements des cabinets de gaz.

Le réacteur fonctionnant à basse pression, il est raisonnable de supposer que le comportement des gaz suit la loi du gaz parfait. Ainsi, en régime stationnaire, connaissant le débit volumique D_x^v du composé x, son débit molaire D_x^m est donné par la relation suivante :

$$D_x^m = \frac{D_x^v}{V_m} \qquad \textbf{(I.B-2)}$$

où V_m est le volume molaire du gaz, qui, dans l'approximation des gaz parfaits est identique quel que soit l'élément, et vaut dans les conditions standard $V_m \cong 22.4\ L.mol^{-1}$. Considérant la conservation de la matière au sein du réacteur, le rapport entre la quantité de matière N_x du composé x, sur la quantité totale de moles N_{tot} présentes dans le réacteur s'écrit :

$$\frac{N_x}{N_{tot}} = \frac{D_x^m}{D_{tot}^m} \qquad \textbf{(I.B-3)}$$

qui donne donc, d'après la relation **(I.B-2)** :

$$\frac{N_x}{N_{tot}} = \frac{D_x^v}{D_{tot}^v} \qquad \textbf{(I.B-4)}$$

Par ailleurs, si l'on écrit la relation des gaz parfaits pour l'élément x et l'ensemble des éléments, on obtient :

$$\frac{N_x}{N_{tot}} = \frac{P_x.V_{réacteur}}{RT} \cdot \frac{RT}{P_{tot}V_{réacteur}} \qquad \textbf{(I.B-5)}$$

Ainsi, on peut calculer très simplement la pression partielle de l'élément x à partir de la pression totale et des débits volumiques entrants au sein de la CVD :

$$\boxed{P_x = \frac{D_x^v}{D_{tot}^v} \cdot P_{tot}} \qquad \textbf{(I.B-6)}$$

$$\text{avec } P_{tot} = \sum_i P_{x_i} \qquad \textbf{(I.B-7)}$$

[2] L'unité usuelle des débits volumiques au sein de la CVD est le « sccm » pour *standard cubic centimetre per minute*, ou $cm^3.min^{-1}$, et ses multiples, tel les slpm (standard litre per minute). Les débits rencontrés la plupart du temps dans la suite de l'exposé se situeront dans une gamme allant de 10 sccm à quelques slpm.

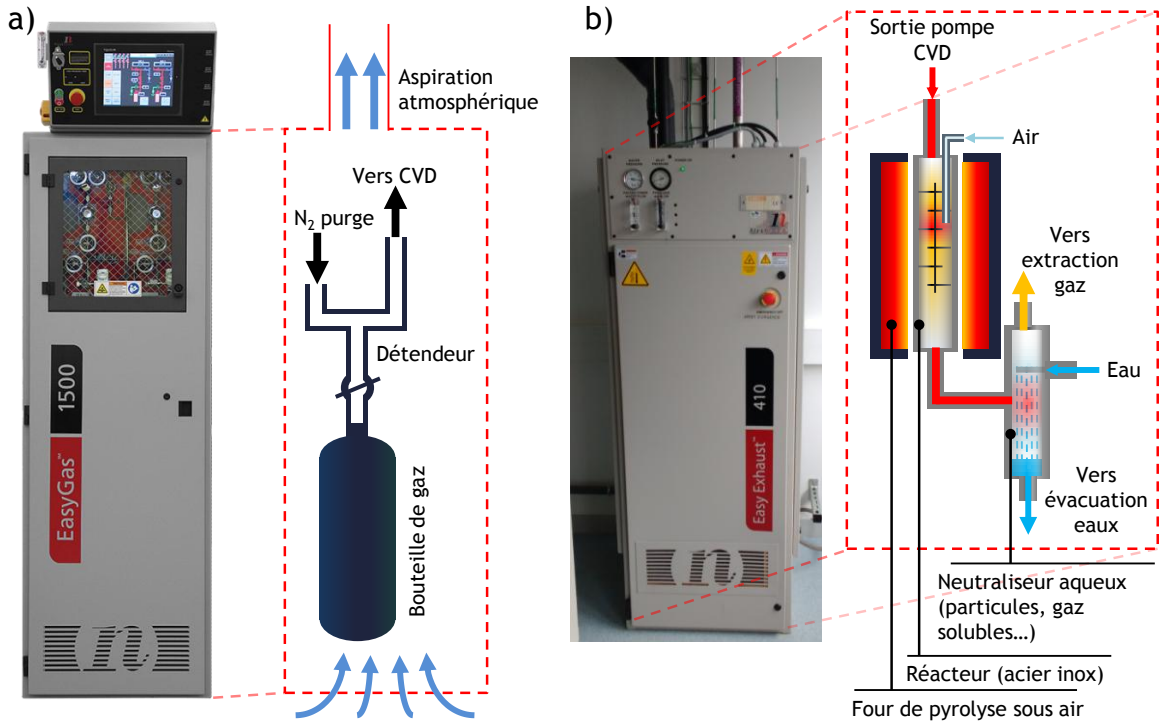


Figure I.B-4 a) Cabinet de gaz, **b)** « Scrubber »

I.B.4. Neutraliseur d'aérosols et de gaz en sortie ou « scrubber »

Afin d'éviter le rejet d'aérosols ou de gaz dangereux, le réacteur est équipé d'un « scrubber », permettant l'élimination par combustion sous air des gaz toxiques et inflammables sortant de la CVD, ainsi que l'absorption des particules ou suies pouvant être générées par le procédé de CVD, ou par la combustion précédente. Conformément aux normes environnementales et d'hygiène et sécurité, il est impossible de procéder à une croissance CVD sur le système si le « scrubber » n'est pas en état de fonctionnement.

Le fonctionnement du « scrubber » peut-être simplement résumé : les gaz en sortie de pompe « process » sont récupérés et pyrolysés au sein d'un réacteur en acier inoxydable, en présence d'oxygène, à une température de 800°C. Les particules présentes en sortie de ce four, et les gaz n'ayant pas été pyrolysés sont par la suite éliminés par mélange avec de l'eau, permettant de ne rejeter que des composés relativement inoffensifs pour l'environnement et les utilisateurs de la CVD (silice, eau, solution diluée d'HCl…).

I.B.5. Maintenance du système

Le système étant extrêmement automatisé, il est possible de lancer des croissances sans nécessiter d'actions de l'opérateur autres que la préparation et l'introduction des échantillons ainsi que l'écriture de la « recette » de croissance employée.

Cependant, la machine de CVD étant extrêmement complexe, avec des dizaines de pièces susceptibles de défaillance, des opérations de maintenance sont régulièrement nécessaires et des pannes sont fréquentes. L'auteur peut ainsi d'expérience décrire quelques-unes des pannes et réparations ayant agrémenté ses travaux de thèse, permettant une réflexion, parfois très profitable, sur d'autres sujets que les croissances CVD.

L'une des pièces maitresses de la CVD est la pompe « process », une pompe relativement volumineuse sans laquelle il est impossible d'évacuer le réacteur à des pressions permettant des croissances. Cette pompe, comme tout équipement présentant des pièces mobiles peut tomber en panne à la faveur d'une défaillance mécanique, où d'une usure de son contrôleur électronique et est restée hors-

service pendant plusieurs semaines, un certain nombre de fois au cours de la thèse, malgré la prévoyance des gestionnaires de la machine ayant prévu une pompe de rechange.

Le tube en quartz doit quant à lui être régulièrement changé, car l'alternance de cycles à pression atmosphérique / basse pression / haute et basse température peut générer une fatigue mécanique de la pièce. Cette fatigue a notamment conduit à l'implosion d'un tube, pendant une croissance sous gaz dangereux, heureusement sans présence de l'auteur et de son co-encadrant de thèse dans la pièce.

Enfin, le dispositif de neutralisation des gaz de sortie, conçu principalement pour l'élimination de suies carbonées et autres particules combustibles dans l'air, n'est pas adapté à l'utilisation de précurseurs silane ou germane. Lorsque du SiH_4 est pyrolysé dans le four du « scrubber », sa réaction avec l'oxygène forme de la silice qui peut s'accumuler dans le réacteur en acier inoxydable, pouvant conduire à une occlusion complète de ce réacteur, évènement s'étant malheureusement réellement produit au cours des premiers mois de la présente thèse. Cette occlusion n'ayant pas été prévue par les concepteurs du système, aucune mesure de maintenance préventive n'était en place auparavant, à tel point que le bouchon ainsi formé, un bloc de silice de plusieurs kilogrammes, endommageait irrémédiablement le réacteur, formant même à son niveau un renflement conséquent de la paroi du réacteur, dont l'épaisseur est pourtant proche de 10 mm d'acier inoxydable (!). A la suite de ce désagrément, entrainant un coûteux remplacement du réacteur et un arrêt de la CVD de plusieurs mois, un nettoyage périodique du réacteur du « scrubber » fut instauré, permettant d'éliminer à intervalles réguliers l'accumulation de silice au sein de cet élément.

I.C. Mécanismes de croissance

I.C.1. Croissance du silicium à deux dimensions

Lors de l'introduction de silane dans le réacteur sous atmosphère réductrice, à haute température et basse pression, plusieurs réactions peuvent intervenir :

- La décomposition en phase gaz du silane, produisant un aérosol de particules de silicium.
- La décomposition du silane catalysée par la surface du substrat, conduisant à un dépôt de silicium à deux dimensions (2D) sur la surface.

La première réaction peut être considérée comme indésirable durant la croissance, et est relativement peu favorable à basse pression, du fait de la difficulté de former des particules à faibles pressions partielle de silane.

Dans le cas de la dismutation du silane catalysée par le substrat, les phénomènes d'adsorption/diffusion des précurseurs et produits à la surface jouent un rôle prépondérant dans la vitesse de dépôt, et peuvent dépendre de paramètres difficilement modifiables tels l'état de surface du substrat. Pour plus de détails sur ces types de croissances, le lecteur intéressé pourra se référer à la thèse de Fabrice Oehler, soutenue en 2010.[7]

Pour les conditions de croissances employées par la suite, l'épaisseur de croissance 2D reste cependant très faible (invisible par microscopie électronique à balayage) et sera donc la plupart du temps négligée. [3]

I.C.2. Croissance de nano-fils de silicium par VLS

Il existe de nombreux mécanismes de croissance ascendante (aussi appelés croissance « bottom-up ») permettant d'obtenir des nano-fils de silicium. Plusieurs revues décrivent en détail ces différentes méthodes.[8], [9] Le mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS) de croissance de nano-fils de silicium est probablement le plus utilisé et documenté dans la littérature. Découvert dès 1964 par Wagner et Ellis,[10] il provient de la coexistence, durant les phases de croissance, des trois phases vapeur, liquide et solide. Ce

[3] Le dépôt 2D de silicium peut cependant aussi servir à passiver les parois du réacteur et du porte-échantillons, comme décrit dans la partie I.B.2.

mécanisme intervient lorsqu'un catalyseur métallique, le plus souvent de l'or, est déposé sur un substrat, par la suite soumis à une croissance CVD sous atmosphère de silane ou de chlorosilanes. On observe alors une croissance du silicium sous-jacente au catalyseur, sous forme de nano ou micro-fils de silicium, selon la direction <111>.

Ce procédé peut être résumé simplement : l'or forme un mélange eutectique avec le silicium à des températures relativement basses, comme on peut le constater sur le diagramme de phase reproduit en **Figure I.C-5**.[4] Ainsi, à des températures supérieures à 370 °C, l'or et le silicium forment un mélange liquide Au-Si en équilibre avec le silicium solide du substrat ou du nano-fil sous-jacent, le silicium étant en très large excès comparé à l'or. La composition du liquide est donnée par l'intersection de la courbe du liquidus du côté du silicium et de la température, et est à titre d'exemple, à l'équilibre, d'environ 30 % en Si pour 70 % d'or à une température de 650°C. De plus, l'or catalyse la réaction de dismutation du silane, permettant d'augmenter grandement la cinétique de celle-ci, et donc la quantité de matière de silicium déposée par CVD. Ce silicium, formé à l'interface gaz/Au-$Si_{(l)}$, va alors diffuser au sein de la goutte de liquide, augmentant la concentration en silicium de la goutte qui se trouve alors sursaturée en Si (hors équilibre), comme représenté par l'étape 2 en rouge sur la figure. Ce silicium va ainsi diffuser jusqu'à l'interface Au-$Si_{(l)}$ / $Si_{(s)}$ et se solidifier, permettant ainsi de réduire la concentration en Si de la goutte, et de retourner vers l'équilibre (étape 1 en bleu sur la figure).

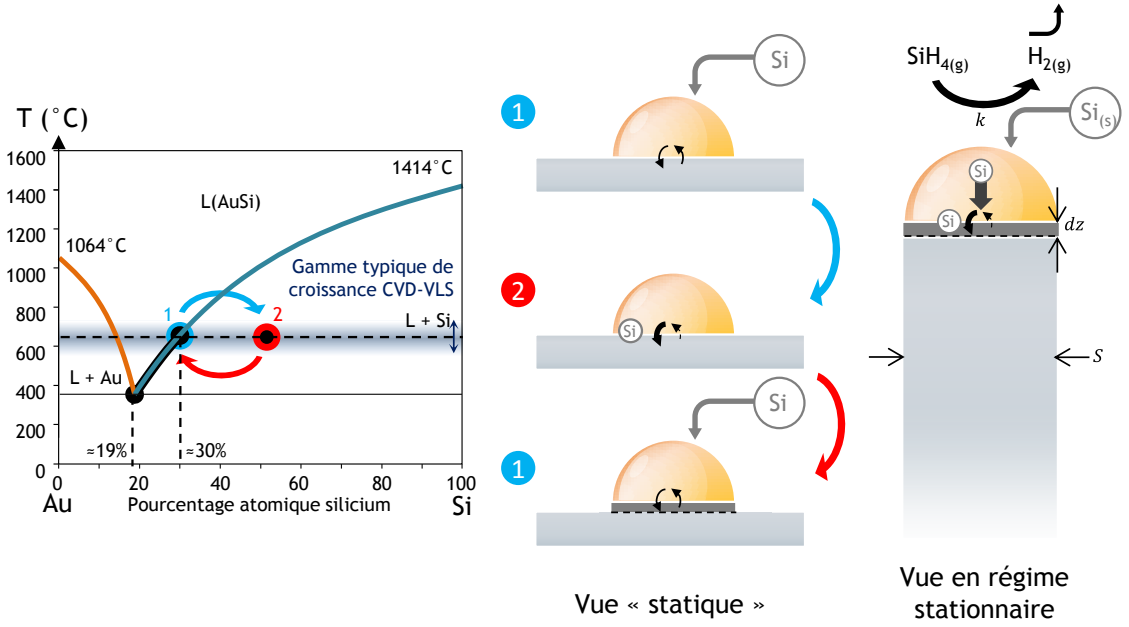


Figure I.C-5 Diagramme binaire Au/Si et illustrations du mécanisme VLS, dans une approche simplifiée « statique » et dans le cas du régime stationnaire.

Bien qu'il soit plus aisé de le représenter ainsi en deux étapes, ce phénomène intervient bien évidemment en continu, la goutte restant sursaturée à un point proche de l'équilibre, avec un flux constant de silicium apporté par la réaction de dismutation du silane, diffusant dans la goutte de liquide, et se déposant sous cette dernière. La précipitation du silicium peut s'effectuer théoriquement en tout point du liquide, cependant la minimisation de l'énergie interfaciale défavorise la création d'une nouvelle interface liquide/solide, l'interface goutte/substrat préexistante constitue donc le site privilégié de nucléation/précipitation du silicium. En effet, former du silicium solide à l'intérieur de la goutte de catalyseur, ou sur un point de l'interface liquide/gaz implique de créer une nouvelle interface liquide/solide, ce qui nécessite plus d'énergie que de précipiter le solide sur une interface préexistante.

[4] Ce diagramme de phase n'est valable *à priori* que pour les matériaux macroscopiques, mais l'on peut considérer qu'il reste une approximation raisonnable du comportement des phases à plus petite échelle, affirmation vérifiée numériquement et expérimentalement.[8] Par exemple, pour un catalyseur de 20 nm de diamètre, la température de l'eutectique n'est abaissée que d'environ 20°C.

Ce mécanisme favorise ainsi un dépôt uniquement à l'interface, sur une surface S relativement sphéroïde déterminée par la forme de la goutte de liquide mouillant la surface qui, si elle reste de section constante, permet la croissance de nanostructures filaires sous le catalyseur. Si le catalyseur présente des dimensions nanométriques, on observe alors la croissance d'un fil d'un diamètre du même ordre de grandeur, d'où l'appellation de *nano-fil*. Par ailleurs, la minimisation de l'énergie de l'interface liquide/solide permet une sélection de plans cristallins privilégiés pour la croissance, qui dans ce cas intervient préférentiellement selon la direction cristallographique <111> du silicium. Enfin, ce mécanisme permet la croissance d'un fil le plus souvent monocristallin en épitaxie sur le substrat.

Remarque : une étude cinétique fine permet de déterminer que la vitesse de croissance diminue avec le diamètre du nano-fil considéré, et est impossible en dessous d'un diamètre critique de croissance. Cette analyse provient de l'effet Gibbs-Thomson qui implique que la pression de vapeur saturante en silane augmente lorsque le diamètre de la gouttelette d'eutectique diminue.[11] *Cet effet, complexe à étudier, et n'intervenant de façon importante que pour des nano-fils de faible diamètre (estimé à 20-30 nm dans le cas des croissances intervenues lors de la thèse) ne sera pas abordé dans la suite de l'étude. Les croissances de nano-fils seront donc supposées intervenir à la même vitesse quel que soit le diamètre du nano-fil.*

I.C.3. Croissance de nano-fils de silicium par VSS

Il est possible que pour certains types de catalyseurs ou certaines conditions de croissance (températures modérément élevées), le mélange catalyseur-Si soit solide. Par exemple, le cuivre catalyse la dégradation du silane, et permet la croissance de nano-fils par formation d'un alliage Cu-Si,[12] solide dans les conditions de croissance. Selon l'état liquide ou solide du catalyseur, on parle alors respectivement de mécanisme VLS ou VSS (pour Vapeur Solide Solide).

Le mécanisme de croissance par VSS peut être considéré de façon relativement similaire au mécanisme VLS, à condition de prendre en considération la cinétique diffusionnelle moins favorable au sein d'un solide comparé à un liquide, ainsi que l'existence d'un « joint de grain » à l'interface entre le catalyseur solide et la surface de silicium, dont les paramètres de maille sont différents. Cette différence peut conduire à l'apparition de contraintes supplémentaires lors de la croissance du nano-fil, conduisant à une précipitation différente du silicium. Le lecteur intéressé pourra explorer plus en détail les phénomènes en jeu durant une croissance par VSS avec les travaux publiée par J. Tersoff, F. M. Ross et collègues. [12]

I.C.4. Type de catalyseurs et compatibilité C-MOS

Une abondante littérature détaille un grand nombre de catalyseurs possible permettant la croissance VLS ou VSS de nano-fils de silicium. L'or tient une place prépondérante en raison de sa disponibilité dans nombre de procédés standards de recherche et son emploi sous forme de films minces déposés par évaporation ou électrodépôt est des plus courants pour la plupart des laboratoires. Il est aussi possible d'utiliser des colloïdes commerciaux, de tailles maitrisées (dans une gamme comprise entre 2 et 250 nm), pour un contrôle optimum du diamètre des nano-fils obtenus. Par ailleurs, la stabilité chimique (en particulier dans l'eau et sous oxygène) et la non-toxicité de l'or facilitent les étapes de préparation d'échantillons, évitant par exemple de fastidieuses étapes de dépôts *in situ* dans la CVD. Enfin, l'argument principal de son emploi est la gamme de température relativement modérées permettant une croissance contrôlée, avec des vitesses de croissance importantes, dépassant 1 µm/min pour des conditions de LP-CVD usuelles.

La croissance de nano-fils selon les mécanismes VLS et VSS a été rapportée pour des éléments aussi divers que les métaux nobles (argent, platine, palladium), des métaux de transition (cuivre, cobalt, fer, manganèse, nickel, zinc, titane…) mais aussi le dysprosium, le osmium, le cadmium, le bismuth… Comme souligné par Schmidt *et al.*, un large choix de catalyseurs est possible, cependant la qualité et les conditions de croissance nécessaires à l'obtention de nano-fils varient considérablement d'un catalyseur à l'autre, ce qui rend toute comparaison entre différents types de catalyseurs difficile.

On peut cependant classer les catalyseurs selon le type de croissance et le diagramme de phase Au/catalyseur. Ainsi, seuls l'argent et l'aluminium se comportent de la même manière que l'or lors de la croissance, avec un diagramme de phase présentant un seul point eutectique, pour une concentration en

silicium supérieure à 10 %. Dans d'autres cas tels qu'avec le cuivre, le platine ou le titane par exemple une ou plusieurs phases siliciure peuvent se former à l'état solide, et la température de formation d'un eutectique est d'au moins 900 °C.

Bien que l'incorporation d'or au sein des nano-fils soit la plupart du temps négligeable, cet élément est fortement incompatible avec les technologies des semi-conducteurs. En effet, l'or est associé à la formation de défauts profonds dans la bande interdite du silicium, conduisant à une très forte augmentation des recombinaisons de porteurs de charge, extrêmement nuisibles à la qualité des circuits micro-électroniques. Ce métal est donc la plupart du temps banni des procédés CMOS, car conduisant à de catastrophiques effets, même sous forme de traces. Afin de rendre tout procédé utilisant les nano-fils de silicium compatible avec les procédés de la micro-électronique, l'utilisation d'un catalyseur alternatif, tel que le cuivre devra être envisagée. Cependant, l'auteur tient à souligner que la possibilité d'une croissance CVD VLS directement sur le « die » (le morceau de semi-conducteur comprenant un circuit imprimé) relève encore de la prospective à long terme. Des solutions plus simples et moins onéreuses sont en revanche envisageables, tel le « surface mount » d'échantillons CVD-VLS à côté du « die », rendant inutile l'utilisation d'un catalyseur autre que l'or.

I.D. Paramètres de croissance

I.D.1. Température

Le silane est une molécule thermodynamiquement instable (son enthalpie standard de formation est de 34.3 kJ.mol^{-1}),[13] cependant, l'énergie d'activation nécessaire à sa dégradation est suffisamment importante pour autoriser son stockage à température ambiante, sous atmosphère réductrice ou inerte. La dismutation du silane au sein du réacteur peut cependant intervenir quantitativement à toute température permettant de franchir la barrière d'activation de la réaction, que celle-ci intervienne de façon homogène en phase gaz, ou par catalyse hétérogène à l'interface $Si_{(s)}$ / gaz ou à l'interface Au-$Si_{(l)}$ / gaz. Lorsqu'on fait varier la température dans une gamme raisonnable (600-750°C), sans modifier les pressions partielles des précurseurs, il a été constaté que la cinétique de la réaction globale de formation du silicium solide, à l'instar de la plupart des procédés activés thermiquement, suit la loi d'Arrhénius :

$$\ln(v) \approx -\frac{E_a}{RT} + Cte \qquad \textbf{(I.D-8)}$$

où v est la vitesse de formation du silicium solide et E_a est l'énergie d'activation de la réaction en J.mol^{-1}. Un traitement cinétique rigoureux de la décomposition du silane en phase gaz et à l'interface avec du silicium a été proposé par Onischuk *et coll.*[14] et est décrit plus en détail dans la thèse de F. Oehler. Le **Tableau I.D-1** présente les différentes valeurs d'énergies d'activations déterminées dans la littérature et par les travaux du laboratoire. Il s'agit des valeurs mesurées pour la réaction globale décrite par l'équation **(I.A-1)**, celle-ci pouvant être fractionnée en un certain nombre de processus élémentaires (par exemple : adsorption du SiH_4 en surface, dégradation intermédiaire du SiH_4 en SiH_2, etc.), l'un d'eux correspondant à l'étape cinétiquement déterminantes fixant la valeur d'E_a de la réaction.

D'après le tableau, on comprend bien que la cinétique de formation des nano-fils est extrêmement favorisée par rapport à celle de films 2D ou d'un aérosol. Ainsi, aux facteurs préexponnentiels près, la réaction de formation du silicium solide à 650°C à partir du silane est potentiellement plusieurs ordres de grandeurs plus rapide lorsqu'elle est catalysée par l'or que par la simple surface du silicium, du fait de cette différence d'énergie d'activation (on trouve une différence de 5 ordres de grandeurs pour $E_{a(Si\text{-}NWs)}$ = 60 kJ.mol^{-1} et $E_{a(Si\text{-}2D)}$ = 150 kJ.mol^{-1}).

Remarque : le silicium plan constitue aussi un catalyseur de la dégradation du SiH_4 en Si, cependant, il s'agit d'un « moins bon catalyseur » que l'eutectique Au-Si.

Les travaux effectués précédemment au laboratoire ont permis de confirmer que la vitesse de la réaction suit bien la loi d'Arrhénius dans les conditions de LP-CVD utilisées. Ainsi, l'évolution du logarithme de la vitesse moyenne de croissance des nano-fils (en µm.h^{-1}) varie linéairement en fonction de

l'inverse de la température sur une plage de température comprise entre 450 et 700 °C, comme on peut le constater sur la **Figure I.D-6**, pour différentes pressions partielles de silane.

	E_a (kJ.mol^{-1})	Plage de température	Ref.
Réaction en phase gaz	214-250	520-1230 °C	[14]
Réaction de surface sur Si cristallin	200	775-1000°C	[15]
	148	475-725 °C	[14]
	150	600-800 °C	[16]
	180-196	500-700 °C	[17]
	154-188	500-750 °C	[7]
Formation de SiNWs par VLS catalysée par Au	66	450-700 °C	[18]
	50	550-900 °C	[19]
	92	400-600 °C	[20]
	74	500-800 °C	[21]
	80	450-600 °C	[22]
	230*	365-440 °C	[23]
	57-62	600-650 °C	[7]

Tableau I.D-1 : Energies d'activations mesurées pour la décomposition du silane en silicium solide et conditions de croissance, selon le procédé de décomposition. * Cette valeur élevée provient de la plage de température employée, beaucoup plus faible que pour les autres résultats.

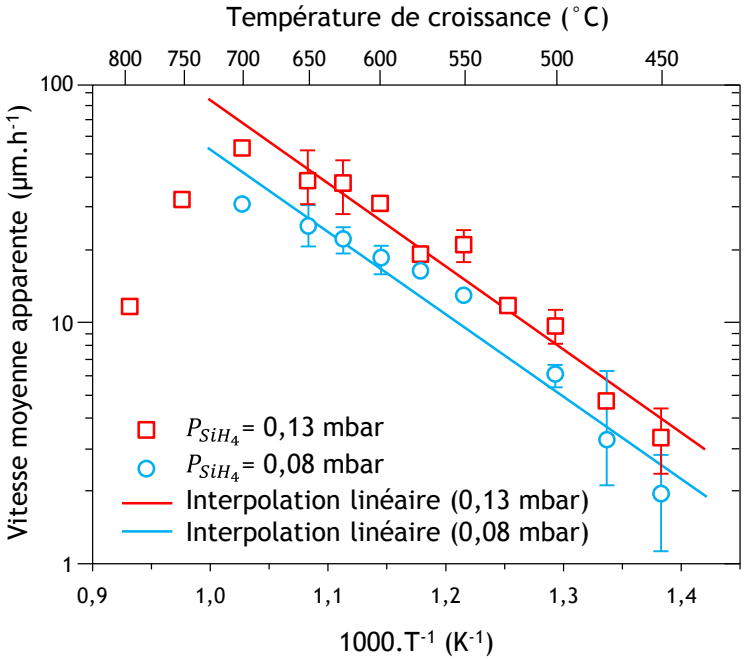


Figure I.D-6 Variation de la vitesse de croissance des nano-fils suivant la température, pour deux pressions partielles de silane (SiH_4 25 sscm et 15 sscm respectivement sous H_2 3700 sccm à 20 mbar) – extrait de la thèse de Florian Dhalluin.[18]

Les croissances présentées dans cette thèse ont été réalisées soit à 600 °C soit à 650 °C. Toutes choses égales par ailleurs, la différence de vitesse de croissance des nano-fils entre 600°C et 650°C peut être estimée à partir du rapport des vitesses de la réaction globale :

$$\frac{v(650°C)}{v(600°C)} \approx \frac{exp\left(\frac{E_a\,(Si-NWs)}{R.(650+273)}\right)}{exp\left(\frac{E_a\,(Si-NWs)}{R.(600+273)}\right)} = 1.56 \text{ avec } E_{a\,(Si-NWs)} \cong 60\ kJ.mol^{-1} \qquad \textbf{(I.D-9)}$$

Ainsi les croissances de Si-NWs réalisées à 650 °C sont environ 50 % plus rapides que celles effectuées à 600°C.

I.D.2. Pressions

Lors des dépôts de silicium à partir du SiH_4 par LP-CVD, la complexité des modèles cinétiques de catalyse hétérogène rend la détermination *à priori* des ordres de réaction ardue. Plusieurs études cinétiques ont cependant permis de déterminer expérimentalement les ordres globaux de la réaction en fonction des pressions partielles des précurseurs. Si l'on suppose que HCl et les gaz dopants n'ont aucune influence sur la cinétique de la réaction, ce qui a été démontré expérimentalement pour HCl[7] et qui est supposé vrai pour les dopants considérant leur concentration, la cinétique de la réaction de décomposition hétérogène du silane suit la loi de vitesse suivante :

$$v \sim Cte.\, {P_{SiH_4}}^{\alpha} {P_{H_2}}^{\beta}.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \textbf{(I.D-10)}$$

où α et β sont les ordres partiels de la réaction et E_a l'énergie d'activation de la réaction, dans les conditions d'application de la loi d'Arrhénius.

Les travaux effectués au laboratoire ont permis d'évaluer ces paramètres cinétiques pour les croissances 2D et celles des nano-fils, donnant respectivement les expressions suivantes (extraites de la thèse de F. Oehler)[7] :

$$v_{2D} \sim A.\, {P_{SiH_4}}^{0.94} {P_{H_2}}^{-0.44}.\exp\left(-\frac{170.10^3}{RT}\right) \qquad \textbf{(I.D-11)}$$

$$v_{Si-NWs} \sim A'.\, {P_{SiH_4}}^{1} {P_{H_2}}^{0}.\exp\left(-\frac{60.10^3}{RT}\right) \qquad \textbf{(I.D-12)}$$

Il apparait que pour ces deux types de croissances, la vitesse de réaction dépend linéairement de la pression partielle de silane, ainsi, un doublement de cette dernière induira un doublement de la vitesse de croissance des nano-fils de silicium ou des couches 2D formées à la surface de Si. La dépendance vis-à-vis de la pression partielle d'hydrogène reste cependant non triviale dans le cas des croissances 2D[5], mais peut être négligée pour les croissances de nano-fils de silicium.

Concernant la formation d'un aérosol de silicium en phase homogène, la formation de particules solides nécessite une réaction en phase gaz entre plusieurs molécules de SiH_x, produits par la dégradation du silane. Par exemple, la formation d'un dimère Si_2H_z suit une loi de vitesse en $v \sim P[SiH_x].P[SiH_y]$. Par conséquent, dans le cas de dépôts à basse pression, la faible pression partielle de silane défavorise largement cette réaction, dont la cinétique est déjà moins rapide que celle des réactions hétérogènes car présentant une barrière d'activation cinétique supérieure. Cette réaction sera donc négligée par la suite.

I.D.3. Dépôt du catalyseur

Plusieurs méthodes peuvent être appliquées pour le dépôt d'or préalable à la croissance par CVD-VLS. On distingue principalement trois méthodes de dépôts rencontrées dans la littérature, permettant d'obtenir différents types de croissances :

- Le dépôt par imprégnation des substrats avec des solutions colloïdales d'or.
- Le dépôt physique sous forme de couches minces, principalement conduit par évaporation ou pulvérisation cathodique.
- Le dépôt électrochimique, soit par électrodépôt, soit par déplacement galvanique d'une solution contenant des ions Au.

[5] Le mécanisme complexe décrit par l'équation (I.D-11) provient notamment de la dépendance de la vitesse à la désorption de l'hydrogène de la surface de silicium, constituant l'étape cinétiquement déterminante du processus[17]

La **Figure I.D-7** présente des images de microscopie électronique à balayage de dépôts typiques suivant ces trois méthodes, ainsi que les nano-fils obtenus pas croissance CVD-VLS subséquente.

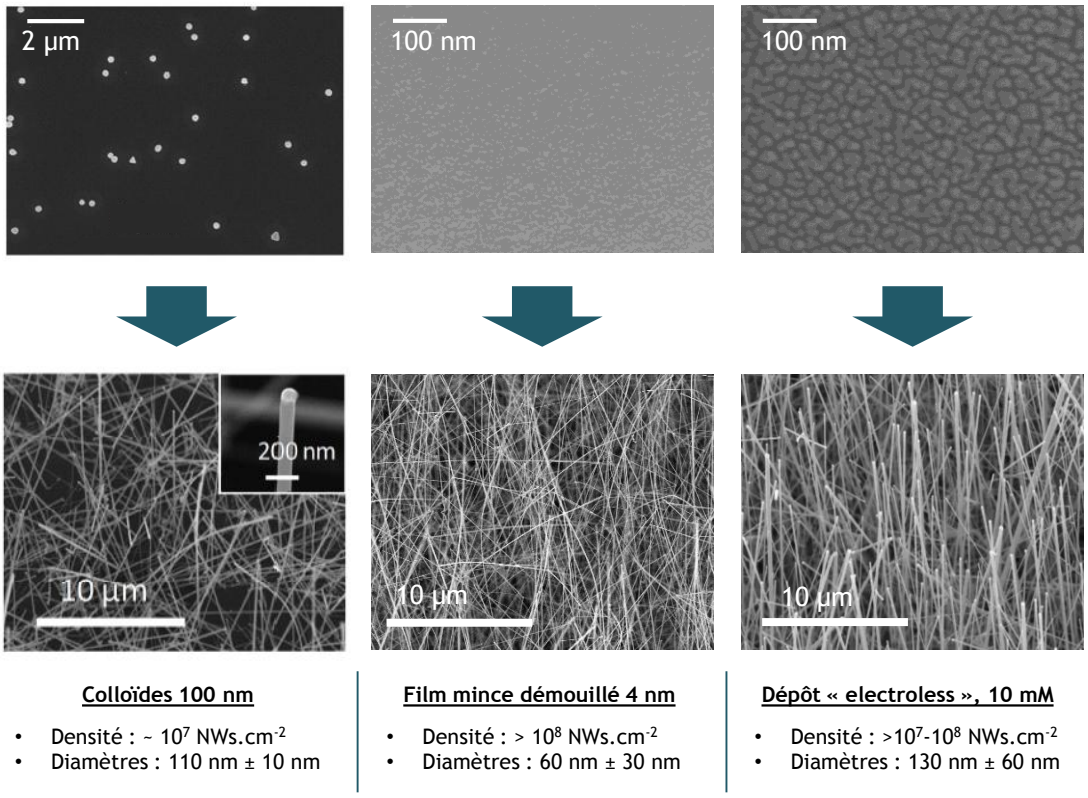


Figure I.D-7 Image de microscopie électronique à balayage de dépôts d'or sur substrats de silicium <111> avant croissance et des nanostructures obtenues après croissance à partir de ces échantillons. Les images correspondant aux colloïdes sont extraites de [24].

L'intérêt principal de la première méthode est de permettre un excellent contrôle de la taille du catalyseur utilisé ensuite pour faire croître des nano-fils de silicium. Dans des conditions optimales, il est relativement aisé d'obtenir des nano-fils présentant une dispersion en diamètre étroite autour d'un diamètre proche de celui des particules de colloïde utilisées. Le dépôt est de plus très simple à effectuer, pour un coût modéré, par simple trempage (« dip-coat ») ou dépôt de goutte (« drop-cast ») de solution colloïdale commerciale sur les substrats. Cependant, les dépôts utilisant cette méthode présentent des densités en nano-fils assez faibles, ou nécessitant d'effectuer de multiples dépôts successifs. Ainsi, les faibles densités obtenues rendent impropre l'utilisation de colloïdes pour l'obtention de grandes surfaces spécifiques.

Les dépôts physiques, conduits le plus souvent par évaporation d'or par effet Joule ou par faisceau électronique (« e-beam ») permettent d'obtenir un dépôt d'une couche mince d'or uniforme (ainsi qu'il est possible de l'observer sur la **Figure I.D-7**) dans une gamme allant de la fraction de nanomètre à quelques microns, avec un bon contrôle de l'épaisseur d'or déposée. Ces méthodes, plus lourdes à mettre en place que les dépôts chimiques, nécessite l'utilisation d'un bâti sous vide poussé afin de permettre un dépôt optimum du matériau, et occasionnent une consommation massive de métal précieux, car le dépôt intervient indistinctement sur le substrat, le porte échantillon et une partie du bâti de dépôt.

Enfin, les méthodes de dépôt électrochimique permettent de déposer sur le substrat des quantités variables d'or solide par réduction d'ions Au^{+} (ion aureux) ou Au^{3+} (ion aurique) en solution aqueuse. Cette réduction peut intervenir soit par électrolyse via application d'un courant cathodique permettant la réduction directe des ions or, soit par déplacement galvanique d'une solution d'ions or en présence d'un réducteur, occasionnant le dépôt spontané d'or sans application d'un courant extérieur. Ces méthodes, couramment utilisées en bijouterie et en microélectronique sont traitée par une abondante littérature détaillant un large éventail de conditions permettant l'obtention d'un dépôt de bonne qualité avec un

excellent contrôle de l'épaisseur et de l'homogénéité du dépôt.[25] De plus, le dépôt électrochimique est très économe en métal précieux car le dépôt n'est effectué que sur l'échantillon, et les divers bains de dépôt peuvent être recyclés, occasionnant une utilisation optimale de l'or. Afin d'éviter de fastidieuses étapes de branchement pour chaque échantillon, dans des cellules électrochimique *ad hoc*, la seconde méthode de déplacement galvanique, aussi appelée « or electroless », peut être préférée, car elle permet un dépôt rapide, par simple immersion des échantillons dans le bain de dorage. Cette dernière méthode sera abordée plus en détails dans la partie traitant de l'optimisation des nano-fils et nano-arbres de silicium. Une particularité remarquable du dépôt électrochimique est qu'il est possible de moduler aisément la structure du dépôt ainsi obtenu, pouvant présenter soit une croissance d'or solide sous forme d'ilots relativement sphéroïdes sur la surface du substrat, ou bien sous forme de film mince quasi-uniforme (comme on peut l'observer **Figure I.D-7**). Cette diversité des morphologies des dépôts entraine donc une grande polyvalence du dépôt, qui dans le premier cas peut ressembler à celui obtenu par solution colloïdale, et dans le second cas au dépôt par voie physique de film mince.

Pour le dépôt d'un film mince par électrochimie ou dépôt physique, le film de catalyseur ne permet pas, s'il reste à l'état de film, de former des nano-fils de silicium. Cependant, l'eutectique liquide Au-Si formé lors de l'augmentation de la température tend à « démouiller » sur une surface plane de silicium, afin de minimiser l'énergie interfaciale du catalyseur liquide en équilibre avec la surface de silicium et la phase vapeur.[26] On observe donc la formation de gouttelettes d'eutectique Au-Si, sur la surface, due à l'instabilité du film mince. Ces gouttelettes subissent un « murissement d'Ostwald » plus ou moins prononcé selon le temps de recuit à haute température et la quantité initiale d'or déposée, entrainant une augmentation progressive de la taille moyenne des gouttelettes, les plus grandes murissant au détriment des plus petites. Ce processus est résumé sur la **Figure I.D-8**.

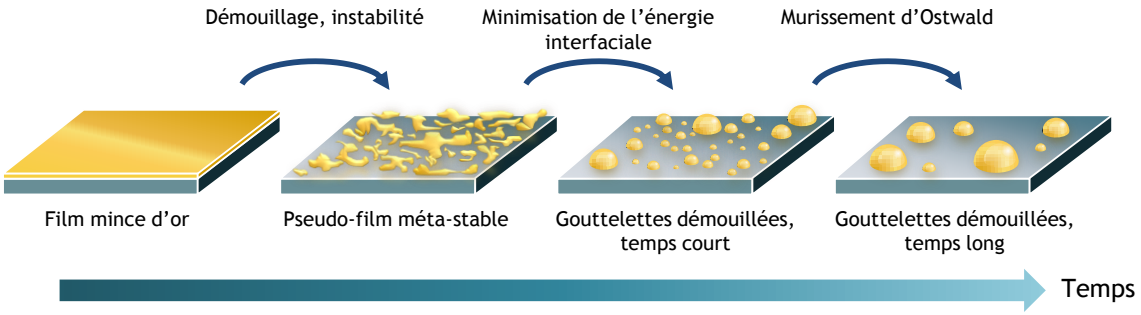


Figure I.D-8 Etapes principales du phénomène de démouillage de l'or sur le silicium, à une température supérieure à celle de l'eutectique Au-Si. Adapté de [7]

Ce phénomène dynamique et complexe a été relativement peu étudié dans la littérature, aussi l'approche empirique du phénomène est le plus souvent privilégiée.[6] Il a donc été remarqué qualitativement qu'une quantité plus importante d'or déposée sous forme de film mince entrainait la formation de gouttes d'eutectique d'un diamètre plus important, et qu'un recuit à plus haute température ou d'une durée plus importante augmentait le diamètre moyen des gouttelettes de catalyseur, suivant logiquement le mécanisme de murissement d'Ostwald attendu.

Il apparait que la relation entre le diamètre et la densité des catalyseurs n'est pas triviale, d'autant plus que la dispersion en taille des gouttelettes de catalyseur est assez large, comme on peut le constater sur la **Figure I.D-9**. La modulation de cette dispersion en taille et du diamètre moyen obtenu est cependant possible dans une certaine mesure en faisant varier les températures de croissance, temps de recuits et quantités d'or, et les densités obtenues par le démouillage de films minces d'or permettent d'obtenir d'excellentes densités de nano-fils sur le substrat.

[6] L'auteur tient d'ailleurs à souligner que les phénomènes de démouillage sont en outre extrêmement sensibles à toute contamination ou présence de défauts à la surface du substrat, ceux-ci pouvant influencer très largement la nucléation/croissance des gouttelettes de catalyseur. La nécessité de réaliser la préparation des substrats avec très grand soin est donc patente à l'aune de ces phénomènes.

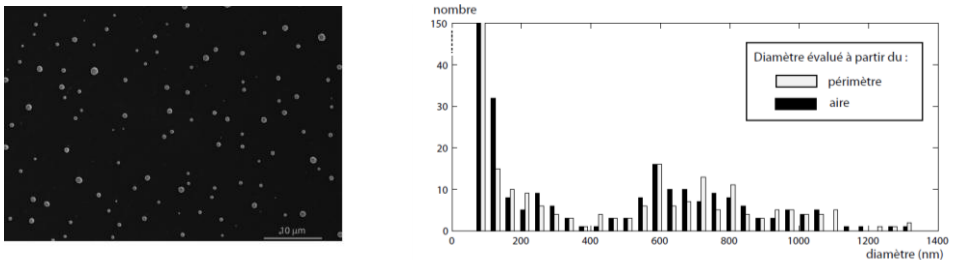


Figure I.D-9 Micrographies MEB et distribution en diamètre d'une population de gouttelettes d'Au-Si formée après recuit sous ultravide à 850°C pendant 10 minutes d'un film de 3 nm d'or déposé sur un substrat de silicium <111>.[7]

L'ensemble de ces techniques de dépôt peut soit être réalisé directement sur le substrat nu, occasionnant une croissance assez homogène de nano-fils sur la surface exposée au dépôt, soit sur un substrat ayant subi des étapes de micro-fabrication (« micro-patterning »), permettant ainsi l'obtention de catalyseurs de taille et de position définies sur le substrat, assurant une croissance de nano-fils bien maitrisés. Plusieurs moyens peuvent-être utilisés dans ce but, tels les procédés de lithographie optique ou électronique, le masquage par un système auto-organisé ou une couche nanostructurée sacrificielle (« template »). Selon la précision spatiale et la taille des motifs requises, l'expérimentateur pourra ainsi faire appel à l'une ou l'autre de ces techniques, dont les étapes principales sont résumées succinctement **Figure I.D-10.**

La lithographie optique, assez facile à mettre en œuvre permet par exemple de traiter des surfaces importantes rapidement et pour un coût limité, mais la précision des motifs obtenus reste le plus souvent inférieure à la centaine de nanomètres, empêchant par exemple le dépôt de plots de catalyseur nanométrique précisément.[27] Pour remédier à cette limite de précision, la lithographie par faisceau électronique peut être utilisée mais son coût reste prohibitif et l'obtention de grande surface nécessite des traitements longs et fastidieux. [22]

Enfin des procédés utilisant des couches nanostructurés, auto-assemblées ou présentant des motifs périodiques maitrisés, à l'instar des opales de sphères de silice ou de polystyrène[28] peuvent être envisagés, permettant de réaliser des motifs avec une excellente précision, de façon simple et peu coûteuse, mais sans une maitrise complète des motifs obtenus contrairement à la lithographie.

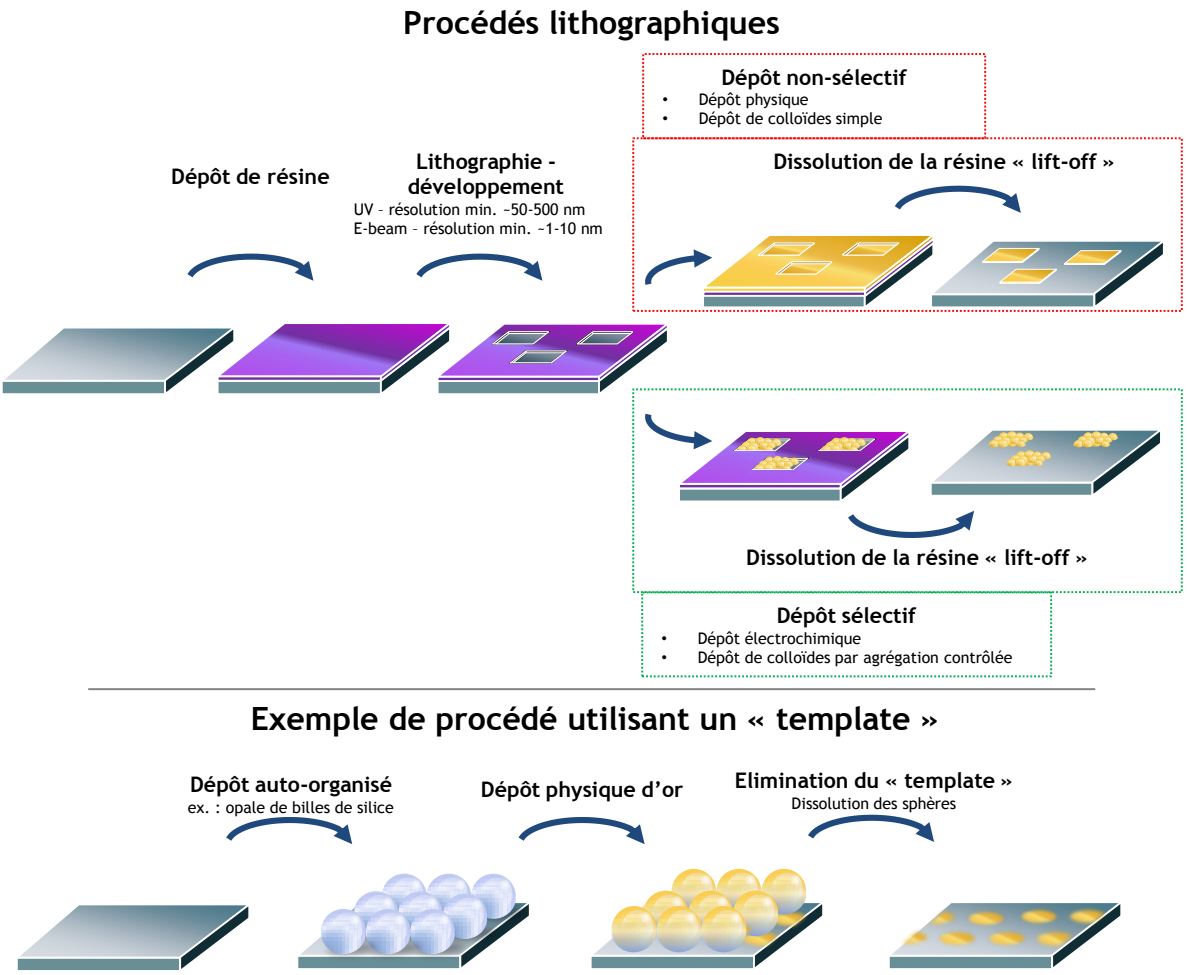


Figure I.D-10 Exemples de procédés permettant un dépôt de catalyseur contrôlé spatialement sur le substrat.

Ces procédés, bien que permettant de déposer de façon précise des motifs de catalyseur de taille définie, n'augurent pas forcément de la structure finale des nano-fils crus par la suite. En effet, lors de la montée en température du four CVD, la gouttelette d'Au-Si formée à partir d'un motif peut diffuser sur le substrat et subir des modifications de sa forme et de sa taille. Afin de remédier à ce phénomène, les méthodes décrites précédemment peuvent-être adaptées afin de permettre une croissance contrainte du nano-fil, au sein d'un « puits » ou d'un « template » sacrificiel. Par exemple, la croissance de nano-fils à l'intérieur d'une matrice d'alumine méso-poreuse a été étudiée par F. Thissandier et L. Dupré au laboratoire,[29] démontrant la possibilité de faire croître des nano-fils à façon dans un motif sacrificiel. Par ailleurs, la croissance au sein d'un « template » contraint la direction de croissance des nano-fils, empêchant par exemple l'existence de ramification ou de « coudes » dans les nano-fils obtenus. La **Figure I.D-11** présente les différents types de croissances, simple, en « puits » et dans une matrice sacrificielle, ainsi qu'un exemple de nano-fils obtenus par cette dernière méthode.

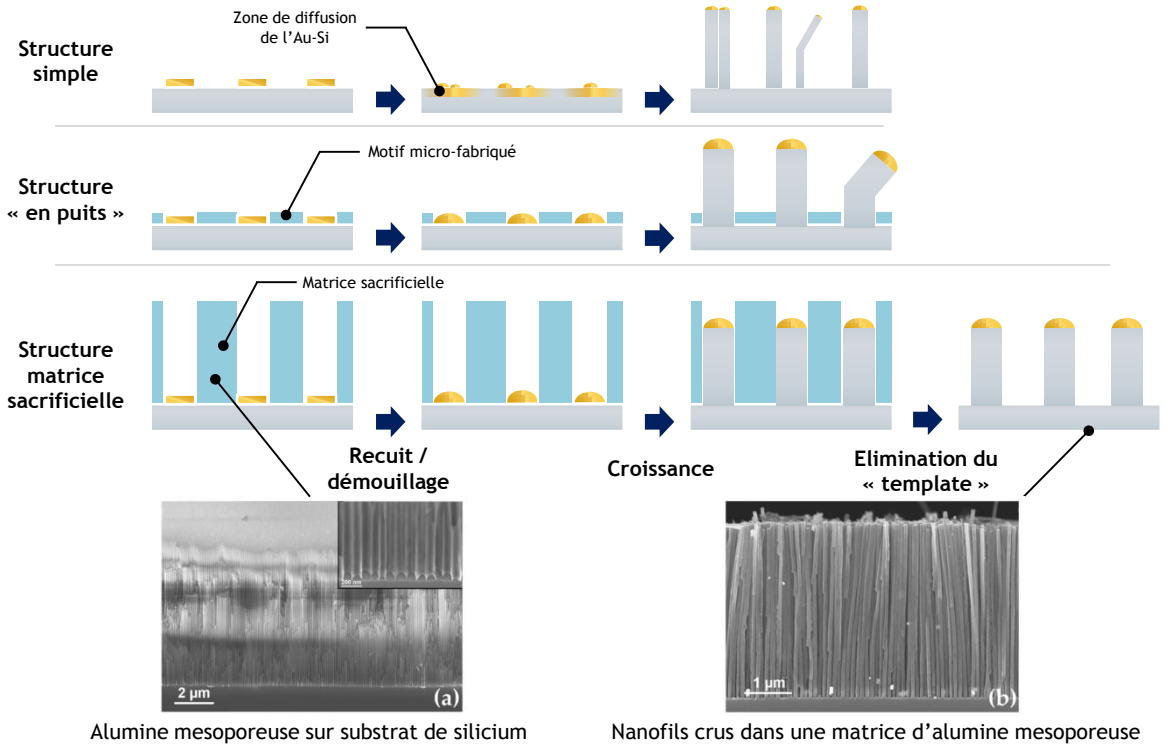


Figure I.D-11 Evolution du catalyseur et des nano-fils obtenus selon les différentes méthodes de contrôle de la croissance et images MEB d'un « template » d'alumine mesoporeuse et des nano-fils crus dans cette matrice sacrificielle (d'après [29]).

I.D.4. Dopage

Un prérequis évident à l'utilisation des nano-fils de silicium pour la nanostructuration d'électrodes est l'obtention de structures possédant une relativement bonne conductivité électrique, afin de permettre un transport aisé des électrons du substrat à la surface développée par les micro et nanostructures. L'un des avantages de l'utilisation de la CVD est la relative facilité de doper *in situ* le silicium, avec un contrôle fin de la quantité de dopants incorporés au sein du matériau, permettant d'obtenir de bonnes valeurs de conductivité des nano-fils. Ce contrôle *in situ* de la conductivité au sein même de la nanostructure est un avantage évident comparé à d'autres méthodes de nanostructuration du silicium, notamment l'approche descendante « top-down ». Cette dernière présuppose la conservation des propriétés de conductivité du matériau massif de départ lors de l'élaboration du nano-matériau, hypothèse difficile à confirmer expérimentalement, d'autant plus que la modification du taux ou du type de dopage du matériau massif implique le plus souvent une modification du nanomatériau obtenu.[30] Ainsi, la plupart des travaux utilisant l'approche descendante pour la formation de nano-fils de silicium utilisent des étapes supplémentaires de dopage ultérieur ou d'ajout d'une couche conductrice en surface pour améliorer la conductivité des nano-fils.[31]

Via la méthode CVD, le dopage intervient par adjonction d'un gaz dopant lors de la croissance, dont la dégradation permet l'incorporation au sein du matériau formé d'atomes dopants en substitution d'atome de silicium. Ces composés devant être extrêmement volatiles pour faciliter leur utilisation, il s'agit, le plus souvent du phosphore pour le dopage de type n et du bore pour le dopage de type p, mais l'on peut aussi envisager l'utilisation de l'aluminium dans ce dernier cas. Concernant le réacteur utilisé lors de cette thèse, les sources de phosphore et de bore sont respectivement la phosphine (PH_3) et le diborane (B_2H_6) injectés dans le réacteur avec une dilution plus ou moins prononcée par du dihydrogène. Ces gaz dopants présentent une réactivité très importante[7] afin de favoriser leur incorporation dans la matrice

[7] Comme en atteste leur grand inflammabilité et leur extrême toxicité chez l'homme, avec un danger immédiat pour la vie ou la santé pour des concentrations de 50 ppm pour la phosphine et de 15 ppm pour le diborane selon le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).

semi-conductrice, et la maitrise du taux de dopage est assurée grâce au rapport entre la pression partielle du gaz dopant et celle du silane.

Les principales méthodes permettant l'analyse de la qualité du dopage des nanostructures sont soit la mesure directe de la résistivité apparente d'un ou plusieurs nano-fils de diamètre connu (via mesure quatre pointes ou STM) soit l'analyse de la composition élémentaire massique du nano-fil (par TOF-SIMS, spectroscopie Raman…). Dans le premier cas, il est possible de sélectionner facilement un nano-fil sur lequel sont apposés plusieurs contacts électriques par photolithographie optique, comme dans le cas montré en **Figure I.D-12**. Le tracé des courbes intensité-potentiel permet alors de déterminer la résistivité du nano-fil, qui peut ensuite permettre une évaluation du taux de dopage grâce à des modèles *in silico*. Dans le second cas, la connaissance précise de la fraction d'atomes dopants incorporés dans la matrice cristalline ne permet pas immédiatement de juger la qualité du dopage, car ces atomes doivent nécessairement être incorporés par substitution d'un atome de silicium, plutôt que dans des sites interstitiels ou en surface. Cette seconde méthode constitue donc principalement une mesure complémentaire de la mesure de résistivité des nano-fils.

Développée à partir du début des années 2000, une littérature abondante traite de l'utilisation de ces gaz pour le dopage in situ des nano-fils crus par CVD-VLS.[32]–[35] Le dopage n par la phosphine peut être ainsi facilement réalisé et la résistivité des nano-fils évolue linéairement avec le ratio $p(PH_3)/p(SiH_4)$.[36] Il a été ainsi constaté que le dopage par la phosphine pouvait de plus être conduit sans modification majeure du procédé, jusqu'à obtenir de grandes densités de défauts donneurs, supérieures à 10^{20} at.cm^{-3}. Concernant le dopage par le bore, un certain nombre de problèmes ont été observés par la communauté, notamment une plus difficile incorporation des dopants, ainsi qu'une modification significative de la morphologie des nano-fils ainsi obtenus, présentant par exemple un facettage plus important.[37]

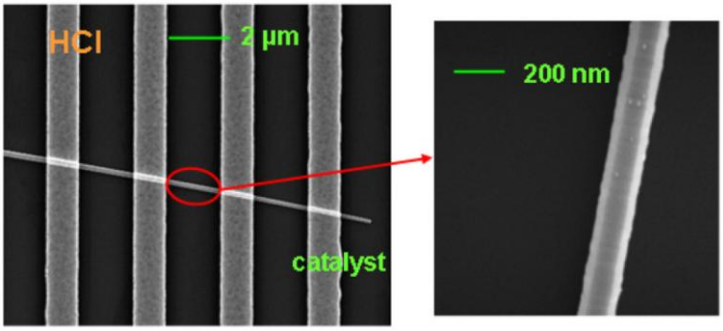


Figure I.D-12 Images de microscopie électronique à balayage figurant le montage 4 pointes permettant la mesure de la résistivité d'un nano-fil unique. Extrait de [38].

Le dopage fait l'objet d'une expertise considérable au sein du laboratoire, notamment apportée par les thèses d'A. Solanki[39] et de F. Thissandier.[24] L'utilisation d'acide chlorhydrique lors de la croissance, détaillée dans le paragraphe **I.D.5**, permet par ailleurs une amélioration du dopage des nanostructures ainsi obtenues. Grâce à l'adjonction d'HCl, les nano-fils peuvent être dopés par la phosphine ou le diborane sans modifier la morphologie et l'état de surface (ruguosité, facettage, amorphisation…) des nanostructures comparées aux nano-fils non dopés, comme il est possible de l'observer sur la **Figure I.D-13**.

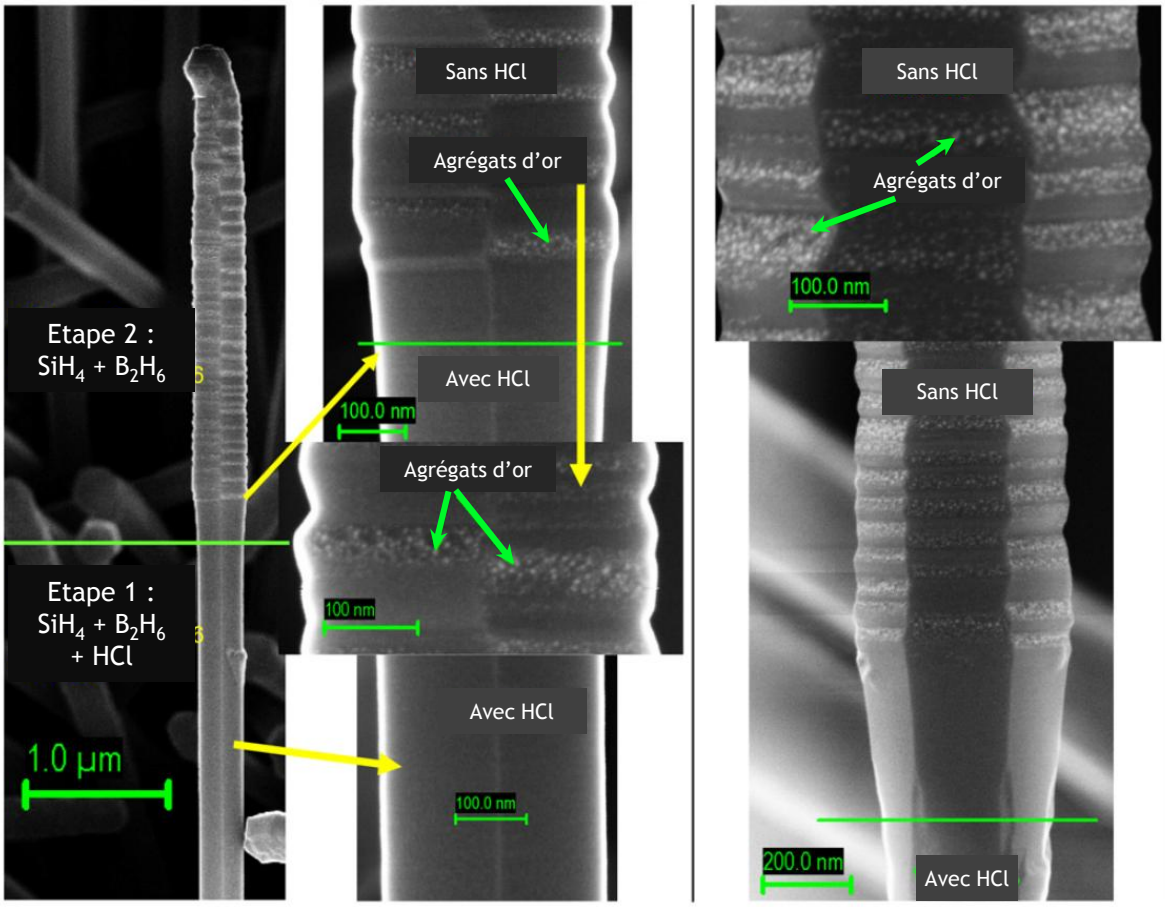


Figure I.D-13 Clichés de microscopie électronique à balayage d'un nano-fil cru avec dopage in situ par le diborane. Durant cette croissance, du HCl a été ajouté dans un premier temps (étape 1), permettant d'obtenir un nano-fil à la surface lisse, comparable à ceux obtenus sans dopage alors que la croissance ultérieure du nano-fil, sans HCl (étape 2) fait apparaitre un nano-fil présentant une forte rugosité de surface ainsi que des agrégats d'or en surface. Extrait de [7]

Aucune différence n'est observée entre le dopage au bore ou au phosphore, et des taux de dopages compris entre 10^{16} à 10^{20} at.cm^{-3} peuvent être obtenus en faisant varier les rapports P(gaz dopant)/P(SiH_4) entre 10^{-6} et 10^{-2} , comme rapporté dans la **Figure I.D-14**. Ces travaux ont aussi permis de remarquer une évolution sensible de la résistivité apparente des nano-fils avec la distance du substrat. La résistivité diminue en effet linéairement depuis la base des nano-fils jusqu'à leur sommet, indiquant probablement une diffusion continue des dopants depuis l'interface gaz/silicium au sein des nano-fils. Ce phénomène entraine donc une plus forte densité de dopants à la base des nano-fils car celle-ci est exposée durant un temps plus long au mélange gazeux que le sommet.

Enfin, une forte augmentation de la résistivité apparaît lorsque le diamètre des nano-fils est réduit en dessous d'une certaine limite (de l'ordre de 50 à 100 nm), pour des conditions identiques de croissance. Cette tendance peut être expliquée par l'augmentation du rapport surface/volume avec la diminution du diamètre, augmentant conséquemment la prépondérance des défauts de surface qui affectent le dopage en piégeant les porteurs majoritaires. Le lecteur intéressé pourra explorer en détail ces résultats dans la thèse d'A. Solanki.[39]

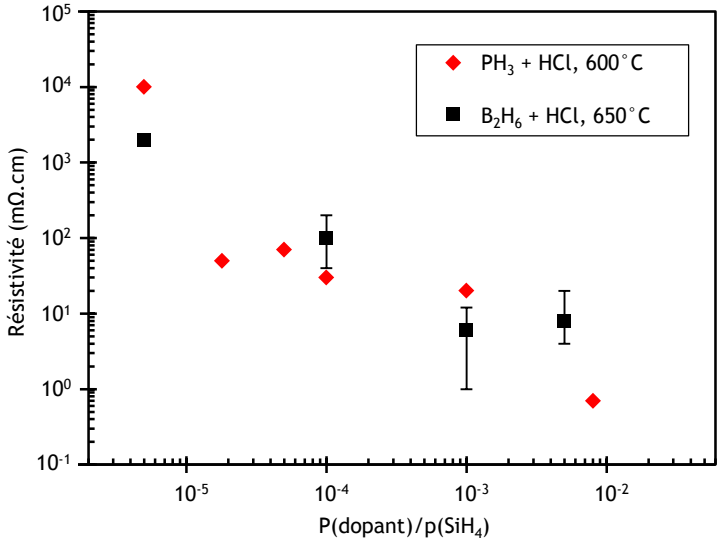


Figure I.D-14 Résistivité moyenne apparente des nano-fils de silicium crus sous HCl, avec différents rapports des pressions partielles des dopants sur celle du silane. [38]

I.D.5. Utilisation de HCl

L'utilisation d'acide chlorhydrique lors des croissances CVD-VLS a été développée au laboratoire et permet un contrôle accru de la chimie de surface développée par le silicium durant la croissance, une meilleure stabilité du catalyseur ainsi qu'une amélioration significative du dopage. L'utilisation de ce gaz permet en effet un meilleur contrôle de la morphologie des nano-fils et nano-arbres obtenus, ainsi qu'une amélioration du dopage des nanostructures sans modifier les vitesses de croissance des nano-fils. [38], [40], [41]

En l'absence d'or, il a été démontré que l'ajout d'HCl dans les conditions de croissance CVD entrainait une forte réduction de la vitesse de croissance d'un film 2D de silicium sur le substrat.[7] Cet effet a été attribué au remplacement d'une part des fonction Si-H présentés par la surface de silicium (désoxydé et en condition réductrices) par des fonction Si-Cl, d'énergie plus importante, réduisant la cinétique d'adsorption des réactifs permettant la croissance.

La diffusion de l'or est assez importante sur une surface de silicium passivée par l'hydrogène. Les travaux du laboratoire ont en effet permis d'observer que, sans ajout d'HCl, il est extrêmement difficile d'obtenir des nano-fils de diamètre faible dans les conditions de croissance usuelles pour un film démouillé d'or (650°C, 1-6 Torr), car les gouttelettes d'alliage Au-Si sont mobiles sur la surface. Seuls les catalyseurs de taille importante (>50-100 nm) peuvent être suffisamment immobile pour permettre une croissance sous forme de fil, alors que les gouttelettes d'alliage Au-Si de taille réduite diffusent trop rapidement sur la surface pour permettre une fixation sous forme de fil, entrainant donc une croissance « pseudo-2D » sur l'aire de diffusion du catalyseur. L'utilisation d'HCl permet de remplacer une partie des Si-H de surface par des Si-Cl, et diminue fortement la cinétique de diffusion de l'or, autorisant ainsi la croissance de nano-fils de diamètre plus faible.

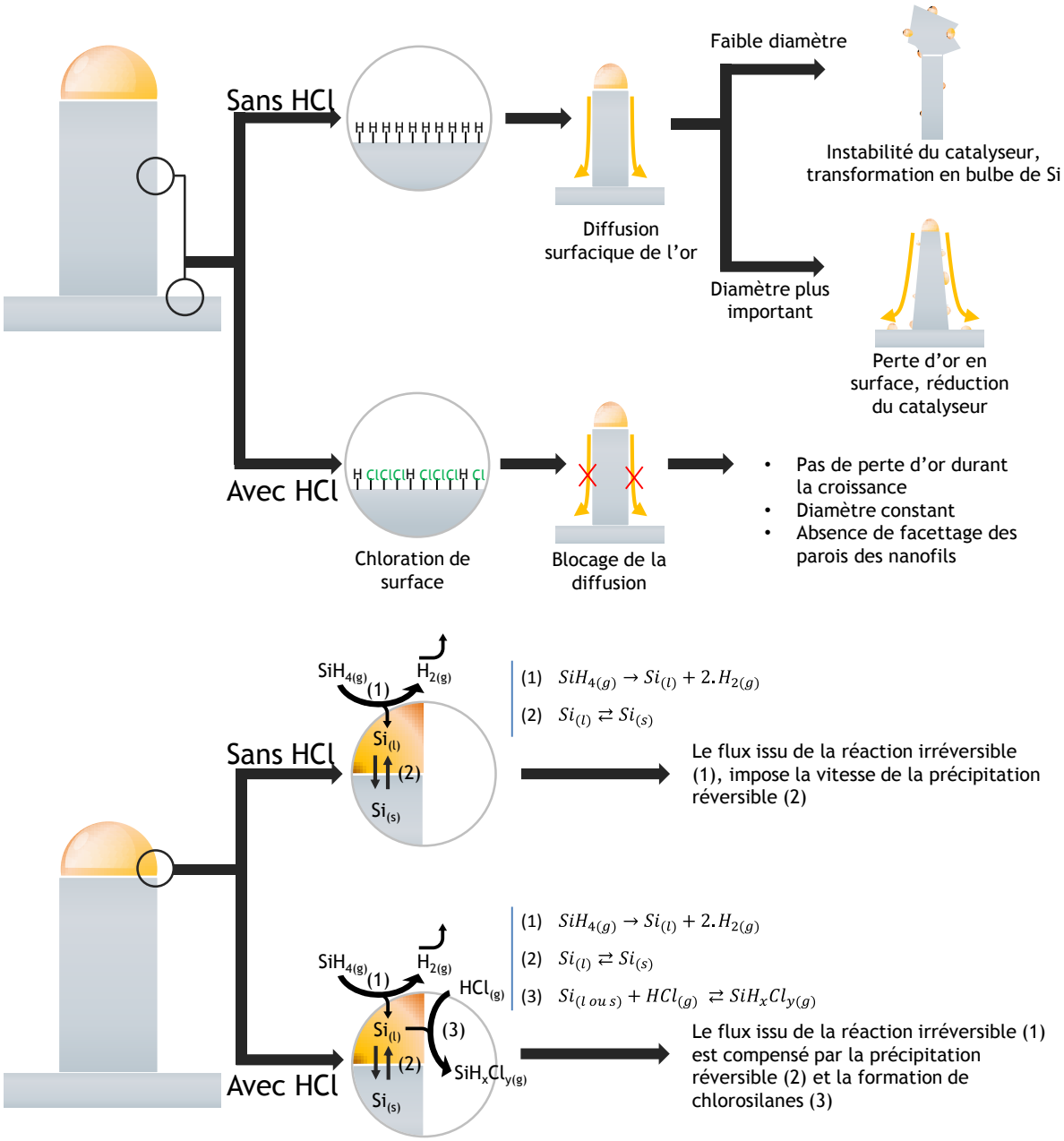


Figure I.D-15 Influence de l'utilisation d'HCl sur la croissance CVD-VLS catalysée par l'or : réduction de la diffusion de l'or en surface par chloration de surface et stabilisation du catalyseur par apparition d'une réaction supplémentaire permettant de rendre plus « réversible » la précipitation du silicium à partir du silane.

La **Figure I.D-15** présente plusieurs améliorations apportées à la croissance de nano-fils par CVD-VLS catalysée par l'or, en plus de l'amélioration de la croissance de nano-fils de faible diamètre évoquée précédemment. La réduction de la diffusion surfacique de l'or permet en effet de réduire le flux d'or diffusant depuis la gouttelette d'alliage Au-Si au sommet des nano-fils, empêchant notamment la réduction progressive du diamètre du nano-fil de la base au sommet, le facettage dû à la présence de clusters d'or sur les parois latérales du nano-fil, voire l'arrêt de la croissance et la formation d'un bulbe en cas de déstabilisation trop importante du catalyseur, induite par cette déplétion en eutectique Au-Si.

De plus, les travaux de F. Oehler suggèrent que l'adjonction d'HCl permet la formation de chlorosilanes à partir du silicium présent dans l'eutectique Au-Si. Ces réactions permettent ainsi d'apporter une certaine réversibilité à la précipitation du silicium, améliorant la stabilité du catalyseur, contribuant ainsi à éviter une déstabilisation trop grande du catalyseur pouvant conduire à l'arrêt de la croissance du fil par formation d'un bulbe de silicium.

Enfin, dans le cas du dopage, l'amélioration du contrôle de la chimie de surface apportée par HCl permet d'assurer un bien meilleur contrôle du flux de dopant au sein des nano-fils par les parois latérales, et évite la formation d'une coquille amorphe dans le cas du dopage au bore. Sans utilisation d'HCl, le dopage de type p est difficilement envisageable à des taux de dopage permettant des valeurs de résistivité suffisantes.

En conclusion, l'ajout d'HCl permet plusieurs améliorations cruciales de la croissance CVD-VLS :

- Une passivation de surface par le chlore, réduisant la croissance 2D et la diffusion surfacique du catalyseur
- Une stabilisation de la réaction de précipitation du silicium par formation réversible de chlorosilanes
- Un dopage n ou p précis n'induisant pas de modifications morphologiques

I.D.6. Substrats

I.D.6.i. Substrats silicium

Les substrats utilisés la plupart du temps lors des croissances décrites par la suite sont des morceaux de wafer de silicium orientés selon la direction <111>, afin d'obtenir une croissance verticale des nano-fils par rapport au substrat. La croissance CVD étant extrêmement sensible aux impuretés présentes en surface des échantillons, et les surfaces de silicium étant très promptes à adsorber toute impureté ambiante, une procédure de nettoyage a été appliquée peu avant d'introduire les échantillons dans le réacteur de CVD. L'importance d'effectuer ces étapes de préparation dans un laps de temps réduit avant la croissance a en effet été soulignée par les travaux des thèses précédentes au laboratoire. Par exemple, le simple stockage d'échantillons dans des boîtes polymère pendant quelques jours peut conduire au dépôt d'impuretés organiques sur le substrat, modifiant le résultat de la croissance.

Les wafers (Silicon Materials Inc.), fortement dopés n ou p (respectivement à l'arsenic et au bore, de résistivités < 5 mΩ.cm) selon le type de dopage utilisé durant la croissance, ont préalablement été découpés en carrés de 10x10 mm², puis dégraissés sous ultrasons dans 3 bains successifs d'acétone, puis 3 bains d'isopropanol pendant 5 minute par bain. Après séchage sous flux d'azote, les échantillons furent traités par un mélange piranha (H_2SO_4 96 % / H_2O_2 30 %, respectivement 3 volumes pour 1) pendant 5 minutes, suivi d'un copieux rinçage à l'eau déminéralisée, afin d'éliminer définitivement toute trace organique de la surface. L'oxyde de surface a par la suite été éliminé par immersion dans de l'acide fluorhydrique 10 % pendant une minute, suivi d'un rinçage à l'eau et d'un séchage diazote. Suite à ces étapes, un dépôt d'or a été conduit dans l'heure suivant la désoxydation, afin d'assurer l'absence d'une couche d'oxyde de silicium importante sur la surface. A la suite de ce dépôt d'or, la croissance CVD est conduite dans un laps de temps réduit à quelques jours, les échantillons étant stockés sous azote afin d'éviter toute contamination et/ou réoxydation.

Dans certains cas, le dépôt d'or a été conduit dans un bâti d'évaporation par faisceau d'électrons permettant une gravure par plasma Ar avant le dépôt. Ainsi, une gravure sèche fut conduite afin d'éliminer les impuretés de surface et l'oxyde *in situ*, avant le dépôt d'or. Aucune différence morphologique ou électrochimique ne fut constatée entre les échantillons crus via cette méthode, et ceux ayant été désoxydés conventionnellement par HF.

I.D.6.ii. Autres substrats

Lors de l'étude des procédés permettant d'obtenir des micro-supercondensateurs « sur puce », voir chapitre V, plusieurs substrats différents furent utilisés, notamment des wafers de silicium <111> présentant 500 nm d'oxyde thermique de silicium en surface (Siltronix), ainsi que des wafers de quartz (Silicon Materials inc.). Ces substrats subirent des traitements analogues à ceux de silicium pur, hormis bien évidemment la désoxydation par HF.

Les différences observées lors des croissances effectuées sur ces substrats seront abordés dans la partie I.E.2 du chapitre V.

I.E. Cas des nano-arbres de silicium

I.E.1. Principe général

Initialement étudiés depuis le début des années 2000 pour les semi-conducteurs,[42], [43] une littérature étendue détaille un grand nombre de procédés permettant l'obtention de structures ramifiées dont la forme appelle de nombreuses analogies avec le monde végétal. Le dépôt de nanostructures sous forme de branches reliées à un tronc a en effet été appliqué à une large gamme de matériaux inorganiques, et est possible notamment par CVD, électro-dépôt, croissance hydrothermale sur un tronc etc. La revue de Cheng *et al.* aborde un certain nombre de méthodes de synthèse et d'applications des nano-arbres. [44]

Plusieurs méthodes permettent de réaliser la croissance de nano-arbres de silicium par CVD. L'idée principale sous-jacente est d'obtenir une croissance secondaire de nano-fils, ou branches, directement sur les parois d'un nano-fil primaire, constituant ainsi un tronc. Cette ramification peut intervenir de plusieurs manières :

- Au cours de la croissance du tronc, par exemple via une croissance ramifiée selon plusieurs directions cristallographique, ou par l'utilisation de conditions autorisant la formation de gouttelettes de catalyseur sur la paroi du nano-fil qui catalyseront la croissance de branches. Cette méthode permet de réaliser les nano-arbres en une étape de CVD.
- Par croissances en étapes successives, avec une première croissance de nano-fil formant les troncs, un second dépôt de catalyseur puis une seconde croissance CVD, permettant d'obtenir des branches.

La **Figure I.E-16** présente schématiquement ces deux méthodes générales.

I.E.2. Méthodes en une étape.

Un moyen efficace et économique de réaliser des nanostructures branchées est d'effectuer la nucléation et la croissance des branches durant la même étape de CVD que celle de croissance du tronc principal.

Il est ainsi possible de réaliser cette synthèse par croissance simultanée selon une direction principale, correspondant au tronc, et plusieurs directions secondaires, formant ainsi des branches ramifiées partant du tronc. Une telle croissance de nano-fils ramifiés *in situ* a été par exemple obtenue au laboratoire par ajout de triméthylaluminium lors de la croissance de nano-fils de silicium.[41] Dans ces conditions, le catalyseur est déstabilisé par rapport à l'eutectique Au-Si et est constitué d'un mélange ternaire Au-Al-Si, qui permet la croissance latérale de branches simultanément à celle du tronc, donnant ainsi des morphologies ressemblant par analogie à des conifères (voir **Figure I.E-16 e)**).

L'obtention de branches *in-situ* sans ajout d'un autre catalyseur est possible en favorisant la diffusion surfacique de l'or. Ainsi, dans certaines conditions (forte température, faible pression partielle de silane, forte pression en H_2, absence d'HCl)[45] l'or peut diffuser sur les parois du nano-fil pendant la croissance à partir du catalyseur au sommet du nano-fil, et peut par la suite ou simultanément catalyser la croissance latérale de branches. L'expérimentateur peut par exemple réaliser un recuit en fin de croissance du tronc pour faire diffuser l'or le long des parois, puis faire croitre des branches à partir de cet or [46] (voir **Figure I.E-16 d)**). Une variante utilise des conditions de croissance du tronc favorables à l'incorporation de clusters d'or en surface, conditions modifiées ensuite pour permettre le développement de branche à partir de ces clusters (voir exemple **Figure I.E-16 c)**).[47]

Cette voie présente l'avantage d'éviter des étapes de préparation d'échantillons et les contaminations extérieures que pourraient occasionner une sortie du bâti de CVD entre la croissance des

troncs et celle des branches. Cependant, la morphologie des branches obtenues est contrainte par les conditions expérimentales, par exemple la quantité initiale de catalyseur peut devenir rapidement limitante concernant la croissance des troncs et des branches pour des croissances longues, contrairement à la croissance effectuée en deux étapes.

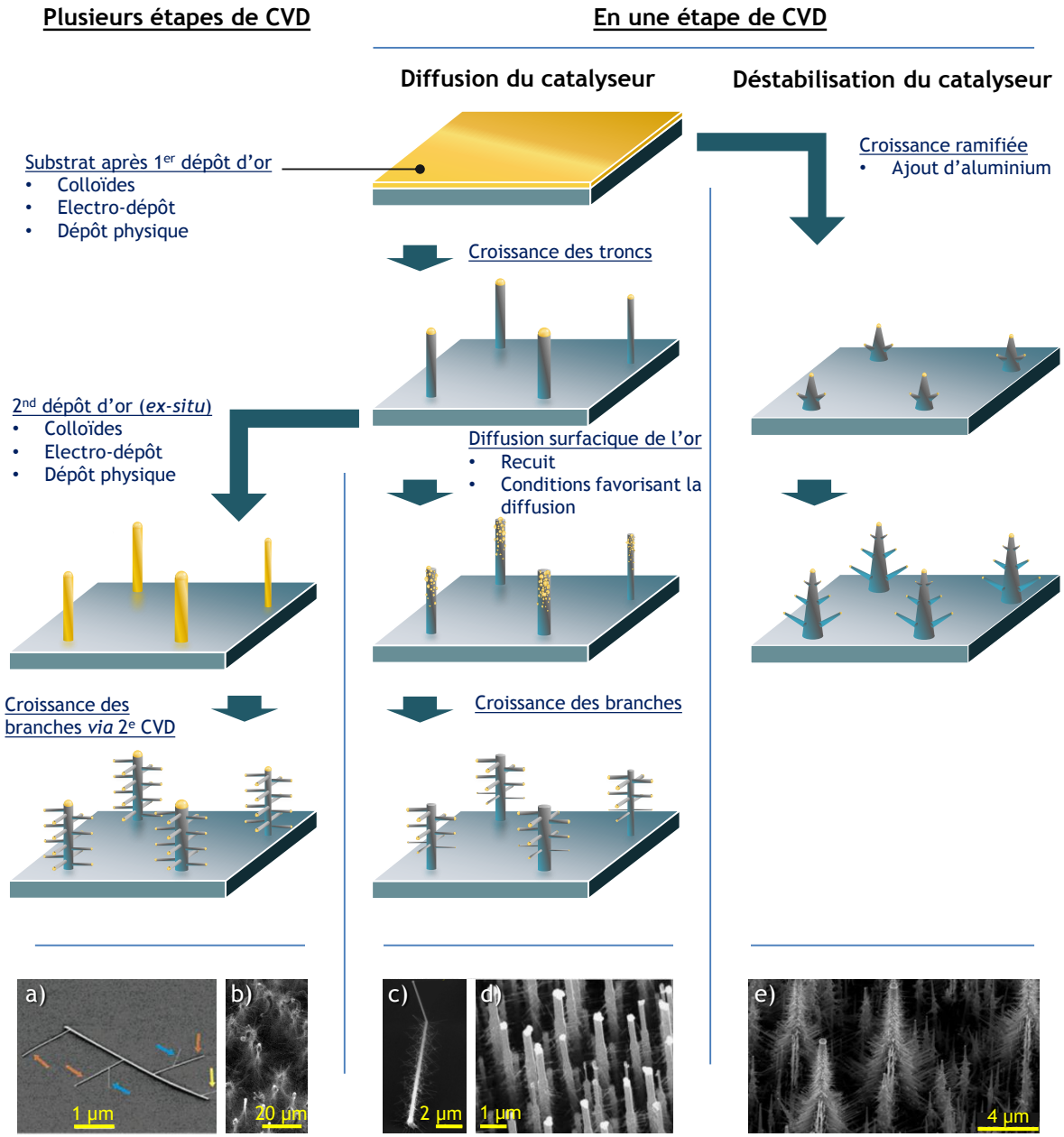


Figure I.E-16 Principales méthodes permettant d'obtenir une croissance de nano-arbres de silicium et exemples typique de morphologies obtenues observées par MEB ; **a)** Nano-arbre obtenu par trois étapes CVD avec dépôt du catalyseur sous forme colloïde, [32] **b)** Si-NTrs *via* deux étapes de CVD avec dépôt du catalyseur par déplacement galvanique, **c)** et **d)** Nano-arbres branchés par diffusion du catalyseur grâce à un recuit,[47][46] **e)** nano-fils branchés par déstabilisation du catalyseur Au *via* adjonction de triméthylaluminium. [41]

I.E.3. En plusieurs séquences de CVD

Les étapes de dépôt du catalyseur et de croissance peuvent simplement être répétées séquentiellement afin de réaliser la ramification des nano-fils. Cette voie permet ainsi d'obtenir à façon la croissance de troncs, puis de branches et peut être répétée autant de fois que désiré pour obtenir des ramifications secondaires, ternaires… Le dépôt d'or étant effectué ex-situ, un contrôle accru peut être

exercé sur le positionnement et la quantité du catalyseur déposé avant chaque étape, suivant les méthodes de dépôt utilisées.

Ainsi, les premiers exemples des nano-arbres semi-conducteurs obtenus séquentiellement par CVD utilisaient des dépôts de colloïdes de taille contrôlée, autorisant l'obtention de branches et de troncs de diamètres précis.[48], [49] La **Figure I.E-16 a)** présente l'un des premiers exemples d'une telle croissance. Il est même envisageable de contrôler le positionnement individuel des troncs et des branches par l'utilisation de techniques de micro-fabrications. [50]

Comparé à la voie en une étape unique de CVD, cette méthode est plus complexe à mettre en place, en raison des nombreuses étapes de préparation d'échantillons ajoutées au procédé, cependant, la liberté autorisée dans le design des nanostructures est accrue par ce mécanisme. De plus, contrairement à la méthode utilisant une unique étape de CVD, les ajouts successifs de catalyseurs autorisent le dépôt de larges quantités d'or sur les parois des troncs, permettant d'obtenir de très fortes densités de branches, et donc une très large augmentation de la surface spécifique. Cette voie est donc privilégiée pour des utilisations dans des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie, que ce soit pour des applications en supercondensateur,[24] ou en batteries.[51]

I.F. Croissances types utilisées lors de la thèse

La **Figure I.F-17** détaille de façon simplifiée les étapes d'une recette de croissance. Trois jeux de conditions de croissance ont été utilisés pour la majorité des croissances réalisées lors de la thèse. Afin de limiter les paramètres influant sur les performances électrochimiques des nanostructures, les conditions de CVD ont été conservées rigoureusement constantes sur l'ensemble des croissances nécessaire aux mesures. Les deux uniques paramètres de la CVD ayant fait l'objet d'une modification sont le temps de croissance, dont la longueur des nanostructures est directement proportionnelle et la pression totale dans le réacteur, influant directement sur la pression partielle de silane, dont la vitesse de croissance est directement proportionnelle.

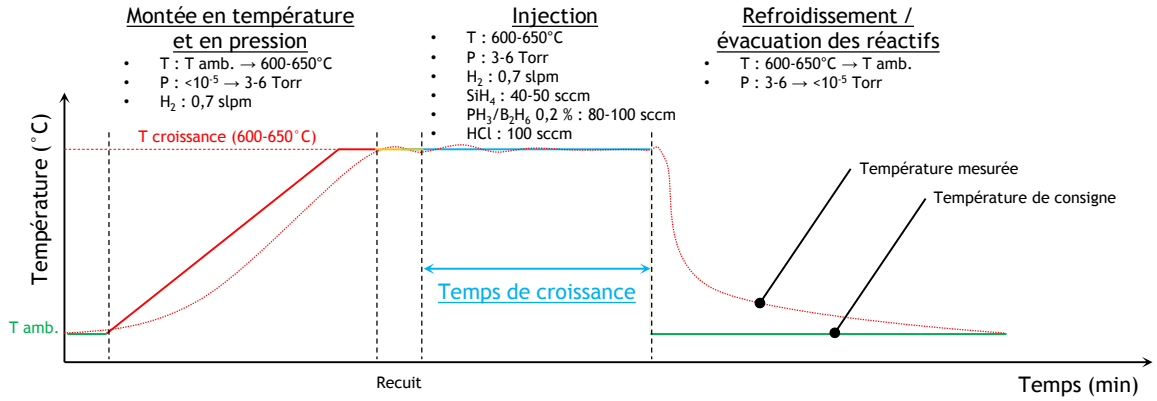


Figure I.F-17 Séquence typique de croissance CVD-VLS utilisée pour réaliser des nano-fils de silicium ou les branches des nano-arbres.

I.F.1. Croissance des troncs

La croissance est réalisée dans des conditions permettant un démouillage rapide d'un film mince d'or en petite gouttelettes et une croissance rapide (> 1 $\mu m.min^{-1}$) avec un taux de dopage maximum, sous flux d'HCl.

Deux cas ont été considérés : la croissance sous 3 Torr (400 Pa) de pression totale, permettant une croissance des nano-fils à une vitesse de 1,2 $\mu m.min^{-1}$ ± 0,06 $\mu m.min^{-1}$, adaptée à la croissance de nano-fils courts (<25 µm) et la croissance sous 6 Torr (800 Pa), entrainant une croissance à une vitesse de 2,5 $\mu m.min^{-1}$ ± 0,06 $\mu m.min^{-1}$ adaptée aux fils plus longs.

La croissance débute par l'évacuation du réacteur sous vide poussé (<10^{-5} Torr soit $1,3.10^{-3}$ Pa), puis l'introduction progressive de dihydrogène par l'injecteur (700 sccm) et de diazote en aval du réacteur (entre 1,5 et 3,5 slpm selon la vigueur de la pompe primaire), afin d'atteindre une pression totale de 3 ou 6 Torr dans le réacteur. La température est alors progressivement relevée jusqu'à 650°C, étape durant approximativement 18 à 20 minutes, puis cette température est maintenue durant une minute (recuit) avant introduction des gaz permettant la croissance CVD, suivant des flux de 40 sccm de SiH_4, 80 sccm de gaz dopant (soit PH_3, soit B_2H_6, dilués à 0,2 % en volume dans H_2) et 100 sccm d'HCl. Cette étape d'injection, durant laquelle la croissance CVD intervient, est conduite pendant un temps variable selon la longueur des nanostructures désirées. L'évolution des longueurs moyennes des nano-fils crus à 3 et 6 Torr sous dopage n ou p en fonction du temps de croissance CVD est détaillée **Figure I.F-18**. On peut par ailleurs constater que le dopage ne semble pas modifier les vitesses de croissance.

Un régime transitoire existe avec un léger retard à la croissance au début de l'étape d'injection. Ce retard est facilement explicable par le temps nécessaire à l'augmentation progressive de la concentration en Si dans la gouttelette d'Au-Si jusqu'à atteindre les conditions de sursaturation permettant la croissance [7], [52]. Dans nos conditions de croissance, ce temps peut être estimé à moins d'une minute pour les deux valeurs de pression, par extrapolation à partir de l'intersection des courbes de tendance des longueurs moyennes en fonction du temps de croissance avec l'axe des abscisse.

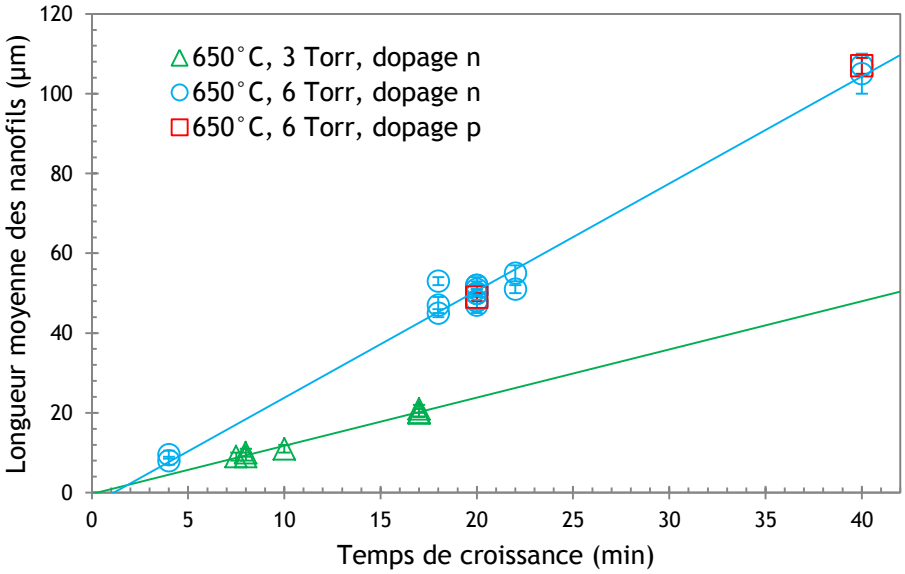


Figure I.F-18 Longueur moyennes des nano-fils en fonction du temps de croissance pour différents types de dopage, à 3 et 6 Torr. Les longueurs moyennes sont extraites d'observation MEB de section latérale d'échantillons de nano-fils clivés.

I.F.2. Croissance des branches

Les croissances de branches sont conduites dans des conditions permettant de conserver des nano-fils de diamètres réduits, et donc d'éviter le murissement d'Ostwald des gouttes de catalyseurs. La différence principale avec les croissances de nano-fils concerne ainsi la température de croissance qui est fixée à 600°C. L'étape d'élévation de la température est donc raccourcie à 15 minutes environ, et les flux de H_2, SiH_4, dopant et HCl utilisés pendant la croissance sont respectivement de 700 sccm, 50 sccm, 100 sccm et 100 sccm, pour une pression totale de 6 Torr. Cette augmentation du flux de silane permet de compenser la diminution de la pression pour permettre une croissance rapide de branches de faible diamètre.

Les vitesses de croissances ont été calculées à partir d'échantillons tests constitués d'un film mince d'or démouillé de 4 nm d'épaisseur déposé sur un substrat <111> soumis à la croissance type « branches » en même temps que les échantillons de nano-arbres. Les longueurs de « branches » indiquées par la suite seront donc celles des nano-fils crus dans ces conditions, représentant le « cas idéal » de la croissance des

branches. On peut en effet noter que la croissance d'une branche sur un tronc intervient dans des conditions géométriques différentes que sur un substrat classique (substrat courbe, quantité d'or variable de la base au sommet des troncs…). La **Figure I.F-19** détaille les longueurs mesurées, livrant une vitesse moyenne de croissance de 2,3 $\mu m.min^{-1}$ ± 0,2 $\mu m.min^{-1}$, avec un retard en début de croissance de moins d'une minute.

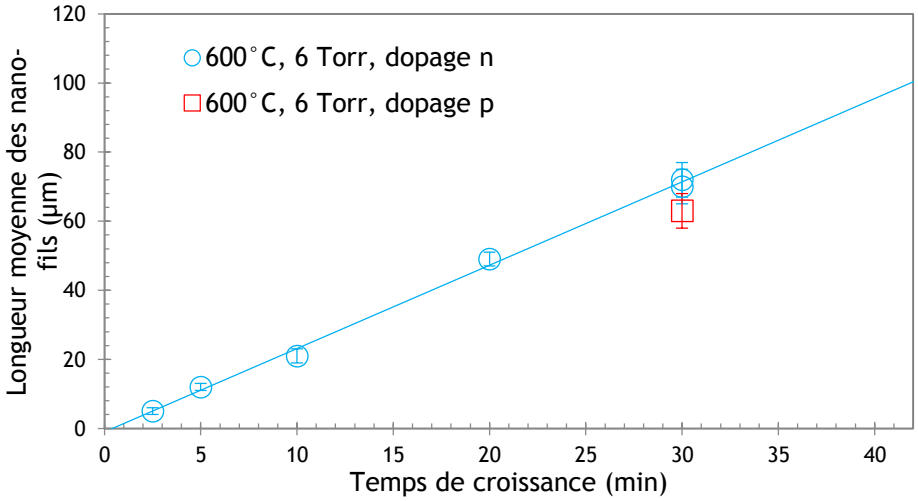


Figure I.F-19 Longueurs moyennes des nano-fils en fonction du temps de croissance dans les conditions de croissance des branches.

Le **Tableau I.F-2** récapitule les conditions utilisées pour ces trois types de croissance CVD-VLS. Le rapport entre les pressions partielles de silane et de dopants est conservé égal à 4.10^{-3} pour l'ensemble des croissances considérées, permettant d'obtenir des valeurs de résistivités de l'ordre de 10 mΩ.cm d'après la calibration présentée **Figure I.D-14**. Notons qu'afin d'éviter l'existence de jonctions entre zones de dopage différents, le dopage du substrat, de nano-fils et des branches sont nécessairement du même type.

		Nano-fils <25 µm	Nano-fils >25 nm	Branches
Pression du réacteur		3 Torr	6 Torr	6 Torr
Température de croissance		650 °C	650 °C	600 °C
Temps de montée en température		18-20 min	18-20 min	15 min
Recuit		1 min 650 °C	1 min 650 °C	-
Flux de gaz	N_2 aval réacteur	1,5-3,5 slpm	1,5-3,5 slpm	1,5-3,5 slpm
	H_2	700 sccm	700 sccm	700 sccm
	SiH_4	40 sccm	40 sccm	50 sccm
	PH_3/B_2H_6 0,2 % dans H_2	80 sccm	80 sccm	100 sccm
	$P(dopant)/P(SiH_4)$	4.10^{-3}	4.10^{-3}	4.10^{-3}
	HCl	100 sccm	100 sccm	100 sccm

Tableau I.F-2 : Conditions principales de croissances utilisées lors de la fourniture des échantillons caractérisés durant la présente thèse.

II. Caractérisations électrochimiques d'électrodes supercapacitives

II.A. Cellules électrochimiques

Il convient préalablement de distinguer l'étude d'une électrode supercapacitive en demi-cellule, réalisée grâce à un montage à trois électrodes de l'étude d'un supercondensateur complet, présentant deux électrodes supercapacitives connectées à l'appareil de mesure, avec ou sans électrode de référence. Ces mesures suivent les principes généraux appliqués à l'électrochimie, ou l'expérimentateur peut imposer ou mesurer le courant débité entre une électrode de travail et une contre électrode, et le potentiel entre une électrode de travail et une référence, qui, en l'absence d'une électrode de référence dans la cellule, peut être directement connectée à la contre électrode. Par convention, le « courant » circulant dans le système fera référence au courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode, et les potentiels des électrodes de travail, de référence et de la contre électrode seront notés respectivement U_{WE}, U_{ref} et U_{CE}.

Il est important de noter qu'une électrode en demi-cellule ne constitue que la moitié d'un dispositif supercondensateur. La mesure de ses performances électrochimiques permet de dériver la capacité et la plage de fonctionnement en potentiel d'une électrode seule, mais l'extrapolation des propriétés d'un supercondensateur comprenant cette électrode n'est pas évidente. La mesure pour une électrode en demi-cellule permet cependant d'accéder à une caractérisation plus précise des phénomènes ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte que dans le cas d'un dispositif, où des phénomènes concourants aux deux électrodes compliquent l'analyse.

En résumé, la caractérisation d'une électrode seule permet d'étudier finement les propriétés électrochimiques d'une électrode alors que la caractérisation en dispositif autorise la mesure, en conditions « réelles », des performances d'un dispositif constitué par ces électrodes, par exemple en termes de densités d'énergie et de puissance.

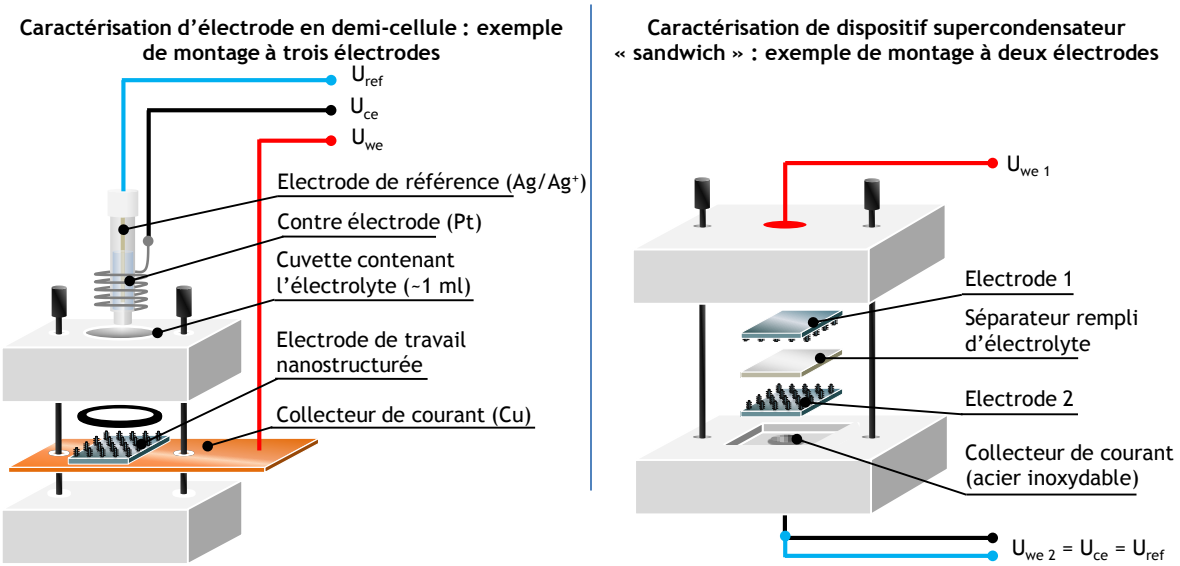


Figure II.A-20 Exemples de cellules utilisées pour la mesure des propriétés électrochimiques d'électrodes supercapacitives en demi-cellule ou d'un supercondensateur complet.

II.A.1. Dispositif à trois électrodes

Ainsi qu'abordé dans le chapitre I, la polarisation d'une interface électrode / électrolyte produit un phénomène de double couche électrochimique, induisant un stockage électrostatique d'énergie, dont le fonctionnement peut être modélisé par un condensateur de forte capacité spécifique. Il est donc possible de mesurer les propriétés électrochimiques d'une électrode en demi-cellule au contact d'un électrolyte en

réalisant des expériences dans une cellule électrochimique à 3 électrodes. Dans ce système, l'électrode nanostructurée à caractériser constitue l'électrode de travail, dont on mesure les propriétés.

En pratique au laboratoire, ces mesures ont été effectuées grâce à une cellule *ad hoc* en teflon présentant un puits permettant l'insertion d'une électrode de référence et d'une contre électrode dans un volume d'électrolyte de l'ordre d'un millilitre. La **Figure II.A-20** présente en détail la cellule utilisée. Grâce à un joint torique en PTFE, l'étanchéité de la cellule est assurée et la surface d'électrode nanostructurée exposée à l'électrolyte peut être évaluée à environ 0,4 cm². La mesure est effectuée en connectant les électrodes à un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT302, muni du module FRA 2 permettant d'effectuer des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le contact électrique entre l'électrode de travail et le connecteur est assuré via un collecteur de courant en cuivre en contact avec la face arrière de l'échantillon de silicium, préalablement grattée au papier de verre pour assurer un contact électrique satisfaisant. La contre électrode est constituée d'un fil de platine torsadé autour de l'électrode de référence. Afin d'éviter la contamination de la contre électrode, celle-ci est portée au rouge dans une flamme afin d'éliminer toutes traces organiques à sa surface avant la mesure. L'électrode de référence consiste en un fil d'argent immergé dans une solution à 10 mM de trifluoromethanesulfonate d'argent dans l'électrolyte utilisé pour la mesure (le plus souvent EMI-TFSI), confinés dans un tube en verre dont l'une des extrémités est terminée par un polymère poreux permettant la conduction ionique.[53] Cette électrode présente ainsi un potentiel électrochimique constant déterminé par le couple redox Ag/Ag^+, et permet donc de fixer le potentiel électrochimique de référence.

II.A.2. Dispositif sandwich à deux électrodes

Afin de mesurer les performances en conditions « supercondensateur » des électrodes présentement étudiées, il convient d'assembler une cellule présentant deux électrodes supercapacitives baignant dans l'électrolyte. Cette mesure a été réalisée au laboratoire en empilant deux électrodes, le plus souvent de même nature, en vis-à-vis, entre lesquelles est intercalé un séparateur (en papier Whatman n°41) dont la fonction est d'éviter tout contact électrique entre les électrodes conduisant à un court-circuit, et de contenir l'électrolyte en quantité suffisante pour la mesure, tout en autorisant la conduction ionique entre les deux électrodes.

Le dispositif expérimental utilisé est détaillé **Figure II.A-20**, et est constitué d'une enceinte en teflon contenant l'empilement électrode/séparateur/électrode dans laquelle sont placés des collecteurs de courants permettant le contact sur les faces arrières des électrodes. La forme de la cellule est adaptée à recevoir des dispositifs de section carrée d'environ 10x10 mm². Ce dispositif simple ne présentant que deux pôles (et subséquemment, pas d'électrode de référence), la mesure du courant et du potentiel imposés à la cellule se fait directement entre les deux électrodes. Le potentiel subi individuellement par chaque électrode n'est pas connu, la différence de potentiel étant la seule donnée accessible.

Les mesures électrochimiques sont effectuées en connectant cette cellule à un potentiostat/galvanostat VMP3, fabriqué par la compagnie Bio-logic, permettant notamment le cyclage à long terme des dispositifs.

II.A.3. Mesures additionnelles

En complément des cellules « à deux électrodes » décrites ci-dessus, deux autres cellules commerciales furent utilisées durant les travaux. Une cellule électrochimique EL-CELL permettant la mesure en « supercondensateur » avec l'adjonction d'une électrode de référence interne plongeant dans le séparateur a été utilisée pour caractériser des dispositifs, tout en connaissant le potentiel individuel de chaque électrode vis-à-vis de la référence. Cette cellule permet d'effectuer des mesures sur des empilements cylindriques d'un diamètre inférieur ou égal à 1,8 cm. Notons que l'utilisation d'une référence « en dispositif » est encore peu répandue dans la littérature des supercondensateurs, alors que cette mesure permet d'accéder à des données cruciales du fonctionnement du système, par exemple l'asymétrie entre électrode positive et négative.

Enfin, une cellule réalisée par RHD instrument permettant la mesure en dispositif, avec référence, et contrôle en température via un bloc chauffant à effet Pelletier a été mise à profit. Cette cellule permet la mesure des propriétés d'empilement cylindriques jusqu'à un diamètre de 1 cm, avec une mesure in-situ de la température, elle-même régulée entre -40 et 100 °C par le module Pelletier. Afin d'accéder rapidement aux températures très basses, l'ensemble cellule + bloc Pelletier peut être placé dans une enceinte réfrigérée. Les performances et la durée de vie des empilements peuvent ainsi être étudiées selon la température, livrant des informations extrêmement importantes sur le vieillissement thermique des dispositifs.

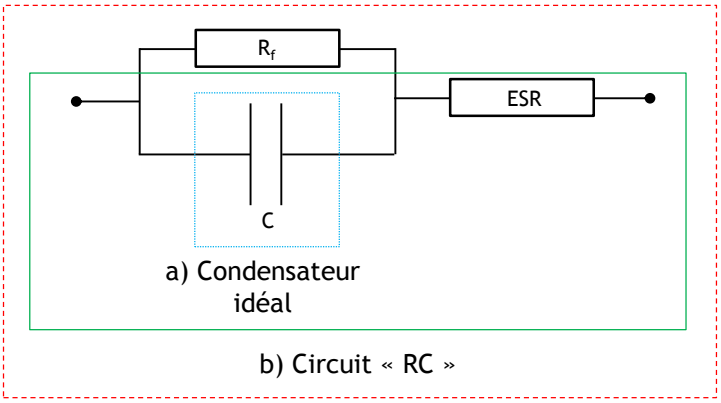
II.B. Grandeurs caractéristiques

II.B.1. Modèle électrique

Les électrodes et dispositifs supercapacitifs présentent des caractéristiques électrochimiques, dont la mesure peut s'avérer rapide et aisée. En première approximation, les relations régissant un supercondensateur peuvent être dérivées de celles d'un condensateur classique :

- Charge : $Q = I.t$ **(II.B-13)**
- Capacité : $C = \frac{Q}{U}$ **(II.B-14)**
- Energie : $E = \frac{1}{2}\, C.U^2$ **(II.B-15)**
- Puissance : $P = I.U$ **(II.B-16)**

Ces relations peuvent être mesurées de différentes manières et donnent directement des informations que l'expérimentateur peut utiliser pour évaluer une électrode unique ou un dispositif. Le comportement réel du système électrochimique est cependant fort différent de celui d'un condensateur idéal, et peut être décrit de façon plus précise en ajoutant une résistance en série avec le condensateur, le plus souvent abréviée en ESR (de l'anglais « Equivalent Series Resistance »), et une résistance de fuite Rf, en parallèle avec le condensateur (respectivement cas b) et c) **Figure II.B-21**).



c) Circuit « RC » + résistance de fuite

Figure II.B-21 Différents modèles électriques utilisés pour modéliser le comportement d'une électrode en demi-cellule ou d'un dispositif supercondensateur

Ce modèle électrique simple décrit avec une bonne précision le comportement général de systèmes électrochimiques supercapacitifs, et servira à illustrer la réponse de ceux-ci aux mesures détaillées par la suite. Il n'en reste pas moins un modèle valide uniquement dans une certaine limite, et regroupe dans trois paramètres uniques des phénomènes complexes et extrêmement divers. Par exemple, l'ESR provient à la fois de la résistance des collecteurs de courant, de la résistance des électrodes, mais aussi de la résistance de l'électrolyte et des résistances interfaciales (électrode/électrolyte, collecteur de courant/électrode…) dont les contributions individuelles sont difficilement dérivable. Des modèles plus détaillés ont été développés dans la littérature, par exemple modélisant le supercondensateur par des lignes

de transmission (plusieurs circuits RC en parallèle), afin de décrire plus précisément les phénomènes observés.[54]–[56]

II.B.2. Energie, puissance et efficacité

Une donnée cruciale à intégrer au modèle présenté ici est la fenêtre électrochimique délimitée par deux potentiels U_{min} et U_{max} entre lesquels l'expérimentateur considère qu'aucune dégradation rapide de l'électrolyte ou des électrodes n'intervient. En effet, comme tout système électrochimique, la plage de potentiels applicable au dispositif est contrainte par l'électrolyte, celui-ci n'étant stable thermodynamiquement que dans une plage resserrée de quelques volts (ainsi qu'abordé dans la partie I.B.5 du chapitre I). Pour un dispositif supercondensateur, la fenêtre de potentiel correspond à la différence de potentiel maximum qu'il est possible d'imposer entre les deux électrodes sans dégradation des propriétés du dispositif, de ce fait, la différence de potentiel minimum correspond à un potentiel de court-circuit, $U_{\min} = 0$. De part cette limitation, l'énergie stockée dans le condensateur calculé par l'équation **(II.B-15)** devient :

$$E = \frac{1}{2}.C.(U_{max} - U_{\min})^2 \qquad \textbf{(II.B-17)}$$

A partir de ces équations, l'efficacité du système est calculée soit en termes de charge (efficacité Coulombique), soit en termes d'énergie (efficacité énergétique). Calculées par les équations **(II.B-18)** et **(II.B-19)**, ces grandeurs permettent de quantifier la proportion de charge ou d'énergie réellement récupérée dans les conditions de charge/décharge étudiées.[57]

$$\eta^C(\%) = \frac{Q_{décharge}}{Q_{charge}}.100 \qquad \textbf{(II.B-18)}$$

$$\eta^E(\%) = \frac{E_{décharge}}{E_{charge}}.100 \qquad \textbf{(II.B-19)}$$

Une autre caractéristique couramment utilisée est la puissance maximale qu'est capable de délivrer le système. Si l'on néglige l'effet de la résistance de fuite du dispositif durant la décharge, et que le dispositif débite du courant dans une résistance de même valeur que l'ESR (impédances adaptées), la puissance maximum délivrée par le dispositif est donnée par l'équation suivante :

$$P_{max} = \frac{{U_{max}}^2}{4.ESR} \qquad \textbf{(II.B-20)}$$

Dans ces conditions, 50 % de la puissance est dissipée « utilement » dans la charge et 50 % dans la résistance de fuite par effet joule, correspondant au cas limite du dispositif. Plusieurs définitions alternatives existent, pour des applications plus réalistes. On peut par exemple définir la puissance maximale limite par la puissance au-dessous de laquelle l'efficacité énergétique du dispositif est supérieure à 95 %.[58]

Un des enseignements frappants des équations **(II.B-17)** et **(II.B-20)** est que la puissance et l'énergie délivrée par un dispositif dépendent du carré de la différence de potentiel maximum du dispositif. Cette observation met en lumière l'importance cruciale de la stabilité électrochimique du dispositif, notamment celle de l'électrolyte sur les performances.

La plupart de ces équations sont cependant des estimations basées sur un certain nombre d'hypothèses. En effet, la capacité, son ESR ou sa résistance de fuite sont rarement constantes selon la vitesse de charge/décharge, impliquant que selon la puissance demandée au dispositif, l'énergie récupérable sera différente. Ainsi, une convention propre au domaine du stockage électrochimique de l'énergie requiert d'indiquer l'énergie stockée et délivrée par le dispositif *pour une certaine puissance*. Ces équations constituent néanmoins de précieuses estimations de propriétés des dispositifs supercondensateurs et seront donc utilisées comme telles, en connaissance de leurs limites intrinsèques.

II.B.3. Définitions de grandeurs intensives

Les valeurs décrites précédemment ne permettant pas de comparaisons scientifiques faciles, par leur extensivité, il est judicieux d'utiliser des grandeurs intensives propres au domaine considéré, en livrant la capacité, la puissance et l'énergie par unités de masse, de volume ou de surface par exemple. Selon l'application visée, l'utilisation d'un type d'unité est donc souvent privilégiée, par exemple un système de stockage supercapacitif embarqué dans un véhicule devra présenter de bonnes valeurs de capacités massiques, et de densités massiques d'énergie et de puissance, la masse du dispositif étant limitée dans le véhicule.

L'auteur doit reconnaitre l'existence d'une certaine confusion dans l'utilisation de ces grandeurs dans la littérature.[59] Les auteurs peuvent de plus parfois choisir de donner ces valeurs en considérant les masses/volumes/surfaces des dispositifs complets (électrodes + électrolyte + collecteurs de courant), ou seulement celle du matériau actif, ou d'une électrode en demi-cellule. A titre d'exemple, des auteurs d'études utilisant le graphène comme matériau supercapacitif pourront avantageusement présenter de larges valeurs de capacités par gramme de graphène, celui-ci étant très peu dense et présentant des surfaces spécifiques élevées, alors que les valeurs de capacités surfaciques ou massiques par rapport à la masse totale du dispositif seront bien moins importantes, le graphène étant généralement déposé dans des quantités inférieures à 1 mg/cm². Il convient dont de bien définir ces grandeurs et les paramètres qui les régissent.

Pour une application « sur-puce », la masse ou le volume du dispositif sont moins contraignantes que l'empreinte géométrique totale du dispositif sur la puce. Les caractéristiques des micro-supercondensateurs sont donc préférentiellement données en termes de capacités surfaciques (en $F.cm^{-2}$) et de densités surfaciques d'énergie et de puissance (respectivement en $J.cm^{-2}$ et $W.cm^{-2}$), la surface considérée étant <u>l'empreinte de l'électrode</u> (pour les mesures en demi-cellule), ou <u>celle du dispositif complet</u>. Par exemple, dans le cas des cellules électrochimiques présentées **Figure II.A-20**, la surface considérée est celle délimitée par le joint torique dans le premier cas (0,4 cm²), et celle de l'empilement d'électrodes (1 cm² pour un empilement de deux électrodes carrées d'1 cm², intercalées par un séparateur) dans le second cas.

II.C. Méthodes électrochimiques

II.C.1. Voltammétrie Cyclique

L'une des méthodes les plus simples de caractérisation électrochimique des supercondensateurs est la voltampérométrie cyclique (ou Cyclo-Voltammétrie, abrévié en « CV »). Cette mesure est réalisée en imposant une variation linéaire cyclique du potentiel au système entre deux valeurs de potentiels U_{max} et U_{min}, à une certaine vitesse de balayage ν, tout en mesurant le courant généré dans le système. L'observation des résultats s'effectue le plus souvent grâce au tracé de la courbe $i=f(U)$.

Cette méthode permet tout d'abord d'observer la fenêtre de stabilité du système. Par exemple, la stabilité de l'électrolyte est déterminée en balayant des plages de potentiels de plus en plus larges autour d'un potentiel stable, à une vitesse de balayage raisonnable. L'apparition d'un courant en bordure de cette fenêtre signale ainsi qu'une réaction électrochimique intervient entre l'électrode et l'électrolyte, signalant dans la plupart des cas la dégradation de ce dernier. L'expérimentateur peut ainsi, à partir de ces résultats, déterminer une fenêtre de potentiels d'utilisation du système.

Dans le cas des supercondensateurs, la capacité du système est facilement dérivable des informations livrées par la CV. Si l'on considère que les modèles a), b) et c) décrits dans le paragraphe **II.B.1**, la réponse du système à une variation linéaire du potentiel suit les courbes décrites **Figure II.C-22**, correspondant respectivement à la charge sous rampe de potentiel d'un condensateur idéal, d'un circuit RC série, et d'un circuit RC avec résistance de fuite en parallèle du condensateur.

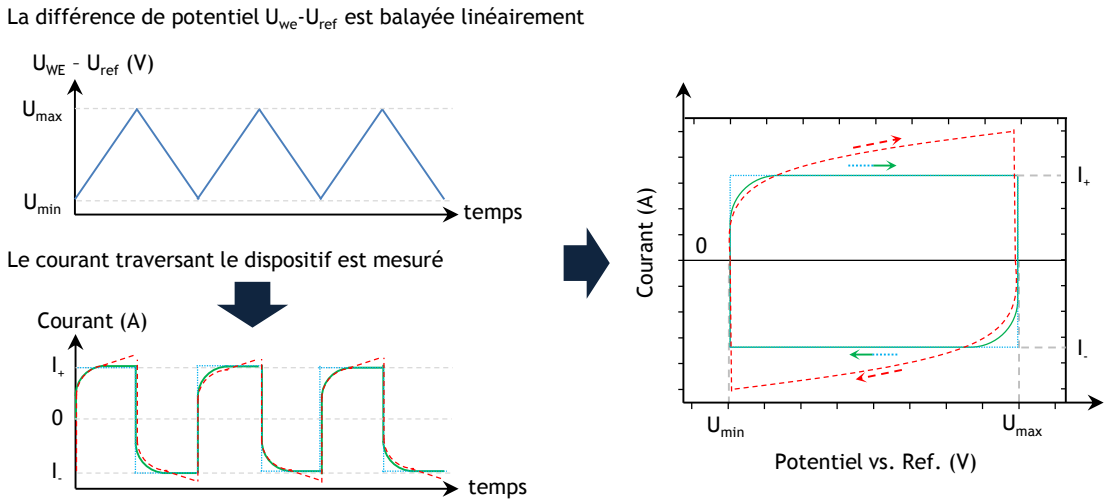


Figure II.C-22 Principe général de la voltampérométrie cyclique et application à un supercondensateur ou à une électrode en demi-cellule. Réponse théorique d'un circuit supercondensateur : en pointillés bleus, condensateur idéal, en vert, condensateur en série avec une résistance série (ESR), en rouge pointillés, circuit complet comprenant une résistance de fuite (R_f) et l'ESR.

Si la résistance de fuite reste limitée, on obtient la capacité du condensateur par intégration du courant selon l'équation suivante :

$$C = \frac{Q}{U_{max} - U_{min}} = \frac{\int I(t).dt}{U_{max} - U_{min}} \qquad \textbf{(II.C-21)}$$

Dans le cas où le condensateur suit un comportement de circuit RC ou de condensateur idéal, le courant reste relativement constant lors du balayage en charge et en décharge, on peut ainsi calculer la capacité suivant :

$$C = \frac{I_+ - I_-}{2.\nu} \qquad \textbf{(II.C-22)}$$

*Remarque : le courant capacitif est d'après l'équation **(II.C-22)** proportionnel à la vitesse de balayage en CV, à la différence de processus électrochimique faradiques, où le courant dépend de la racine carrée de* ν.

II.C.2. Cyclage Galvanostatique Limité en Potentiel (GCLP)

Une autre méthode couramment pratiquée consiste à appliquer un courant constant au dispositif et à observer la réponse en potentiel du système. L'échelon de courant appliqué entraine la variation du potentiel, jusqu'à une borne U_{max} définie par l'expérimentateur, qui, lorsqu'elle est atteinte, entraine l'inversion de l'échelon de courant, jusqu'à atteindre la borne de potentiel inverse U_{min} (ainsi que résumé en **Figure II.C-23**). On parle alors de charge du dispositif lorsqu'un courant positif est imposé, et de décharge dans le cas contraire.

Cette méthode de cyclage galvanostatique à potentiel limité (abréviée de l'anglais en GCPL) permet de calculer la capacité du dispositif, qui, si le dispositif suit un comportement de condensateur idéal ou de circuit RC série, est donnée par la pente de la courbe de potentiel en fonction du temps. Dans ces conditions l'équation **(II.C-21)** devient :

$$C_{charge} = \frac{I_+}{dU/dt} \text{ et } C_{décharge} = \frac{I_-}{dU/dt} \qquad \textbf{(II.C-23)}$$

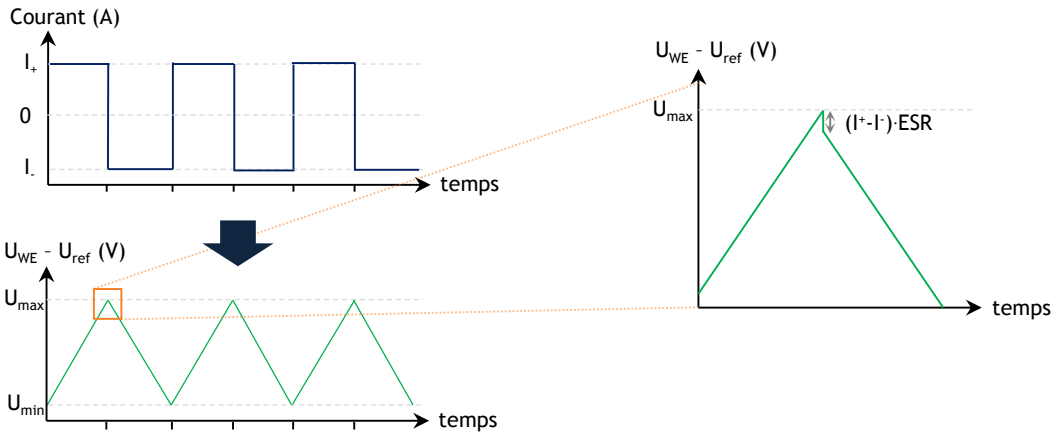


Figure II.C-23 Principe général du cyclage galvanostatique appliqué à un supercondensateur. En vert : réponse d'un circuit RC série, avec chute ohmique due à la résistance série équivalente.

Lorsque l'échantillonnage le permet, la mesure de l'ESR est possible à partir de la valeur de la chute ohmique observée à chaque basculement de courant.

Le cyclage des dispositifs est en général réalisé par GCLP, avec des mesures pouvant atteindre plusieurs millions de cycles de charge/décharge.

II.C.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) constitue probablement l'une des méthodes les plus complètes d'études des électrodes supercapacitives. La SIE (ou EIS en anglais) autorise la détermination de l'impédance complexe d'un système électrochimique pour plusieurs valeurs de fréquence, permettant d'estimer par exemple la capacité, la résistance série voire de modéliser le système par son circuit électrique équivalent.[60]

La mesure de SIE est réalisée en appliquant à la cellule électrochimique une différence de potentiel sinusoïdale de faible amplitude ΔU à la pulsation ω autour d'un potentiel U_0, correspondant souvent au potentiel de circuit ouvert. Cette différence de potentiel peut s'écrire par notation complexe $\underline{U(\omega)} = U_0 + \Delta U \,.\, e^{-j\omega t}$. Si le système se comporte linéairement[8], cette perturbation sinusoïdale génère un courant sinusoïdal de même pulsation, $\underline{I(\omega)} = \Delta I \,.\, e^{-j(\omega t+\varphi)}$ d'amplitude ΔI, déphasé de φ par rapport au signal d'entrée. On peut ainsi calculer l'impédance complexe du système suivant l'équation suivante :

$$\underline{Z(\omega)} = \frac{\underline{U(\omega)}}{\underline{I(\omega)}} = \left|\underline{Z(\omega)}\right| . e^{-j\varphi} = Z' + jZ'' \qquad \textbf{(II.C-24)}$$

où Z' et Z'' sont respectivement la partie réelle et imaginaire de l'impédance. Le résultat de spectroscopie d'impédance électrochimique est usuellement représenté sur un diagramme de Nyquist, où la partie réelle et l'inverse de la partie complexe de l'impédance sont respectivement tracés en abscisse et en ordonnée dans un repère orthonormé, pour plusieurs fréquences, dans une gamme allant le plus souvent de quelques millihertz à quelques kilohertz. Un condensateur parfait présentant une impédance purement complexe $\underline{Z(\omega)} = \frac{1}{j.C.\omega}$, le diagramme de Nyquist d'un tel composant doit idéalement présenter une succession de points le long de l'axe vertical. Le principe de la mesure de SIE est illustré **Figure II.C-24.**

[8] Ce qui peut être vérifié expérimentalement en traçant en temps réel la courbe paramétrique dont les composantes dans le plan sont : $x(t) = U(t) = \Delta U sin(wt)$; $y(t) = I(t) = \Delta I sin(wt + \varphi)$. La linéarité est vérifiée lorsque la courbe obtenue est une ellipse. Pour les systèmes considérés ici, on suppose la linéarité toujours vérifiée.

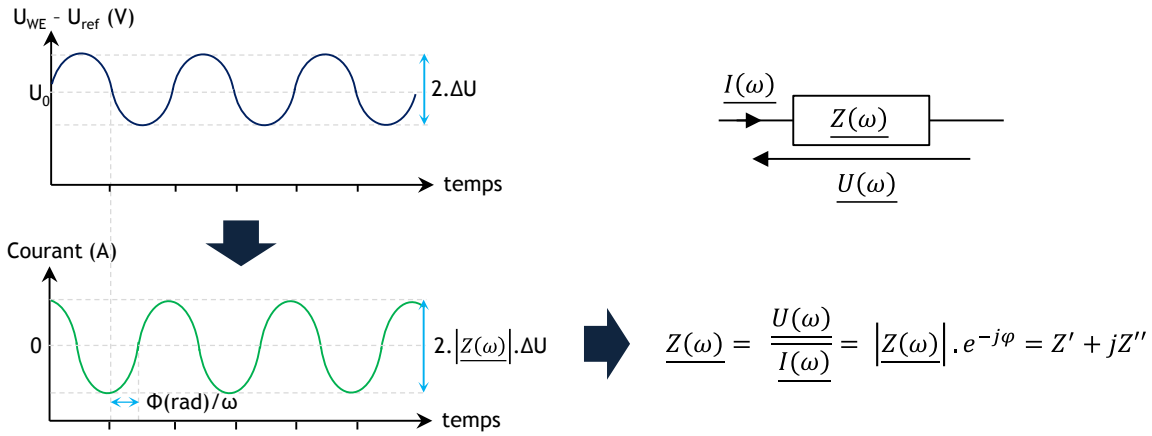


Figure II.C-24 Principe de la mesure d'impédance électrochimique pour une pulsation ω donnée

Si l'on modélise le circuit équivalent d'un supercondensateur par un circuit RC série avec résistance de fuite en parallèle du condensateur ainsi qu'abordé en II.B.1, en considérant les paramètres du modèle constants quelle que soit la fréquence, on obtient l'expression suivante de l'impédance complexe :

$$\underline{Z(\omega)} = ESR + \frac{R_f}{1 + j.C.R_f.\omega} \cong \frac{R_f(1 + j.C.ESR.\omega)}{1 + j.C.R_f.\omega} \; car\; R_f \gg ESR \qquad \textbf{(II.C-25)}$$

Les diagrammes de Nyquist et de Bode correspondant à ce modèle sont présentés **Figure II.C-25**. On constate que :

- Pour $\omega \to \infty$, $\underline{Z(\omega)} \to \; ESR$
- Pour $\omega \to 0$, $\underline{Z(\omega)} \to \; R_f$
- Pour $\omega_1 = \frac{1}{C.R_f} \ll \omega \ll \; \omega_2 \cong \frac{1}{C.ESR}$, $\underline{Z(\omega)} \to \frac{1}{j.C.\omega}$.

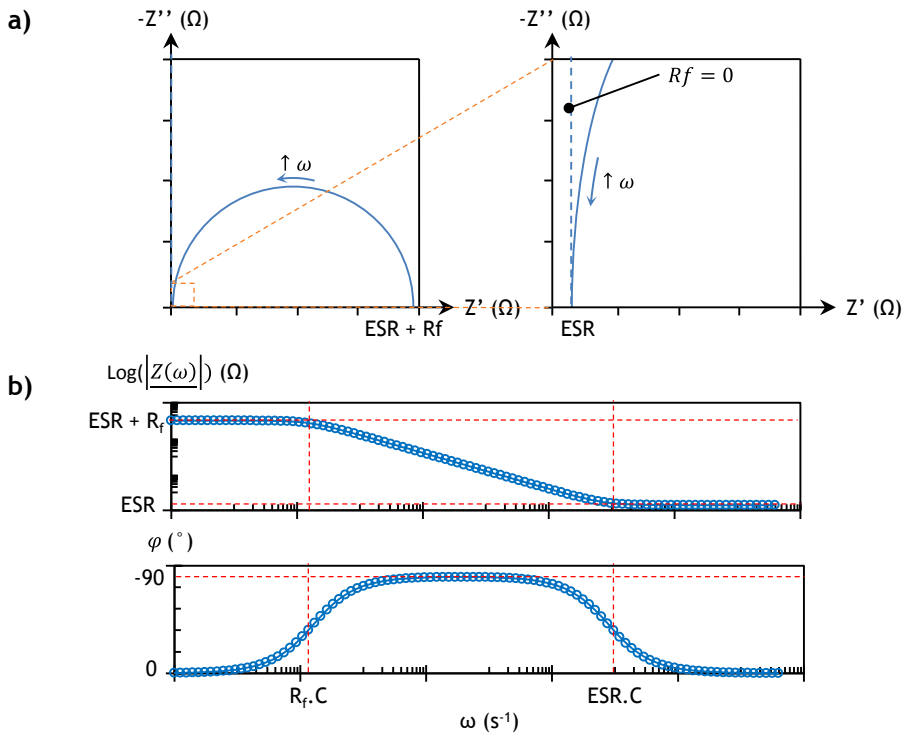


Figure II.C-25 a) Diagramme de Nyquist, **b)** diagramme de Bode du circuit équivalent présenté en **II.B.1**.

Ces trois zones correspondant à trois fonctionnements idéaux du dispositif se comprennent aisément :

A haute fréquence, la charge du condensateur est trop lente par rapport à la perturbation, le circuit équivalent du condensateur est un fil, le système correspond uniquement à la résistance série.

A basse fréquence, le condensateur est chargé et peut être approximé par un circuit ouvert, le circuit équivalent est constitué de l'ESR en série avec la résistance de fuite : toute la perturbation est transférée dans les fuites du condensateur.

Dans une plage de fréquences suffisamment faibles pour permettre la charge/décharge du condensateur mais suffisante pour permettre de négliger les fuites dans R_f, le système se comporte comme un condensateur idéal de capacité C.

Bien que théorique, ce modèle permet de comprendre plusieurs caractéristiques cruciales d'un supercondensateur, notamment observable sur le diagramme de Nyquist ou le diagramme de Bode (module et déphasage de l'impédance complexe en fonction de la fréquence). A haute fréquence, le comportement purement résistif implique un angle de phase proche de 0°, avec une valeur de l'impédance proche de celle de ESR. Cette méthode permet ainsi une mesure aisée de la résistance série, qui peut être approchée par la valeur asymptotique de la partie réelle de l'impédance à haute fréquence.

La résistance de fuite peut être déterminée de la même manière pour une fréquence tendant vers zéro, à condition que la gamme de fréquence observable sans perturbation le permette[9].

Enfin, il existe une zone intermédiaire entre deux pulsations de coupure où le comportement du dispositif peut être modélisé par un condensateur idéal, avec un angle de phase total proche de -90°. L'existence de ces pulsations de coupure permet de délimiter la plage dans laquelle le condensateur peut être utilisé, correspondant à la zone pour laquelle l'angle de phase du dispositif est inférieur à -45 °. Le

[9] Il est en pratique difficile de mesurer des impédances pour des fréquences inférieures à quelques millihertz, car dans cette gamme, la mesure de variations lentes du signal est parasitée par toute perturbation ambiante, et l'acquisition du signal devient électroniquement difficile.

détail de ces observations est traduit visuellement **Figure II.C-25.** Ce modèle traduit bien les caractéristiques de condensateurs simples, tels ceux abordés par la suite, mais certaines déviations peuvent apparaitre lorsqu'on étudie des systèmes plus complexes. Par exemple des boucles de transfert de charge peuvent apparaitre sur la partie haute fréquence du diagramme de Nyquist, induites par l'existence de résistances indésirables non prises en compte dans le modèle ici décrit. La diffusion des ions dans la porosité du matériau d'électrode peut aussi ajouter un comportement particulier au dispositif, traduit par un domaine où –Z" varie linéairement par rapport à Z', avec un angle proche de 45° dans le repère orthonormé.

Une notation intéressante a été introduite par P. L. Taberna *et coll.*,[61] afin de prendre en compte la variation des paramètres du modèle en fonction de la pulsation. Si la résistance de fuite du dispositif est négligeable, on peut utiliser la valeur suivante de l'impédance du dispositif :

$$\underline{Z(\omega)} = R(\omega) + \frac{1}{j.C(\omega).\omega} = \frac{1}{j.\underline{K(\omega)}.\omega} \qquad \textbf{(II.C-26)}$$

où $\underline{K(\omega)}$ correspond à la « supercapacité » complexe du dispositif. Il est alors possible de séparer la partie réelle C' de la partie imaginaire C" de cette capacité, données par les équations :

$$C'(\omega) = \frac{C(\omega)}{1 + R^2(\omega).C^2(\omega).\omega^2} = \frac{-Z''(\omega)}{\omega\left|\underline{Z(\omega)}\right|^2} \qquad \textbf{(II.C-27)}$$

$$C''(\omega) = \frac{C^2(\omega).R(\omega).\omega}{1 + R^2(\omega).C^2(\omega).\omega^2} = \frac{Z'(\omega)}{\omega\left|\underline{Z(\omega)}\right|^2} \qquad \textbf{(II.C-28)}$$

C' correspond à la partie capacitive du dispositif, donnant la valeur de la capacité mesurable de la cellule pour la partie à basse fréquence. C" peut en revanche être vue comme les pertes du supercondensateur, correspondant à la dissipation d'énergie par tous les processus irréversibles induits lors de la charge/décharge du condensateur. Par exemple, les résistances séries entrainent une dissipation irréversible d'énergie par effet Joule, prise en compte dans la valeur de C". Si l'on considère les paramètres $C(\omega)$ et $R(\omega)$ constants en fonction de la pulsation, on obtient les courbes détaillées en **Figure II.C-26**.

Ce modèle permet une lecture facile de la valeur de la capacité à basse fréquence, ainsi que de la fréquence de coupure, pour laquelle on observe un angle de phase de 45° et un maximum de C". L'inverse de cette fréquence de coupure est souvent utilisé dans la littérature pour indiquer le temps caractéristique du dispositif, au-dessus duquel le supercondensateur délivre plus d'énergie qu'il n'en dissipe par effet Joule.[61]

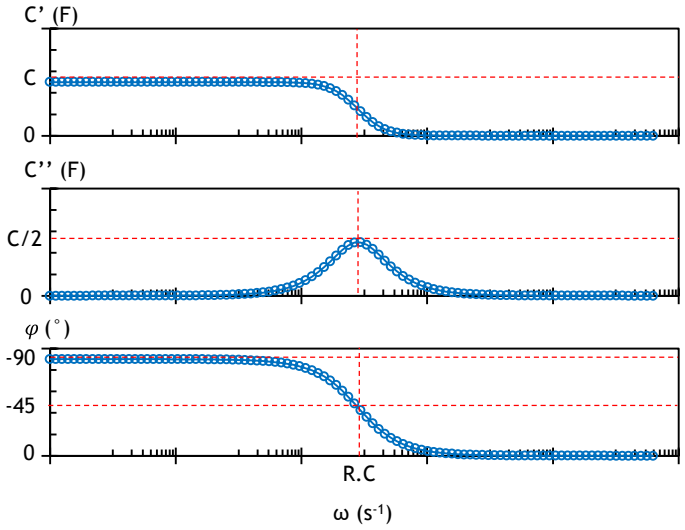


Figure II.C-26 Evolution de C', C" et de l'angle de phase pour le modèle détaillé par l'équation (II.C-26), en considérant les paramètres C(ω) et R(ω) constants selon la fréquence.

II.C.4. Autre méthodes

Plusieurs mesures additionnelles peuvent être conduites afin de caractériser les systèmes supercapacitifs.

Outre l'étude par cyclage galvanostatique, l'évaluation de la durée de vie du dispositif est permise par « floating » à un potentiel constant. Dans ces conditions, l'utilisateur impose une différence de potentiel constante au système pendant des durées variables (jusqu'à quelques centaines d'heure), entrainant un vieillissement accéléré des électrodes si cette différence de potentiel excède la valeur de stabilité thermodynamique.[62] Cette étude permet ainsi de déterminer la tension maximale applicable au dispositif, et de réduire le temps nécessaire à l'étude du vieillissement. On peut par ailleurs mesurer la valeur du courant de fuite du dispositif à une certaine tension.

L'autodécharge du système constitue un paramètre crucial souvent ignoré des études de dispositifs supercondensateurs. L'expérimentateur peut réaliser la mesure de cette autodécharge en appliquant une charge à potentiel constant pour une durée variable, puis en laissant le dispositif en circuit ouvert. L'évolution temporelle de la différence de potentiel du circuit ouvert livre alors le temps durant lequel le condensateur conserve sa charge, déterminant le champ d'applications possible du dispositif.[63]

CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce premier chapitre, les méthodes utilisées durant la présente thèse pour élaborer et caractériser des électrodes supercapacitives à base de nano-fils et nano-arbres de silicium ont été abordées. Les techniques de nanostructuration par CVD ainsi que les paramètres influant sur la croissance des nanostructures ont été décrits dans un premier temps, puis les différentes méthodes de caractérisation électrochimiques ont été abordées. Les chapitres suivants s'appuieront sur ces éléments pour décrire l'optimisation de la nanostructuration, la fonctionnalisation des structures obtenues, ainsi que l'adaptation de ces électrodes en dispositifs micro-supercondensateurs.

REFERENCES

[1] T. Belmonte, "Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse," *Tech. l'ingénieur*, 2010.

[2] A. C. Jones and M. L. Hitchman, "Overview of Chemical Vapour Deposition," *Chem. Vap. Depos. Precursors, Process. Appl.*, pp. 1–36, 2009.

[3] F. Wöhler and L. Uslar, "Über metallisches Wolfram und Molybdän," *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. vol. 94, pp. 255–259, 1855.

[4] J. N. Pring and W. Fielding, "CLXX1.-The Preparation at High Temperatures of some Refractory Metals from their Chlorides," *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. xcv, pp. 1497–1506, 1909.

[5] R. Hoelbling, "Über die Herstellung und einige Eigenschaften von reinem metallischen Silicium," *Zeitschrift für Angew. Chemie*, vol. vol. 40, p. 655, 1927.

[6] Z. Li, P. Wu, C. Wang, X. Fan, W. Zhang, X. Zhai, C. Zeng, Z. Li, J. Yang, and J. Hou, "Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources," *ACS Nano*, vol. 5, no. 4, pp. 3385–3390, 2011.

[7] F. Oehler, "Etude et compréhension des mécanismes de croissance catalysés des nanofils de silicium obtenus par Dépôt Chimique en phase Vapeur," Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2010.

[8] V. Schmidt, J. V Wittemann, and U. Gosele, "Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires.," *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)*, vol. 110, no. 1, pp. 361–388, 2010.

[9] N. Wang, Y. Cai, and R. Q. Zhang, "Growth of nanowires," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 60, no. 1–6, pp. 1–51, 2008.

[10] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 89–90, 1964.

[11] E. I. Givargizov, "Fundamental aspects of VLS growth," *J. Cryst. Growth*, vol. 31, no. C, pp. 20–30, 1975.

[12] C. Y. Wen, M. C. Reuter, J. Tersoff, E. A. Stach, and F. M. Ross, "Structure, growth kinetics, and ledge flow during vapor-solid-solid growth of copper-catalyzed silicon nanowires," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 514–519, 2010.

[13] M. W. Chase, "NIST-JANAF thermochemical tables," *Am. Chem. Soc.*, vol. 34, p. 199,201,202, 1998.

[14] A. A. Onischuk and V. N. Panfilov, "Mechanism of thermal decomposition of silanes," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 70, no. 4, pp. 321–332, 2007.

[15] J. Jasinski and S. Gates, "Silicon chemical vapor deposition one step at a time: fundamental studies of silicon hydride chemistry," *Acc. Chem. Res.*, no. 10, pp. 9–15, 1991.

[16] J. H. Comfort and R. Reif, "Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Silicon from Silane at Low Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 8, pp. 2386–2398, 1989.

[17] G. Valente, C. Cavallotti, M. Masi, and S. Carrà, "Reduced order model for the CVD of epitaxial silicon from silane and chlorosilanes," *J. Cryst. Growth*, vol. 230, no. 1–2, pp. 247–257, 2001.

[18] F. Dhalluin, "Dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseurs métalliques et prémices d'intégration," Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2009.

[19] G. A. Bootsma and H. J. Gassen, "A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane," *J. Cryst. Growth*, vol. 10, no. 3, pp. 223–234, 1971.

[20] K. K. Lew and J. M. Redwing, "Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates," *J. Cryst. Growth*, vol. 254(1–2), no. 88, pp. 14–22, 2003.

[21] L. Latu-Romain, C. Mouchet, C. Cayron, E. Rouviere, and J. P. Simonato, "Growth parameters and shape specific synthesis of silicon nanowires by the VLS method," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 88, p. 120, 2007.

[22] H. Schmid, M. T. Bjork, J. Knoch, H. Riel, W. Riess, P. Rice, and T. Topuria, "Patterned epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on Si(111) using silane," *J. Appl. Phys.*, vol. 103(2), no. 024304, pp. 64, 88, 2008.

[23] J. Kikkawa, Y. Ohno, and S. Takeda, "Growth rate of silicon nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86 (12), no. 123109, p. 88, 2005.

[24] F. Thissandier, "Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : Des nanomatériaux aux dispositifs," Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2013.

[25] L. Lacourcelle, *Traité de galvanotechnique*. Galva-conseil éditions, 1997.

[26] B. Ressel, K. C. Prince, S. Heun, and Y. Homma, "Wetting of Si surfaces by Au-Si liquid alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 93,

no. 7, pp. 3886–3892, 2003.

[27] B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, N. S. Lewis, and H. A. Atwater, "Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas (>1 cm2) with Au and Cu catalysts," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 10, p. 103110, 2007.

[28] B. Fuhrmann, H. Leipner, H. Hoche, L. Schubert, P. Werner, and U. Gösele, "Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 2524–2527, 2005.

[29] F. Thissandier, L. Dupré, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, D. Buttard, and S. Sadki, "Ultra-dense and highly doped SiNWs for micro-supercapacitors electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 117, pp. 159–163, 2014.

[30] N. Geyer, N. Wollschläger, B. Fuhrmann, A. Tonkikh, A. Berger, P. Werner, M. Jungmann, R. Krause-Rehberg, and H. S. Leipner, "Influence of the doping level on the porosity of silicon nanowires prepared by metal-assisted chemical etching.," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 24, p. 245301, 2015.

[31] H. Han, Z. Huang, and W. Lee, "Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications," *Nano Today*, vol. 9, no. 3, pp. 271–304, 2014.

[32] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and C. M. Lieber, "Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 22, pp. 5213–5216, 2000.

[33] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber, "Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics.," *Nature*, vol. 415, no. 6872, pp. 617–620, 2002.

[34] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, and C. M. Lieber, "Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures.," *Nature*, vol. 420, no. 6911, pp. 57–61, 2002.

[35] C. Yang, Z. Zhong, and C. M. Lieber, "Encoding Electronic Properties by," *Science (80-.).*, vol. 310, pp. 1304–1307, 2005.

[36] H. Schmid, M. T. Björk, J. Knoch, S. Karg, H. Riel, and W. Riess, "Doping limits of grown in situ doped silicon nanowires using phosphine," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 173–177, 2009.

[37] F. Li, P. D. Nellist, and D. J. H. Cockayne, "Doping-dependent nanofaceting on silicon nanowire surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 26, pp. 8–11, 2009.

[38] P. Gentile, A. Solanki, N. Pauc, F. Oehler, B. Salem, G. Rosaz, T. Baron, M. Den Hertog, and V. Calvo, "Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 21, p. 215702, 2012.

[39] A. Solanki, "Propriétés électriques et optiques des nanofils uniques de silicium," Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.

[40] F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, P. Ferret, M. Den Hertog, and J. Rouviére, "The importance of the radial growth in the faceting of silicon nanowires," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 2335–2341, 2010.

[41] F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, M. Den Hertog, J. Rouvière, and P. Ferret, "The morphology of silicon nanowires grown in the presence of trimethylaluminium.," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, p. 245602, 2009.

[42] D. Wang and C. M. Lieber, "Inorganic materials: nanocrystals branch out.," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 355–6, 2003.

[43] K. A. Dick, K. Deppert, M. W. Larsson, T. Mårtensson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, "Synthesis of branched 'nanotrees' by controlled seeding of multiple branching events.," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. June, pp. 380–384, 2004.

[44] C. Cheng and H. J. Fan, "Branched nanowires: Synthesis and energy applications," *Nano Today*, vol. 7, no. 4, pp. 327–343, 2012.

[45] W.-J. Lee, J. Ma, J. Bae, M.-H. Cho, and J. P. Ahn, "Effects of hydrogen on Au migration and the growth kinetics of Si nanowires," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 2, p. 690, 2011.

[46] G. S. Doerk, N. Ferralis, C. Carraro, and R. Maboudian, "Growth of branching Si nanowires seeded by Au–Si surface migration," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 44, p. 5376, 2008.

[47] P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. Den Hertog, P. Ferret, and T. Baron, "The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 12, p. 125608, 2008.

[48] K. Risveden, K. A. Dick, S. Bhand, P. Rydberg, L. Samuelson, and B. Danielsson, "Branched nanotrees with immobilized acetylcholine esterase for nanobiosensor applications.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 5, p. 055102, 2010.

[49] D. Wang, F. Qian, C. Yang, Z. Zhong, and C. M. Lieber, "Rational growth of branched and hyperbranched nanowire structures," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 871–874, 2004.

[50] K. Jun and J. M. Jacobson, "Programmable growth of branched silicon nanowires using a focused ion beam," *Nano Lett.*,

vol. 10, no. 8, pp. 2777–2782, 2010.

[51] B. Laïk, L. Eude, J. P. Pereira-Ramos, C. S. Cojocaru, D. Pribat, and E. Rouvière, "Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 17, pp. 5528–5532, 2008.

[52] B. J. Kim, J. Tersoff, S. Kodambaka, M. C. Reuter, E. a Stach, and F. M. Ross, "Kinetics of individual nucleation events observed in nanoscale vapor-liquid-solid growth.," *Science*, vol. 322, no. 5904, pp. 1070–1073, 2008.

[53] G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo, and A. F. Hollenkamp, "Evaluation of a Ag| Ag+ reference electrode for use in room temperature ionic liquids," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 9, pp. 1405–1411, 2006.

[54] C. Pean, B. Rotenberg, P. Simon, and M. Salanne, "Multi-scale modelling of supercapacitors: From molecular simulations to a transmission line model," *J. Power Sources*, pp. 1–6, 2016.

[55] H. D. Yoo, J. H. Jang, J. H. Ryu, Y. Park, and S. M. Oh, "Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors," *J. Power Sources*, vol. 267, pp. 411–420, 2014.

[56] R. de Levie, "On the impedance of electrodes with rough interfaces," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 261, no. 1, pp. 1–9, 1989.

[57] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, and F. Béguin, "Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors," *Electrochem. commun.*, vol. 60, pp. 21–25, 2015.

[58] A. Burke, "Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology," *J. Power Sources*, vol. 91, no. 1, pp. 37–50, 2000.

[59] Y. Gogotsi and P. Simon, "True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage," *Sci. Mag.*, vol. vol. 334, no. 2011, pp. 917–918, 2011.

[60] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault, *Electrochimie, des concepts aux applications*. Paris: Dunod, 2014.

[61] P. L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque, "Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, pp. A292–A300, 2003.

[62] D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, and R. Kötz, "Cycle versus voltage hold - Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors?," *J. Power Sources*, vol. 225, pp. 84–88, 2013.

[63] F. Soavi, C. Arbizzani, and M. Mastragostino, "Leakage currents and self-discharge of ionic liquid-based supercapacitors," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 1, pp. 1–6, 2013.

Chapitre III

Optimisation des nanostructures

Ce premier chapitre présentant les résultats de la thèse aborde l'optimisation des nanostructures de silicium fortement dopées réalisées par synthèse montante par CVD. Après un rappel des résultats obtenus précédemment au laboratoire, différents paramètres ont été choisis pour conduire cette optimisation. L'analyse abordera l'amélioration des techniques de dépôt de catalyseur, puis une étude critique de l'influence de la quantité de catalyseur employée pour la croissance des « troncs » et des « branches » des nano-arbres de silicium. L'importance de la longueur des troncs et des branches crues par cette méthode sera ensuite étudiée, conduisant à l'obtention de nanostructures optimisées, dont les performances en demi-cellules et dispositifs supercapacitifs seront décrites.

I. Résultats préliminaires et définition de l'étude 99

I.A. Point de départ de l'étude 99
I.B. Optimisation des nano-arbres : définition de l'étude 101

II. Dépôt d'or par déplacement galvanique 104

II.A. Principe 104
II.B. Caractérisation du dépôt sur silicium plan 105
II.C. Comparaison avec un dépôt physique 107
II.D. Evolution du dépôt en conditions de croissance 107

III. Optimisation des troncs 110

III.A. Morphologie des troncs obtenus 110
III.A.1. Caractérisations MET 110
III.A.2. Caractérisations MEB 111
III.B. Caractérisations électrochimiques des troncs 116
III.B.1. Caractéristiques principales en demi-cellule 116
III.B.2. Réponse selon la longueur des troncs 120
III.B.3. Caractérisation en dispositif symétrique 122

IV. Optimisation des branches 127

IV.A. Dépôt d'or sur les troncs 127
IV.B. Croissance des branches : morphologie 131
IV.B.1. Morphologie des arbres à troncs « + » 131
IV.B.2. Morphologie des arbres à troncs « 0 » et « - » 133
IV.C. Caractérisation électrochimique des nano-arbres 134

V. Optimisation de la longueur des branches 137

V.A. Caractérisations morphologiques 137
V.B. Performances électrochimiques 138

VI. Caractérisation complète de nano-arbres optimisés 140

VI.A. Caractérisations morphologiques 140
VI.B. Caractérisations électrochimiques en demi-cellules 141
VI.C. Caractérisations en dispositif 142
VI.C.1. Voltampérométrie Cyclique et cyclage galvanostatique 142
VI.C.2. Etude de l'autodécharge 144
VI.C.3. Etude de la cyclabilité du dispositif 145
VI.C.4. Mesures sous potentiel constant « floating » 146

I. Résultats préliminaires et définition de l'étude

Les travaux entrepris durant les trois ans de la thèse décrite ci-dessous font suite à la thèse de Mlle Fleur Thissandier, conduite de 2010 à 2013 au sein du laboratoire. Ces travaux pionniers dans le domaine des supercondensateurs à base de nanostructures « bottom-up » de silicium ont permis de défricher un certain nombre d'interrogations propres au domaine. Il convient donc de rappeler ces résultats afin d'expliciter les bases sur lesquelles l'étude décrite en ces lignes s'appuie.

Remarque : lorsque seront abordés les nano-arbres, ceux-ci seront décrits en termes de « troncs » et de « branches » pour signifier respectivement les nano-fils de silicium issus d'une 1ere croissance, dont la base est en contact avec le substrat, et les nano-fils issus d'une croissance secondaire, dont la base est connectée à la surface d'un nanofil « tronc ».

I.A. Point de départ de l'étude

L'étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation d'électrodes supercapacitives en nano-fils et nano-arbres de silicium. Plusieurs résultats cruciaux pour la suite de l'étude ont été démontrés lors de la thèse de Fleur Thissandier :

- La démonstration de la stabilité du silicium nanostructuré en tant qu'électrode de supercondensateur en électrolyte organique (NEt_4BF_4, PC ; EMI-TFSI, PC) et liquide ionique (EMI-TFSI). Cette stabilité est portée à plusieurs millions de cycles de charge/décharge galvanostatiques avec une diminution modérée de la capacité des électrodes. La fenêtre électrochimique maximale est obtenue en liquides ioniques, avec 4 V contre moins de 3 V en électrolyte organique, avec des capacités légèrement plus faibles en liquide ionique plutôt qu'en électrolyte organique.
- L'influence du dopage utilisé sur les propriétés des électrodes obtenues. Il a été démontré que les nanostructures devaient être très fortement dopées afin d'obtenir des propriétés supercapacitives idéales (voir **Figure I.A-1**). Les nanostructures ainsi obtenues présentent d'excellentes valeurs de conductivités électriques, permettant un chemin de conduction électronique optimal maximisant la surface développée participant à la double couche électrochimique, et aucune différence notable n'a été observée selon le type de dopage utilisé (n ou p).
- L'importance de l'état de surface des nanostructures utilisées. En effet, l'influence de l'oxyde natif présent en surface du silicium sur la stabilité des électrodes a été mise en évidence. L'auteure préconise l'utilisation d'un oxyde natif de quelques nanomètres d'épaisseur, permettant d'obtenir des performances supercapacitives quasi-idéales.
- Les effets du dépôt du catalyseur (colloïdes, dépôt par évaporation, électrodépôt) et de la longueur des nano-fils de silicium sur les propriétés électrochimiques des électrodes ont été étudiés. Il a été ainsi observé que la capacité d'une électrode de nanofils de silicium était quasi-proportionnelle à la longueur de ceux-ci. De plus, les meilleurs valeurs de capacité ont été obtenues par dépôt d'or sous forme de couche minces, permettant d'obtenir des densités de nanofils (et donc une augmentation de la surface développée) bien plus importante qu'avec un dépôt sous forme de colloïdes.
- Les premières croissances de nano-arbres pour des applications supercondensateurs ont été réalisées. Les deux méthodes décrites au Chapitre II I.E (croissance in-situ de branches par recuit/diffusion de l'or, et en deux étapes de CVD) ont été expérimentées, permettant d'augmenter significativement les performances des électrodes obtenues. Ces tests ont été effectués pour des longueurs de troncs et de branches données (respectivement 50 µm et 10 µm), permettant d'observer que les

meilleures valeurs de capacités sont obtenues par la méthode utilisant deux croissances CVD successives. Les **Figure I.A-1 c)** et **d)**, présentent des images de microscopie électronique de ces nanostructures et des troncs correspondants, ainsi que des voltampérométries cycliques d'électrodes utilisant ces nano-arbres, en demi-cellules. Enfin, l'ajout de branches aux nanofils de silicium n'induit aucune dégradation de la stabilité électrochimique des structures, qui conservent une fenêtre électrochimique large et une cyclabilité supérieure, avec plusieurs millions de cycles induisant une réduction modérée de la capacité (**Figure I.A-1 b)**).

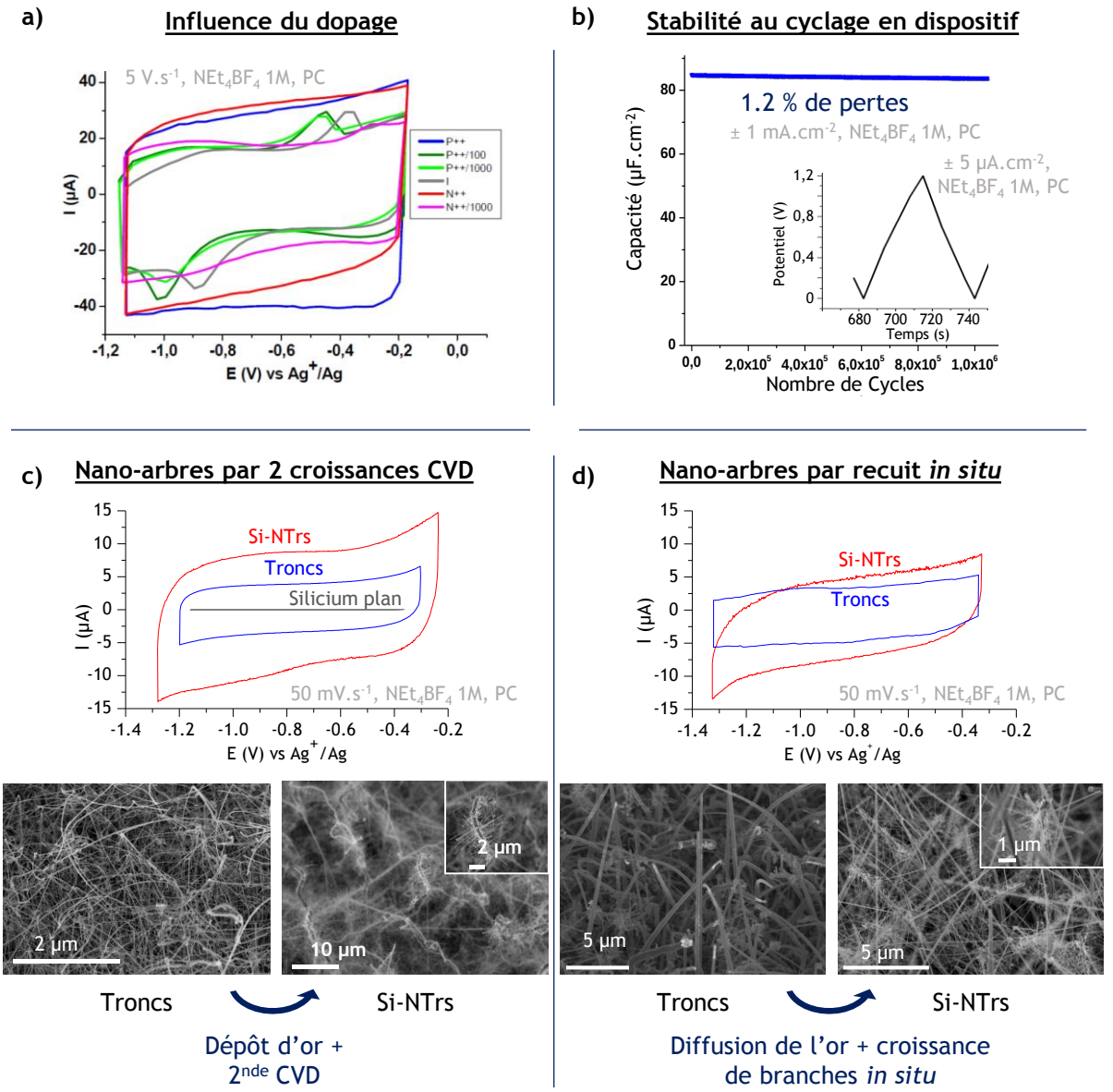


Figure I.A-1 Quelques résultats issus de la thèse de Fleur Thissandier[1] : **a)** Voltampérométrie cyclique en demi-cellules d'électrodes en nano-fils de silicium selon le dopage utilisé durant la croissance (p++ et n++ signifiant des échantillons très fortement dopés respectivement p et n, I un échantillon de nano-fils non dopés, et p++/1000, n++/1000 des échantillons dont les taux de dopants sont mille fois inférieurs aux échantillons fortement dopés correspondants) **b)** Stabilité d'un dispositif supercondensateur symétrique à base d'électrodes en nano-arbres de silicium crus par 2 étapes de CVD, en électrolyte organique, durant un million de cycles de charge/décharge de 0 à 1,2 V, à une densité de courant de ± 1 mA.cm^{-2} (en insert, cycle de charge/décharge à ± 5 µA.cm^{-2}), **c)** et **d)** : images MEB des « troncs » et arbres crus par les deux méthodes de croissance, et voltampérométries cycliques correspondantes pour une électrode en demi-cellule.

Outre les éléments énoncés plus hauts, quelques résultats préliminaires ont par ailleurs été obtenus pour l'intégration des nanostructures de silicium en micro-dispositifs (croissance sur TiN, dispositif « cuvette » symétrique) et la fonctionnalisation de surface (oxyde, Si_3N_4).

Les propriétés supercapacitives des électrodes ainsi décrites peuvent être résumées comme suit : des électrodes en demi-cellules permettent d'atteindre des valeurs modérées de capacités, de l'ordre de 450 $\mu F.cm^{-2}$ et 900 $\mu F.cm^{-2}$ en électrolyte organique et liquide ionique respectivement, pour les meilleurs échantillons de nano-fils et nano-arbres, avec une fenêtre électrochimique large (jusqu'à 4 V en électrolyte liquide ionique). Les performances maximales des électrodes en silicium nanostructuré obtenues en dispositif supercondensateur symétrique sont indiquées dans le **Tableau I.A-1**. On note que les meilleures valeurs obtenues avec des nano-arbres correspondent à des capacités de l'ordre de 70 à 80 $\mu F.cm^{-2}$ (en cellule complète), ce qui représente des valeurs relativement modérées comparées aux valeurs rapportées dans la littérature (voir Chapitre I) cependant, l'excellente stabilité au cyclage ainsi que la large fenêtre de stabilité électrochimique de 4 V (permettant d'obtenir de bonnes valeurs de densités de puissance) rendent ces valeurs prometteuses pour des applications où de grands pics de puissance sont nécessaires.

Type d'échantillons	Electrolyte	Fenêtre électrochimique	Capacité[a] ($\mu F.cm^{-2}$)	Stabilité au cyclage[b]
Si-NTrs 2 étapes	Net_4BF_4 PC	1,2-2,4 V	84	-22 % 10^6 cycles à 2,4 V
	EMI-TFSI, PC	1,4-3 V	68	-17,5% 10^6 cycles à 3 V
Si-NTrs 1 étape	Net_4BF_4 PC	1,2-2,4 V	40	-0,3 % 10^6 cycles à 2,4 V
	EMI-TFSI, PC	1,4-3 V	39	-5 % 10^6 cycles à 3 V
Si-NWs	Net_4BF_4 PC	2,4 V	47	-16 % 10^6 cycles à 2,4 V
	EMI-TFSI, PC	3 V	39	-19 % 10^6 cycles à 3 V
	EMI-TFSI	3,9 V	46	-35 % 7.10^5 cycles à 3,9 V

[a] Capacité mesurée par cyclage galvanostatique sous ± 1 $mA.cm^{-2}$ rapportée à la surface totale du dispositif empilé [b] Evolution de la capacité mesurée lors d'un cyclage galvanostatique sous ± 1 $mA.cm^{-2}$

Tableau I.A-1 : Meilleurs résultats de dispositifs supercondensateurs symétriques obtenus par Fleur Thissandier durant sa thèse

I.B. Optimisation des nano-arbres : définition des paramètres de l'étude

L'ensemble de ces résultats permettent de déterminer plusieurs paramètres importants :

- Les nanostructures utilisées seront nécessairement très **fortement dopées** afin d'assurer un comportement supercapacitif idéal.
- Le **dépôt de catalyseur de croissance** CVD sera réalisé par **dépôt de films minces** (1-20 nm d'épaisseur), par dépôt physique ou électrochimique, afin d'assurer une densité maximale des nano-fils et branches des nano-arbres, et donc une surface développée plus importante que par dépôt sous forme de colloïdes.
- Les nano-arbres synthétisés durant la thèse seront réalisés pas la **méthode à 2 étapes de CVD**, permettant de maximiser les performances supercapacitives.
- Un **électrolyte liquide ionique, l'EMI-TFSI** est choisi du fait de la large fenêtre électrochimique permise avec des électrodes de silicium nanostructuré, permettant d'augmenter les valeurs de densité d'énergie et de puissance des dispositifs. De plus, cet argument est renforcé par sa grande stabilité au cyclage, son coût modéré et sa large utilisation dans des applications de stockage électrochimique de l'énergie.

Ces paramètres étant fixés, reste à définir l'étude à proprement parler. L'objectif principal de cette investigation est **d'augmenter significativement la surface développée par les nano-arbres de silicium, tout en conservant leurs bonnes propriétés de stabilité électrochimique et de conductivité électronique**. Il s'agit, à la connaissance de l'auteur, de l'unique étude faisant état d'une optimisation systématique de nanostructures de silicium branchées, pour des applications de stockage électrochimique de l'énergie. Les précédents travaux ayant démontré de façon préliminaire l'intérêt des nano-arbres, dans l'augmentation de la surface développée du silicium, une augmentation importante peut être attendue de cette étude. Parmi les nombreux paramètres influant sur les performances des électrodes supercapacitives à base de nano-fils et nano-arbres de silicium, deux éléments sont retenus :

- La quantité de catalyseur déposée pour réaliser la croissance CVD des troncs, puis celle utilisée pour la croissance des branches. Ces quantités influent directement sur la densité et le diamètre moyen des troncs et branches obtenus.
- Les longueurs des troncs et des branches, directement proportionnelles aux durées de croissance CVD utilisées.

Tous les autres paramètres de croissance ont été conservés rigoureusement identiques, afin de n'étudier que l'influence des éléments précités. La **Figure I.B-2 a)** présente schématiquement les étapes de croissance et de dépôt de catalyseurs utilisées, ainsi que leur influence sur les propriétés morphologiques des nanostructures, et les **Figure I.B-2 b), c), d), e)** des clichés MEB d'échantillons typiques correspondants aux différentes étapes.

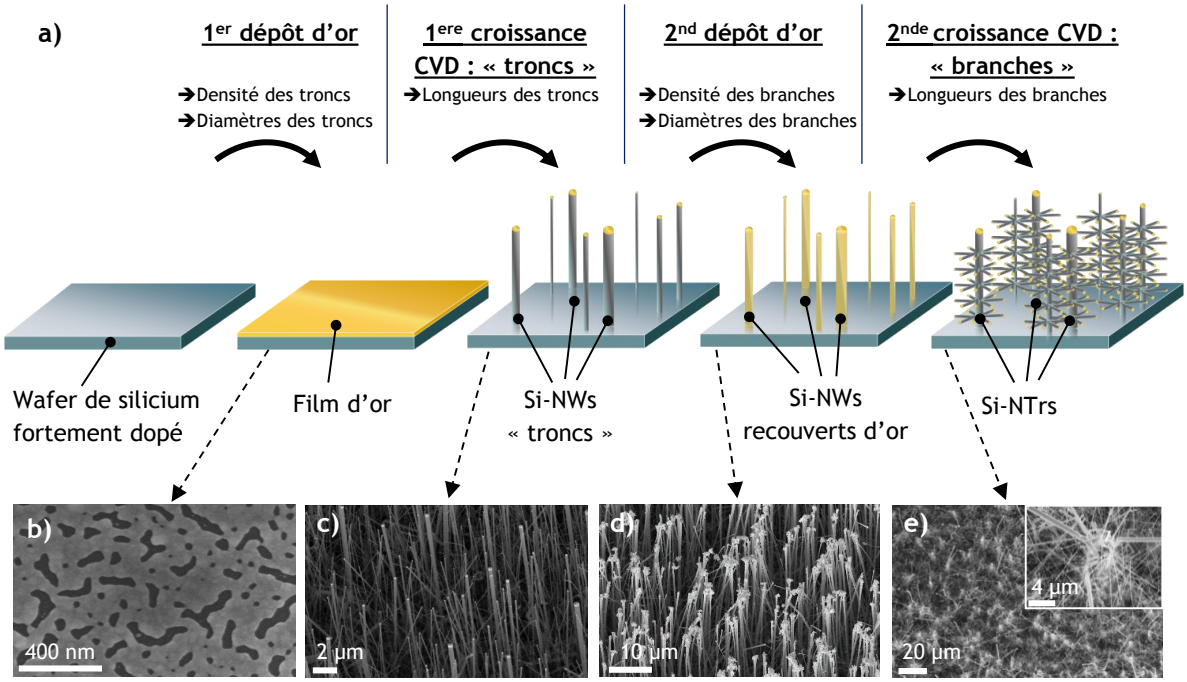


Figure I.B-2 a) Principe de l'étude d'optimisation des nano-arbres, **b), c), d), e)** Micrographies électroniques à balayage correspondant aux étapes successives de synthèse de nano-arbres de silicium. Les nano-arbres (**e)**) sont issus de la croissance CVD conduite sur des nanofils (**c)**) recouverts d'or (**d)**), eux même issus de la croissance CVD conduite sur un échantillon de silicium plan recouvert d'or (**a)**).

Concernant le dépôt d'or, une nouvelle méthode a été utilisée, absente des travaux précédents : le dépôt par déplacement galvanique d'une solution de dorage. Ce procédé a dans un premier temps été caractérisé précisément, puis trois quantités d'or (dénommées respectivement + / 0 / -) ont été utilisées pour la croissance de troncs, et celle des branches. A longueurs de nanostructures égales, 3 types de troncs différents et 9 types de nano-arbres ont donc été générés, permettant une étude systématique de l'influence du dépôt d'or sur les propriétés supercapacitives des nano-fils et nano-arbres de silicium.

Pour les différentes longueurs étudiées, les paramètres de croissance CVD utilisés ont été décrits au **Chapitre II** paragraphe **I F**, seuls les temps d'injection ont été modifiés afin de faire varier la longueur des nanostructures. Les longueurs des troncs obtenues sont comprises entre 10 et 100 µm et les longueurs de branches entre 2 et 70 µm. La **Figure I.B-3** représente schématiquement ces différents paramètres et leur influence sur les nanostructures obtenues.

Contrairement aux études précédentes, qui abordaient l'optimisation de la nanostructuration de façon séquentielle (obtention de nanofils de capacité maximale, puis ajout des branches), cette étude permet de tenir compte de l'interdépendance des paramètres de croissance. En effet, un échantillon présentant par exemple une très grande densité de nano-fils très fins peut représenter l'optimum pour une électrode de Si-NWs, mais ne pas permettre d'obtenir les nano-arbres présentant les surfaces développées les plus importantes, du fait du faible diamètre des troncs, restreignant le nombre et le diamètre des branches crues par la suite. Cette étude novatrice et complète permet ainsi d'obtenir un large éventail de nanostructures adaptées aux applications supercondensateurs, et modifiables à façon selon l'application visée (fonctionnalisation de surface, maximisation de la surface, porosité…), bénéficiant au concept des nanofils et nano-arbres de silicium comme plate-forme nanostructurée pour des applications supercondensateurs.

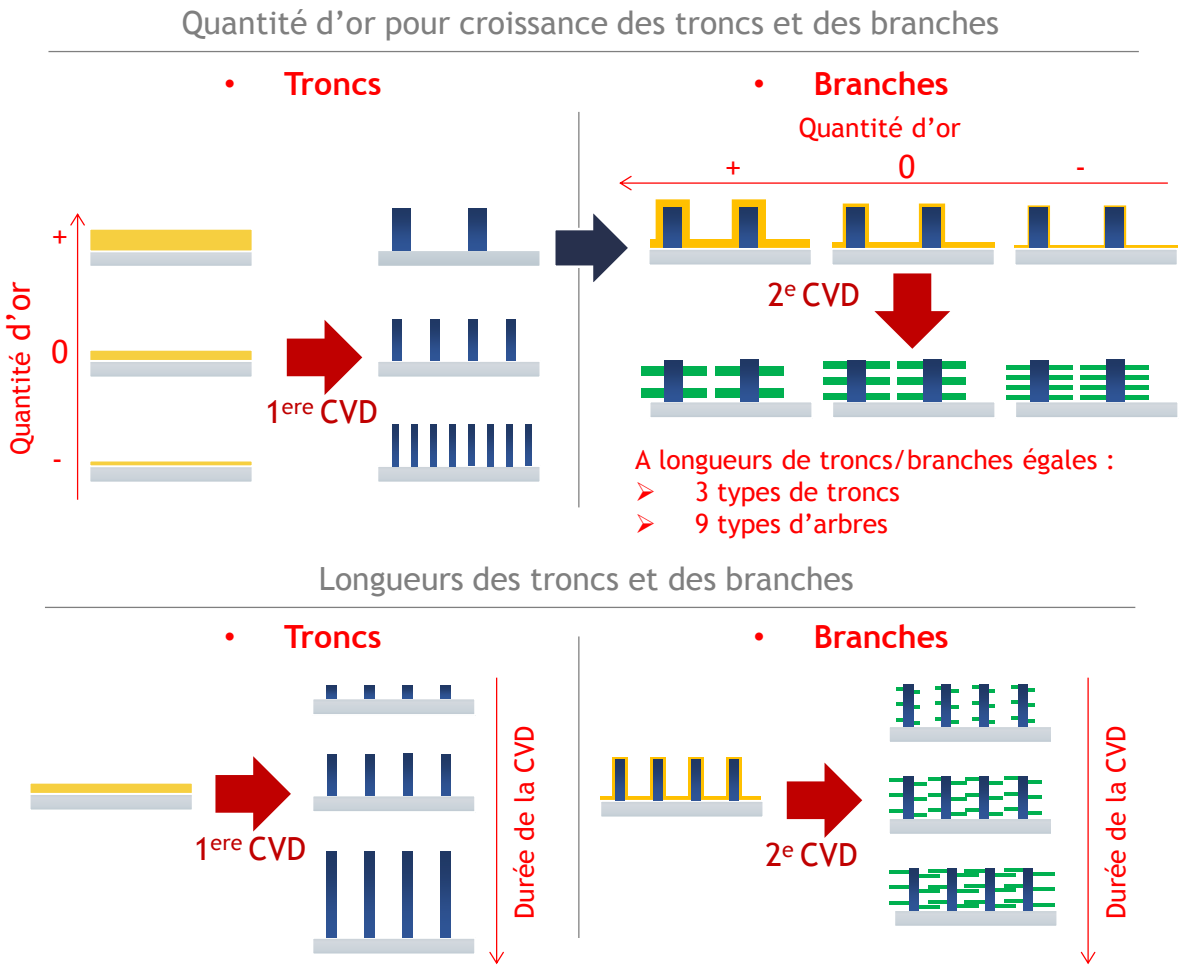


Figure I.B-3 Schématisation des différents paramètres utilisés durant l'optimisation des nano-arbres de silicium.

II. Dépôt d'or par déplacement galvanique

II.A. Principe

Le dépôt par déplacement galvanique d'une solution contenant des ions Au, aussi souvent appelé dépôt d'or « electroless », est une méthode permettant un dépôt simple et rapide d'or, sélectivement sur une surface de silicium. [2]–[6] Un certain nombre de bains et de conditions ont été étudiées dans la littérature, pour des applications aussi diverses que la micro-électronique, la métallurgie, et la bijouterie[7].[1] Dans le cadre de la thèse, la méthode utilisée met à profit une solution aqueuse d'ions $AuCl_4^-$ dans un mélange d'acide chlorhydrique et fluorhydrique.[3], [8] Lors de l'immersion d'un échantillon de silicium dans ce bain de dorage, le silicium est oxydé et dissous sous forme d'ions SiF_6^{2-} et les ions auriques sont réduits, suivant les équations :

$$Si_{(s)} + 6F^-{}_{(aq)} \rightarrow SiF_6{}^{2-}{}_{(aq)} + 4e^- \qquad E^0_{SiF_6{}^{2-}/Si} = -1{,}2\ V\ vs.ESH \qquad \textbf{(II.A-1)}$$

$$AuCl_4{}^-{}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Au^0{}_{(s)} + 4Cl^-{}_{(aq)} \qquad E^0_{AuCl_4{}^-/Au^0} = +1{,}002\ V\ vs.ESH \qquad \textbf{(II.A-2)}$$

L'un des intérêts majeurs de cette méthode est qu'elle n'intervient qu'en présence d'un réducteur, ici le silicium, le dépôt n'opère donc que sur le substrat immergé dans le bain de dorage, évitant ainsi une consommation excessive de métal précieux contrairement par exemple aux méthodes de dépôt physique. Cette sélectivité permet de plus d'éviter l'utilisation d'étapes complexes de microfabrication, le dépôt intervenant sélectivement sur le silicium.[4] La quantité d'or déposée sur le substrat dépend de plusieurs paramètres, notamment la concentration en ion auriques, la concentration en acide fluorhydrique, ainsi que la température.

Pour cette étude, le dépôt a été réalisé à température ambiante, sur des échantillons préalablement vigoureusement nettoyés par sonication dans trois bains successifs d'acétone, puis d'isopropanol, et par immersion dans l'acide de Caro (H_2SO_4 96 % + H_2O_2 30 % 3:1) pendant une minute, puis rinçage à l'eau déminéralisée. Ces étapes de nettoyage s'imposent du fait de la grande sensibilité des étapes de dépôt d'or et de CVD aux impuretés de surface sur le silicium. Ensuite, les échantillons ont été désoxydés pendant une minute dans de l'acide fluorhydrique à 10 %, puis le dépôt d'or electroless a été conduit par « drop-casting » d'une goutte de solution aqueuse d'ions $AuCl_4^-$ dans HCl et HF sur l'échantillon, arrêté brutalement après 15 secondes par immersion et rinçage abondant à l'eau déminéralisée, et séchage sous azote. L'hydrophobie de la surface de silicium désoxydé permet à la goutte déposée de ne mouiller que la face supérieure de l'échantillon, évitant ainsi de déposer de l'or sur les autres faces de l'échantillon. Toutes ces étapes ont été conduites dans un laps de temps réduit à quelques heures afin de minimiser tout risque de contamination des échantillons ou de ré-oxydation du silicium.

Plusieurs concentrations en ions $AuCl_4^-$ ont été utilisées, afin de faire varier la quantité d'or déposée sur les échantillons, présentées dans le **Tableau II.A-2**. Par la suite, les échantillons seront nommés selon la concentration en ions auriques utilisée pour réaliser le dépôt d'or catalysant la croissance des nanofils de silicium (« troncs ») et des « branches » dans le cas des nano-arbres. Par exemple des nanofils 5 mM feront référence à ceux crus sur un échantillon sur lequel l'or aura été déposé via une solution à 5 mM d'ions $AuCl_4^-$. De même des nano-arbres 10 mM /2 mM correspondront à des structures dont les « troncs » et les « branches » seront issus respectivement d'un dépôt à 10 et 2 mM en $AuCl_4^-$.

	Nom des échantillons :				
Concentrations	10 mM	5 mM	2 mM	1 mM	0,5 mM
$AuCl_4^-{}_{(aq)}$	0,01 mol.L^{-1}	0,005 mol.L^{-1}	0,002 mol.L^{-1}	0,001 mol.L^{-1}	0,0005 mol.L^{-1}
$HCl_{(aq)}$	0,5 mol.L^{-1}	0,25 mol.L^{-1}	0,1 mol.L^{-1}	0,05 mol.L^{-1}	0,025 mol.L^{-1}
$HF_{(aq)}$	1 mol.L^{-1}	1 mol.L^{-1}	1 mol.L^{-1}	1 mol.L^{-1}	1 mol.L^{-1}

Tableau II.A-2 : Nomenclature et concentration en réactifs des bains de dépôt d'or utilisés.

[1] De façon plus générale, les réactions de déplacement galvanique permettre de déposer spontanément un métal A sous forme d'ions en solution en remplacement d'un autre métal ou semi-conducteur B, possédant un potentiel électrochimique plus faible que le premier (l'élément B est « moins noble » que le métal A).

II.B. Caractérisation du dépôt sur silicium plan

La gamme de concentration et le temps court utilisés permettent d'obtenir des échantillons recouverts d'or allant d'une couche visible à l'œil nu, proche de la délamination (l'or adhère assez mal sur du silicium désoxydé propre), jusqu'à un dépôt imperceptible à l'œil nu. La **Figure II.B-4** présente des images de microscopie électronique à balayage des dépôts obtenus pour ces différentes concentrations, sur du silicium <111> très fortement dopé n. On remarque que la structure du dépôt passe d'un film quasi-uniforme d'or pour les plus fortes concentrations à une structure bi-continue pour les concentrations intermédiaires, et à des particules de diamètre inférieur à 20 nm pour la plus faible concentration. Les interactions faibles entre le métal noble et le silicium désoxydé donnent lieu à un mécanisme de croissance de type Volmer-Weber [2], avec une nucléation et croissance en îlots, puis un dépôt intervenant plus rapidement sur le métal déposé que sur la surface de silicium vierge, expliquant bien l'allure des dépôts obtenus.

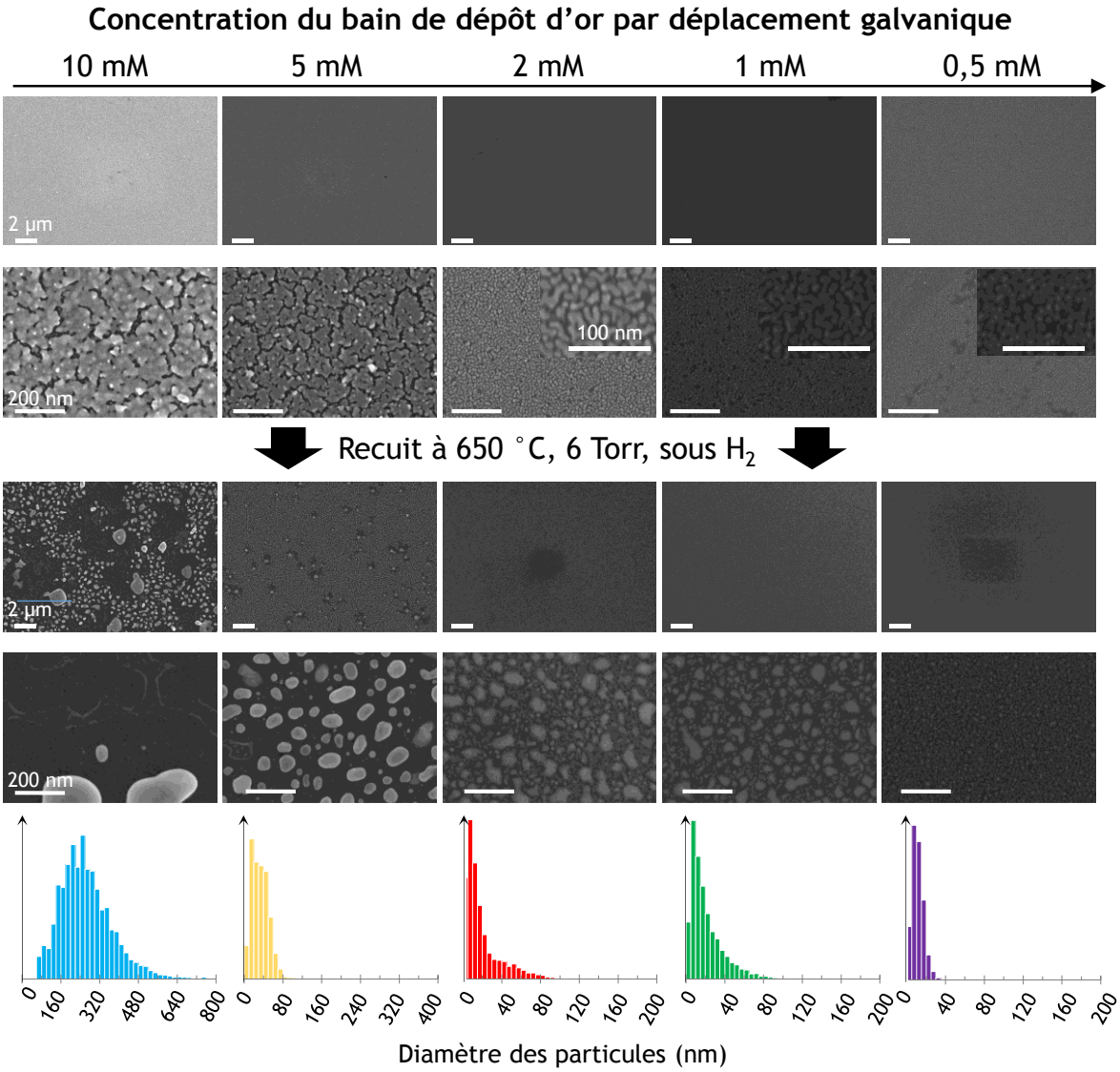


Figure II.B-4 Clichés de microscopie électronique à balayage d'échantillons de silicium <111> fortement dopés n, ayant été recouverts d'or par déplacement galvanique durant 15 secondes, pour différentes concentrations en ions $AuCl_4^-$ avant et après recuit à 650 °C, sous 6 Torr, sous atmosphère de dihydrogène. Les distributions en taille des particules d'or obtenues après recuit, mesurées sur les clichés MEB, sont indiquées pour chaque échantillon.

Le silicium fortement dopé étant un matériau relativement bon conducteur, les deux demi-réactions décrites précédemment d'oxydation/dissolution du silicium et de réduction des ions auriques

peuvent intervenir à des endroits différents du substrat. En effet, le substrat conduit les électrons produits par l'oxydation du silicium, qui peuvent réduire $AuCl_4^-$ sur un site de nucléation distant, en général sur un dépôt d'or préexistant. On parle d'un procédé de corrosion locale.[2] La cinétique de la réaction de dépôt est extrêmement rapide, avec la formation de films épais de plusieurs dizaines de nanomètres pour les plus fortes concentrations dans un intervalle de temps très court, avec un excellent contrôle dans la structure du dépôt ainsi obtenu.

La masse d'or déposée selon la concentration en $AuCl_4^-$ a été estimée par pesée successive avant et après dépôt d'or par déplacement galvanique sur une balance de précision, possédant une lecture précise jusqu'à 0,01 mg. Les masses d'or déposées étant extrêmement réduites, on réalise la pesée d'au moins 25 échantillons de 1x1 cm² à la fois et le temps entre les pesées est réduit au maximum afin d'éviter toute contamination de surface des échantillons. Les différences de masses mesurées sur les échantillons 10, 2 et 1 mM ont ensuite été corrigées en supposant que les équations (II.A-1) et (II.A-2) sont vérifiées, et qu'on a donc 4 atomes d'or déposés pour 3 atomes de silicium dissous. On mesure ainsi des masses d'or déposées de respectivement 35 ± 2 $\mu g.cm^{-2}$, 7 ± 2 $\mu g.cm^{-2}$ et 4 ± 2 $\mu g.cm^{-2}$, les deux dernières mesures étant sujettes à une forte incertitude de mesure, du fait de l'extrême faiblesse de la différence de masse mesurée (de l'ordre de 100 µg), rendant la mesure extrêmement sensible à toute contamination de surface. Ces valeurs ont permis de tracer la courbe présentée en **Figure II.B-5 a)**, où l'on constate la proportionnalité de la masse d'or déposée avec la concentration du bain de dorage. Ces masses équivalent à des dépôts sous forme de couches minces d'épaisseurs égales respectivement à 2,1, 3,6 et 18 nm (densité de l'or 19,3). La gamme utilisée pour les dépôts d'or par déplacement galvanique se situe donc bien dans celle utilisée usuellement pour la croissance de nanostructures de silicium, en général avec des couches minces d'or d'épaisseur comprises entre 2 et 10 nm)

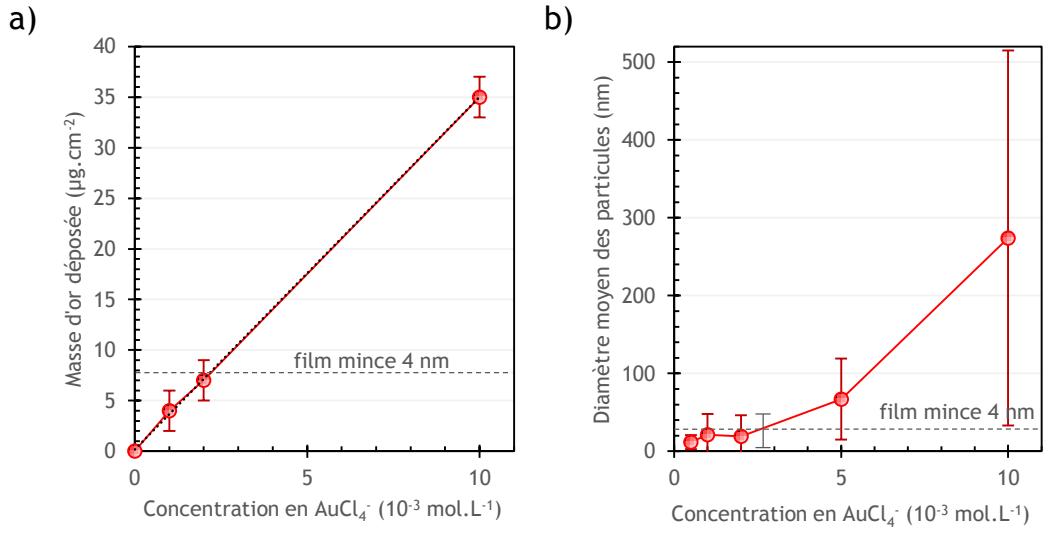


Figure II.B-5 a) masse d'or déposée par déplacement galvanique selon la concentration en ions $AuCl_4^-$ (en pointillés gris : masse correspondant à un film mince de 4 nm d'épaisseur d'or) b) Diamètre moyen des nanoparticules d'or après recuit en conditions de croissance CVD.

Ce dernier résultat nous permet d'émettre l'hypothèse que la masse d'or déposée est directement proportionnelle à la concentration en ions auriques utilisée.

II.C. Comparaison avec un dépôt physique

Dans le but de comparer les méthodes de dépôt d'or par déplacement galvanique ou dépôt physique, un échantillon de silicium <111> fortement dopé n est soumis à un dépôt d'une couche mince de 4 nm d'épaisseur d'or, par évaporation à faisceau à électrons. Le dépôt formé est très homogène, ainsi qu'observable en **Figure II.C-6**, avec peu de rugosité de surface, et la masse déposée est précisément contrôlée par microbalance à quartz. Ces échantillons vont subir des traitements identiques à ceux dorés par déplacement galvanique, permettant de comparer les deux méthodes.

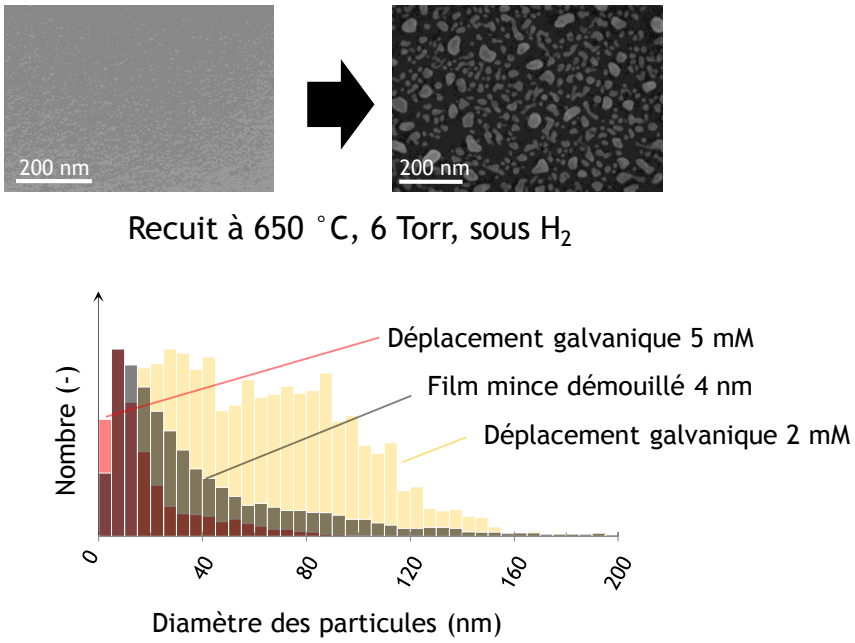


Figure II.C-6 Images de microscopie électronique à balayage d'un film d'or de 4 nm d'épaisseur avant et après recuit dans les conditions de croissance CVD. La distribution des diamètres des particules d'or est indiquée en noir, et comparé à celles obtenues pour des échantillons dont l'or a été déposé par déplacement galvanique avec des concentrations de 2 et 5 mM (respectivement courbes en jaune et rouge).

II.D. Evolution du dépôt en conditions de croissance

Afin d'étudier la dépendance des diamètres des nanofils-obtenus par croissance à partir de ces dépôts d'or, les échantillons de silicium recouverts d'or précédemment décrits ont été soumis à un traitement exactement similaire à celui intervenant immédiatement avant le début de l'étape de croissance des nanofils de silicium (injection des gaz précurseurs, voir **Chapitre II I.F**), à savoir une montée en température jusqu'à 650 °C, sous 6 Torr de dihydrogène puis une minute de recuit à ces conditions dans le réacteur de CVD. Ensuite, le réacteur est refroidi jusqu'à température ambiante sous purge d'azote, dans un temps relativement court. Outre l'étape de refroidissement, dont on suppose l'influence modérée, ces conditions permettent d'obtenir des particules d'or à priori quasi identiques à celles présentes sur l'échantillon à l'instant où la croissance des nanofils est initiée.

La **Figure II.B-4** décrit les nano et micro-particules d'or ainsi obtenues, ainsi que les distributions en taille mesurées sur plusieurs clichés MEB via l'analyse particulaire du logiciel ImageJ[2]. Cette mesure de la taille des particules est extrapolée à partir de leur surface, en considérant que ces surfaces donneront des particules circulaires qui catalyseront la croissance des nano-fils. On préfère cette méthode à l'utilisation du diamètre de Féret, qui surestime largement la taille de ces particules peu régulières. Assez logiquement, les échantillons recouverts d'une quantité plus importante d'or livrent des nanoparticules de diamètre plus grand. Les films quasi-continus obtenus pour 10 et 5 mM d'$AuCl_4^-$, ou le film mince obtenu par dépôt physique, ont démouillé le substrat, livrant des particules ovoïdes possédant une large distribution en diamètres allant de 5 à 500 nm pour 10 mM, de 10 à 120 nm pour 5 mM et de 10 à 80 nm pour le film mince de 4 nm d'épaisseur. De façon intéressante, les surfaces de silicium non recouvertes d'or après recuit présentent une nano-structuration assez visible, ressemblant fortement aux structures bi-continues observées avant recuit pour des concentrations plus faibles en bain de déplacement galvanique. Ces structures proviennent probablement de la gravure du silicium intervenue lors du dépôt d'or, et correspondraient à des zones plus ou moins oxydées présentes sous la couche quasi-uniforme d'or observée avant recuit.

La distribution en taille des particules obtenues à partir d'un film mince démouillé de 4 nm correspond à un stade intermédiaire entre celles obtenues pour 2 et 5 mM, ainsi que figuré sur la distribution **Figure II.C-6**. Ce résultat semble assez cohérent avec les mesures de masses effectuées précédemment, où un film mince représentait une masse légèrement supérieure à celle obtenue par dépôt avec une concentration de 2 mM.

L'évolution de la densité en nanoparticules après recuit a été tracée en **Figure II.D-7**. On remarque que la densité obtenue diminue très fortement avec la quantité d'or déposée. On passe ainsi d'une densité surfacique proche de 2.10^{11} cm^{-2} pour 0,5 mM à 3.10^{8} cm^{-2} pour 10 mM. Lors du démouillage d'un film mince d'or, il est assez logique qu'une quantité plus importante d'or entraine la formation de gouttelettes de diamètre plus grand, qui, par murissement d'Ostwald, vont croitre au détriment de plus petites particules. En effet, plus le diamètre des gouttelettes de catalyseur est important, plus l'énergie de l'interface Si/Au va être réduite, pour une même masse d'or, du fait de la minimisation du rapport surface/volume des particules d'or.

Si l'on suppose les particules hémisphériques, leur volume varie suivant le cube de leur rayon. En supposant les particules hémisphériques de diamètre r (correspondant au diamètre moyen), le volume d'or déposé peut être écrit suivant l'équation suivante :

$$V_{Au} = \frac{m_{Au}}{\rho_{Au}} \approx S_{ech}.d.\frac{4}{6}.\pi.r^3 \qquad \textbf{(II.D-3)}$$

où m_{Au} est la masse d'or déposée, ρ_{Au} la masse volumique de l'or, S_{ech} la surface de l'échantillon, d la densité surfacique de particules. Ainsi, pour un même volume d'or, doubler le rayon des particules implique de réduire leur densité par 8. Si l'on utilise les valeurs précédemment obtenues de rayon moyen des particules et de masses d'or déposée, on obtient les valeurs retranscrites en pointillés orange sur la **Figure II.D-7**, avec une tendance assez proche des résultats expérimentaux malgré la simplicité de ce modèle.

[2] imagej.nih.gov. La fonction « particle analyzer » permet de mesurer automatiquement les surface et diamètre de Féret (mesure « au pied à coulisse ») d'un grand nombre de particules.

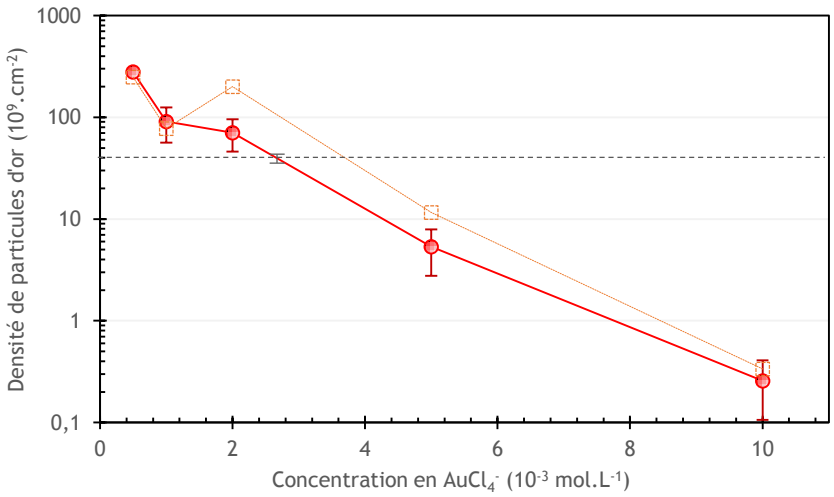


Figure II.D-7 Nombre de nanoparticules d'or par unités de surface après recuit en conditions de croissance, selon la concentration en $AuCl_4^-$ utilisée. En pointillés oranges : densités obtenues à partir de l'équation (II.D-3) en utilisant les valeurs de diamètre moyen des particules et de masse d'or déposée suivant la tendance obtenue en **Figure II.B-5 a).**

A l'instar des résultats précédemment obtenus pour les distributions en taille des particules, on remarque que la densité surfacique en particules d'or pour les échantillons utilisant un film mince d'or démouillé de 4 nm d'épaisseur présente des valeurs intermédiaires entre celles obtenues par déplacement galvanique pour 2 et 5 mM en $AuCl_4^-$.

En conclusion, on observe que le diamètre moyen des nanoparticules d'or obtenues par recuits en conditions de croissance CVD augmente avec la quantité d'or déposée, alors que la densité des particules diminue avec ce paramètre. On peut donc supposer que les nano-fils crus à partir de ces échantillons suivront des tendances similaires : plus la quantité de catalyseur est importante, plus les nanofils obtenus seront de grands diamètres mais en plus faible densité surfacique.

III. Optimisation des troncs

III.A. Morphologie des troncs obtenus

A partir des échantillons de silicium <111> recouverts d'or par déplacement galvanique ou par évaporation, on procède à la croissance CVD des nano-fils qui constitueront les troncs utilisés ultérieurement dans l'étude de l'optimisation des nano-arbres de silicium. Ainsi qu'abordé en détail dans le chapitre II, l'or va former des gouttelettes d'eutectique Au-Si à haute température au contact du silane, gouttelettes qui catalysent la croissance d'un nano-fil sous celle-ci. Les nano-fils sont fortement dopés n *in situ* (pour la plupart des échantillons abordés dans ces lignes), sous flux d'HCl, permettant d'obtenir des nanostructures cylindriques fortement conductrices, avec une surface dépourvue d'aspérités ou de défauts décelables au MEB et au MET.

La caractérisation morphologique des échantillons de nano-fils, et plus tard de nano-arbres, est relativement difficile. En effet, outre les méthodes de microscopie électronique classiques, qui permettent d'obtenir des informations qualitatives et semi-quantitatives, peu de méthodes de caractérisation structurales quantitatives sont adaptées aux échantillons. L'augmentation de la surface développée, bien qu'importante, ne permet pas d'obtenir un matériau suffisamment « poreux », dont la surface serait mesurable par les techniques d'adsorption de gaz (BET N_2, voire Kr). Qui plus est, les nanostructures sont supportées sur un substrat volumineux, rendant difficile toute mesure des nanomatériaux sur leur substrat (l'épaisseur des wafers sur lesquels est conduite la croissance est d'environ 500 µm). D'autres techniques (XPS, DRX, FTIR, spectroscopie Raman) ne donnent accès qu'à peu d'informations structurales sur le matériau. Ainsi, les seuls outils facilement accessibles de caractérisations morphologiques des échantillons restent principalement le MEB, le MET pour des observations directes, et une balance de précision, et l'étude des caractéristiques électrochimiques des matériaux pour une mesure indirecte.

III.A.1. Caractérisations MET

La **Figure III-8** détaille des clichés à haute résolution par microscopie électronique à transmission, permettant d'observer la mono-cristallinité des nano-fils ainsi crus en épitaxie sur le substrat.[9] Il est possible de remarquer la couche d'oxyde natif amorphe présente en surface des nano-fils, d'une épaisseur d'environ 1,5 à 2 nm. Cette couche d'oxyde résulte de l'oxydation du nano-fil exposé à l'atmosphère à l'issue de la croissance CVD, et est difficilement contrôlable dans les conditions du laboratoire.

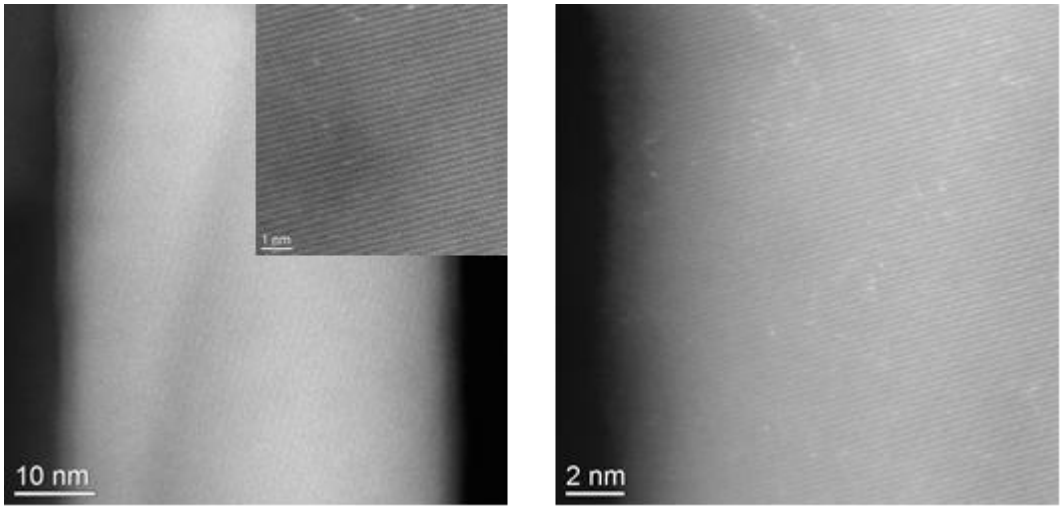


Figure III-8 Clichés de microscopie électronique à balayage par transmission en haute résolution d'un nanofil 2 mM de 50 µm de long.

III.A.2. Caractérisations MEB

La **Figure III-9** présente les clichés de microscopie électronique à balayage d'échantillons de troncs crus à partir de trois types de dépôts d'or par déplacement galvanique : 10, 2 et 1 mM qui seront simplifiés en « + / 0 / - », avec trois longueurs de croissance (10, 20 et 50 µm). On remarque que, logiquement par rapport aux conclusions du paragraphe précédent, plus la quantité d'or déposée est importante, plus les diamètres des nano-fils obtenus sont grands.

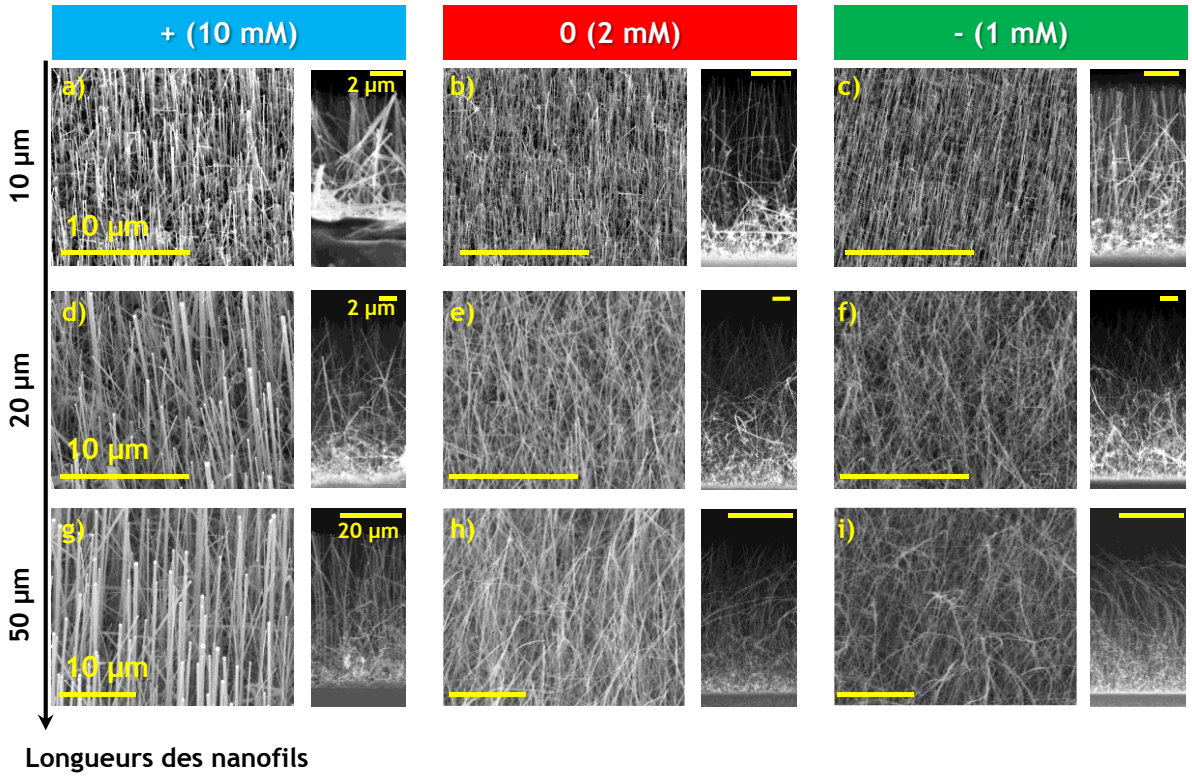


Figure III-9 Evolution de la morphologie des troncs selon la longueur de croissance et la quantité de catalyseur déposé avant la croissance, avec, pour chaque échantillon, des vues MEB prise à 45° et en coupe après clivage. Les barres d'échelles sur une ligne sont identiques à celles de l'image de la colonne « + ».

Une autre constatation issue de l'observation des clichés de microscopie réside dans la courbure progressive des nano-fils, observée pour des nano-fils de petit diamètre et de grande longueur (par exemple sur la **Figure III-9 i)**, pour des Si-NWs « – » de 50 µm de long). Ce recourbement des nano-fils semble être une conséquence logique du facteur d'aspect très important présenté par les structures (de l'ordre de 1000). On peut supposer que cette courbure intervient du fait du flambage mécanique des nano-fils sous leur propre poids ou bien par l'apparition de déformations mécaniques durant la croissance,

Afin d'étudier plus finement la structure des nanofils obtenus, les clichés MEB ont été analysés afin de mesurer les diamètres et densités des Si-NWs. Les diamètres ont été estimés par mesures manuelles sur plusieurs images MEB à 45° d'au moins 300 Si-NWs par échantillons. Les densités ont quant à elles été dérivées automatiquement et manuellement, par comptage des nano-particules d'or présentes au sommet des Si-NWs, toujours sur clichés MEB pris selon un angle de 45° par rapport à la surface. Le **Tableau III.A-3**, récapitule les diamètres et densités moyens obtenus pour l'ensemble des croissances CVD réalisées durant la thèse, qui sont ensuite reportées sur les **Figure III-10 a)** et **b)**. Chaque type de croissance a été reproduite et caractérisée au minimum deux fois.

Remarque : Ces mesures ne prennent en compte que les troncs visibles à l'aplomb de l'échantillon, sur-représentant les nano-fils à croissance rectiligne perpendiculairement au substrat, ce qui peut biaiser les résultats obtenus. Cette mesure ne permet pas de tenir compte, par exemple, du grand nombre de nano-fils de faible diamètre entremêlés à la base de la forêt de nano-fils.

Echantillon	Quantité de catalyseur déposée					
	+		0		-	
	Diamètre	Densité	Diamètre	Densité	Diamètre	Densité
NPs d'Au après recuit	274 nm ± 250 nm	$2{,}6.10^{8}$ cm^{-2} ± $1{,}5.10^{8}$ cm^{-2}	19 nm ± 12 nm	$7{,}1.10^{10}$ cm^{-2} ± $2{,}5.10^{10}$ cm^{-2}	21 nm ± 16 nm	$9{,}1.10^{10}$ cm^{-2} ± $3{,}4.10^{10}$ cm^{-2}
Troncs 10 µm ± 1 µm	87 nm ± 58 nm	$1{,}4.10^{8}$ cm^{-2} ± 5.10^{7} cm^{-2}	32 nm ± 14 nm	$4{,}8.10^{8}$ cm^{-2} ± 2.10^{8} cm^{-2}	30 nm ± 13 nm	$5{,}7.10^{8}$ cm^{-2} ± 2.10^{8} cm^{-2}
Troncs 20 µm ± 1 µm	70 nm ± 60 nm	$8{,}9.10^{7}$ cm^{-2} ± 3.10^{6} cm^{-2}	48 nm ± 21 nm	$1{,}3.10^{8}$ cm^{-2} ± 3.10^{7} cm^{-2}	35 nm ± 13 nm	$1{,}4.10^{8}$ cm^{-2} ± 4.10^{7} cm^{-2}
Troncs 50 µm ± 1 µm	97 nm ± 94 nm	$1{,}8.10^{7}$ cm^{-2} ± 1.10^{7} cm^{-2}	56 nm ± 23 nm	$6{,}4.10^{7}$ cm^{-2} ± 2.10^{7} cm^{-2}	44 nm ± 18 nm	NC*
Troncs 100 µm ± 5 µm	153 nm ± 68 nm	$1{,}1.10^{7}$ cm^{-2} ± 7.10^{6} cm^{-2}	NC	NC	NC	NC

* Valeurs difficiles à mesurer du fait du repliement très important des fils de faible diamètre et de grande longueur, empêchant une mesure précise de leur densité à l'aplomb de l'échantillon d'après les clichés MEB.

Tableau III.A-3 : Caractéristiques morphologiques mesurées pour les différents échantillons de troncs réalisés, comparées à celles des nanoparticules d'or observées après recuit en conditions de croissance CVD.

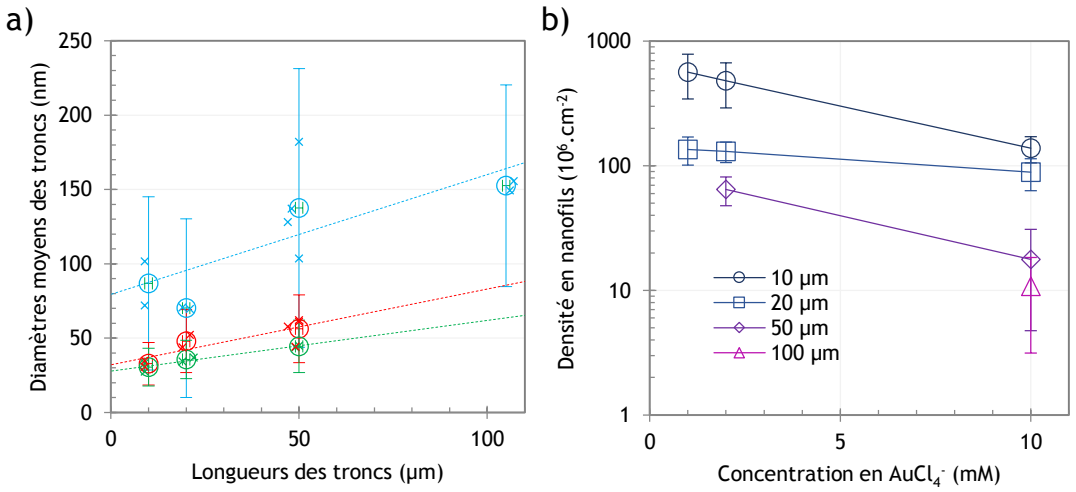


Figure III-10 a) Evolution du diamètre moyen des nanofils observés par microscopie électronique en fonction de leur longueur, pour 3 quantités d'or déposées initialement. Les cercles correspondent aux valeurs moyennes, et les croix aux points expérimentaux mesurés pour différentes synthèses CVD ; **b)** Densité moyenne de nano-fils mesurée par comptage manuel et automatique à partir de clichés MEB pris du dessus des échantillons (45°), selon la quantité de catalyseur initialement déposée.

Afin d'affiner l'analyse, les distributions moyennes, normalisées, observées pour les différentes croissances reproduites, sont décrits en **Figure III-11**. On constate une différence significative entre les distributions en taille des nanoparticules d'or précédemment étudiées, et les diamètres des nano-fils crus à partir d'échantillons présentant une quantité d'or similaire. Les nano-fils de 10 µm de long, pourtant à priori les plus proches des nanoparticules seules comparés aux fils de plus grande longueur, présentent déjà des densités et distributions en diamètres différentes des nanoparticules obtenues par recuit en condition de croissance, suivant deux tendances distinctes :

- Pour les échantillons présentant une importante quantité d'or (« + »), les nanofils observés sont de diamètres largement inférieurs aux particules obtenues après recuit, avec 275 nm et 87 nm respectivement pour les nanoparticules et les nano-fils. La densité en nano-fils est du même ordre de grandeur que celle en nanoparticules d'or.

- Pour les échantillons utilisant des quantités plus faibles d'or, les diamètres des nano-fils observés sont légèrement plus importants que ceux des nanoparticules correspondantes, avec 20 nm et environ 30 nm pour les nanoparticules. Les densités en nano-fils observées sont largement inférieures à celles des particules de catalyseur après recuit d'au moins deux ordres de grandeur.

Concernant la grande diminution de la densité constatée pour les échantillons « 0 » et « - », les conditions de croissance CVD utilisées rendent difficile la croissance de nano-fils de très faible diamètre (inférieur à 10-15 nm). Ainsi, la très grande majorité des gouttelettes de catalyseur, de tailles insuffisantes, ne permettent pas de démarrer la croissance de nano-fils, expliquant l'absence de nano-fils de diamètre inféreurs à 10 nm dans les distributions décrites en **Figure III-11**, alors que la majorité des nanoparticules d'or « 0 » et « - » se situent dans cette plage.

Une autre explication possible de l'évolution des distributions en diamètres des nano-fils est que l'injection de silane et d'HCl dans le réacteur CVD peut sensiblement modifier l'équilibre liquide/solide entre le catalyseur Au-Si et la surface de silicium. Cet ajout peut, par exemple, entrainer une augmentation du volume des gouttelettes de catalyseur, du fait de l'incorporation d'une quantité importante de silicium dans le liquide, ce qui pourrait entrainer une augmentation de la taille des particules observée pour les faibles quantités d'or. L'ajout d'HCl peut aussi, en augmentant la tension interfaciale $Au_{(l)}/Si_{(s)}$, entrainer un démouillage des gouttes de taille importante formées durant le recuit sans HCl précédent la croissance, réduisant ainsi le diamètre des gouttelettes de catalyseur, ce qui expliquerait l'évolution observée pour les échantillons « + ». Enfin, il est possible que l'expérience du recuit en condition de croissance ne soit pas exactement représentative de l'état des particules de catalyseur au moment du démarrage de la croissance, par exemple par une évolution sensible de la taille des particules durant le refroidissement sous basse pression du réacteur.

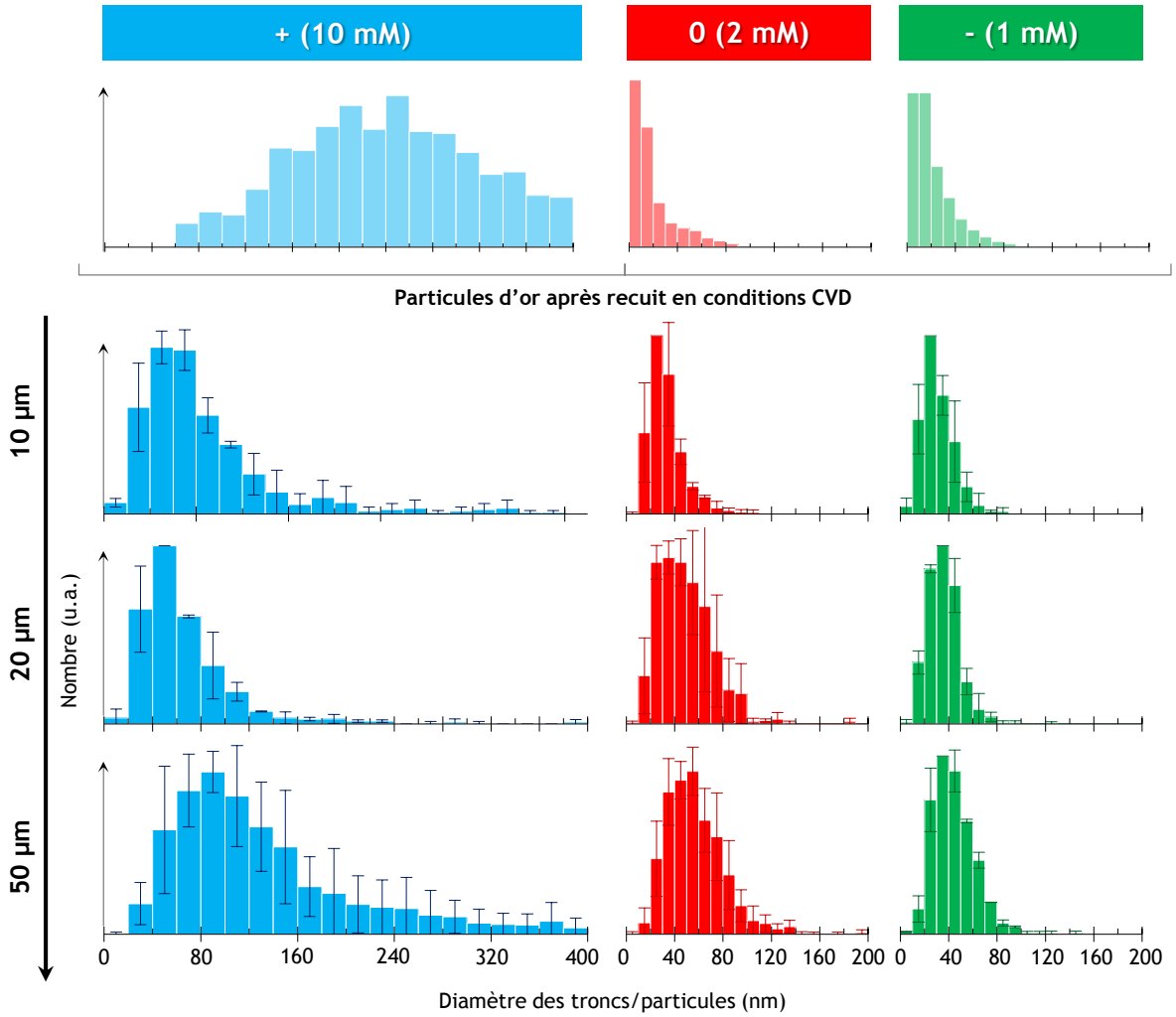


Figure III-11 Distributions en diamètres des troncs selon la quantité d'or déposée et la longueur. Les distributions en taille des particules d'or recuites en condition de croissance sont indiquées pour comparaison (voir paragraphe **II.A**)

Les diamètres moyens des nano-fils observés sur les différents échantillons semblent croître avec la longueur des troncs. En effet, par exemple pour les troncs « + », un diamètre moyen de 87 nm est observé sur les troncs de 10 µm contre plus de 150 nm pour les troncs de 100 nm. On peut ainsi constater la progressive augmentation du diamètre moyen avec la longueur des troncs étudiés. De plus, on observe un étalement des distributions, avec l'augmentation de la proportion des nano-fils de très grand diamètre sur une large plage, au détriment de celle des fils de très petit diamètre. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les nano-fils de grand diamètre sont moins susceptibles d'être déstabilisés durant la croissance (avec la formation d'un coude, par exemple), où de flamber sous leur propre poids, ce qui leur permet d'être en beaucoup plus grande proportion dans les clichés MEB observés depuis l'aplomb de l'échantillon. Au contraire, les nano-fils de plus petit diamètre, plus susceptibles de présenter un coude, ou d'être suffisamment recourbés pour ne pas être visibles depuis le dessus, apparaissent en plus faible proportion dans les distributions en taille pour les croissances longues.

La **Figure III-12** présente des clichés de microscopie en coupe d'échantillons de troncs selon leurs longueurs. Ces échantillons, réalisés dans des conditions absolument similaires hormis la longueur de croissance, permettent d'observer les différents stades rencontrés durant la croissance.

On peut constater que pour toutes les tailles considérées, il existe une couche complexe à la base des nano-fils, mêlant nano-fils de faible diamètre et silicium semi-massif, possiblement poreux. L'épaisseur de cette couche croit avec la longueur de la croissance, pour atteindre quelques micromètres pour les nano-fils de 50 µm de long. Plusieurs facteurs peuvent expliquer sa présence :

- Les gouttelettes de catalyseur de très faible diamètre (<15 nm) peuvent initier la croissance de nano-fils très courts, pouvant s'interpénétrer, formant une couche dense de silicium 3D poreux.
- Une croissance de silicium 2D peut intervenir, avec une certaine anisotropie du fait de la présence de nano-fils
- Des nano-fils recourbés peuvent rencontrer le substrat, déposant leur gouttelette de catalyseur sur celui-ci et générant une croissance de nano-fils « en bouquets » à la jonction.

Tous ces paramètres entrainent la formation d'un réseau de silicium 3D interconnecté « poreux ». Cette couche, semble présenter une importante surface développée et a probablement un impact important sur les propriétés capacitives du matériau, cependant, sa caractérisation s'avère difficile avec les moyens disponibles au laboratoire.

Au-delà de cette couche de silicium « poreux », des nano-fils croissent librement de façon perpendiculaire au substrat (selon la direction <111>) au début de la croissance des nano-fils, ainsi que visible sur la coupe de nano-fils de 10 µm de long. Cependant, les nano-fils de faible diamètre subissent un recourbement, qui pour des grandes longueurs va entrainer leur enchevêtrement au sein d'un réseau complexe, les rendant invisibles depuis la « cime » de la forêt de nano-fils. Au contraire, les nano-fils de plus grand diamètre, parfaitement rectilignes, seront les seuls à émerger sur le dessus de l'échantillon, ce qui explique la diminution progressive de la densité de nano-fils et l'augmentation du diamètre moyen observées avec la longueur des nano-fils.

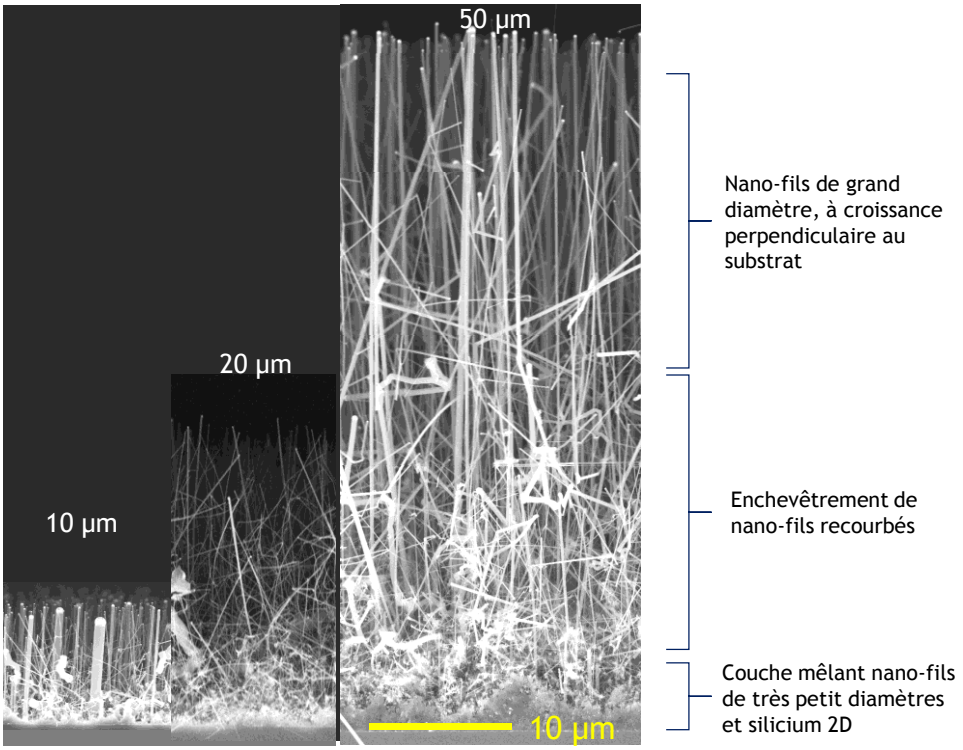


Figure III-12 Evolution de la morphologie des troncs « + » observés en coupe, selon la longueur de croissance. Les images ont été redimensionnées de façon similaire.

La géométrie complexe des échantillons, et le manque de précision sur la mesure rendent toute extrapolation de la surface spécifique difficile. Cependant, à des fins de comparaison avec les valeurs de capacités mesurées, on estime très grossièrement la valeur de la surface développée par les échantillons, en considérant des nano-fils parfaitement cylindriques, de diamètre ⌀ assimilé au diamètre moyen, présent à la densité d mesurée précédemment sur le substrat, et de longueur L. Le calcul de l'augmentation de surface ΔS exposée par cette géométrie simple donne :

$$\Delta S = \varnothing . \pi . d . L \qquad \textbf{(III.A-4)}$$

Ce qui donne, par le calcul, les surfaces spécifiques suivantes pour les échantillons considérés :

Echantillon	Augmentation de la surface spécifique ($cm^2_{dev}/cm^2_{géom}$)		
	+	0	-
Troncs 10 µm ± 1 µm	3,8 ± 0,6	5,0 ± 0,8	5,4 ± 0,9
Troncs 20 µm ± 1 µm	3,9 ± 1,0	3,9 ± 0,3	3,0 ± 0,3
Troncs 50 µm ± 1 µm	3,8 ± 1,9	5,7 ± 0,6	NC
Troncs 100 µm ± 5 µm	5,4 ± 1,7	NC	NC

Tableau III.A-4 : Valeur de l'augmentation de la surface développée due aux nano-fils, par application de l'équation **(III.A-4)** aux données du **Tableau III.A-3**

Ces estimations semblent très largement sous-estimer la surface spécifique des échantillons, avec seulement un gain d'un facteur 6 au maximum sur la surface spécifique. Les paramètres géométriques utilisés ignorant la surface spécifique développée par les zones de nano-fils enchevêtrés et de silicium « poreux » décrites en **Figure III-12**, on peut s'attendre à obtenir des surfaces spécifiques bien supérieures. De plus, la diminution de la densité de nano-fils avec la longueur entraine un résultat contre-intuitif : la surface spécifique semble stagner voir diminuer avec la longueur des nano-fils. Les caractérisations électrochimiques permettront, dans le paragraphe suivant, d'observer l'incidence de la

morphologie des fils sur la capacité, à priori proportionnelle à la surface développée par les échantillons nanostructurés.

III.B. Caractérisations électrochimiques des troncs

Ainsi que précisé précédemment, l'ensemble des caractérisations d'échantillons de silicium nanostructuré ont été conduites dans l'EMI-TFSI (fourni par Solvionic, grade 99,9%, contenant moins de 20 et 1 ppm d'eau et d'halogène respectivement, d'après le fabriquant), sous atmosphère inerte (boite à gant sous argon, moins de 10 et 1 ppm respectivement de dioxygène et d'eau). Le principal moyen de caractérisation retenu pour l'optimisation des nanostructures est l'étude d'une électrode nanostructurée en demi-cellules, permettant d'étudier finement les propriétés électrochimiques de l'électrode, avant toute utilisation en dispositif à deux électrodes.

III.B.1. Caractéristiques principales en demi-cellule

Les réponses enregistrées pour des électrodes de silicium nanostructuré suivent des comportements relativement similaires lors de leur caractérisation, hormis les variations de résistivité et de capacité induites par la modification de la nanostructuration. Afin d'harmoniser les résultats, tous les échantillons (de nano-fils, de nano-arbres et de silicium plan) décrits en ces lignes sont soumis à des étapes de caractérisation identiques, permettant des comparaisons aisées, les mesures électrochimiques entrainant des modifications importantes des électrodes. Ce traitement suit les étapes suivantes pour la caractérisation d'électrodes en demi-cellules :

- Mise en contact de l'électrode avec le liquide ionique et équilibration durant 5-10 minutes. Le potentiel de circuit ouvert se stabilise en général autour de -0,7 V vs. Ag/Ag^+.
- Une mesure de SIE entre 100 kHz et 10 mHz, avec une perturbation de 50 mV autour de -0,4 V vs. Ag/Ag^+, correspondant en général au point médian de la fenêtre électrochimique des électrodes.
- Des voltampérométries cycliques mesurées entre -1 et -0,3 V vs. Ag/Ag^+, pour 2 cycles, avec une vitesse de balayage comprise entre 100 $mV.s^{-1}$ et 10 $V.s^{-1}$. Cette étape permet de mesurer la capacité de l'électrode avant toute modification de l'électrode par CV ultérieures.
- 100 cycles de CV à 1 $V.s^{-1}$ entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^+. Cette étape de traitement est nécessaire afin d'obtenir des réponses capacitives quasi-idéales. On reviendra sur ce point par la suite.
- De nouveau des CV pour 2 cycles, avec une vitesse de balayage comprise entre 100 $mV.s^{-1}$ et 10 $V.s^{-1}$, cette fois avec un potentiel variant entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^+, donnant la capacité de l'électrode à différentes vitesses de balayage sur une fenêtre électrochimique de 4 V.
- Une SIE suivant les mêmes paramètres que la première, permettant d'observer les modifications possibles du comportement de l'électrode après cyclage.

Afin d'obtenir des résultats plus spécifiques, d'autres traitements ont été conduits pour certains échantillons, livrant des informations complémentaires (cyclage plus long, étude de la fenêtre électrochimique…).

La **Figure III-13** présente quelques courbes représentatives de celles typiquement observées pour des échantillons de nano-fils de silicium. Il s'agit des courbes enregistrées pour un échantillon de troncs « 0 » de 20 µm de long, soit un échantillon présentant des paramètres intermédiaires en terme de longueur et de quantité d'or dans notre étude. Les CV initiales sont décrites en **Figure III-13 a)** avec les capacités correspondantes dérivées du courant capacitif mesuré au centre de la fenêtre électrochimique. On remarque l'allure capacitive quasi idéale de la réponse, jusqu'à des vitesses de balayage élevées. La capacité

diminue avec la vitesse de balayage, avec jusqu'à environ 250, 175 et 120 µF.cm^{-2} mesurés respectivement à 50 mV.s^{-1}, 1 V.s^{-1} et 10 V.s^{-1}. Il est logique que la capacité diminue avec la vitesse de balayage, car la grande viscosité du liquide ionique empêche la formation rapide de la double couche complète à l'interface électrode/électrolyte, entrainant des valeurs de capacités apparentes plus faibles à fortes vitesses de balayage. De plus, des phénomènes de courants de fuite peuvent entrainer une augmentation du courant capacitif observé à faible vitesse de balayage, livrant des valeurs surestimées de capacité.

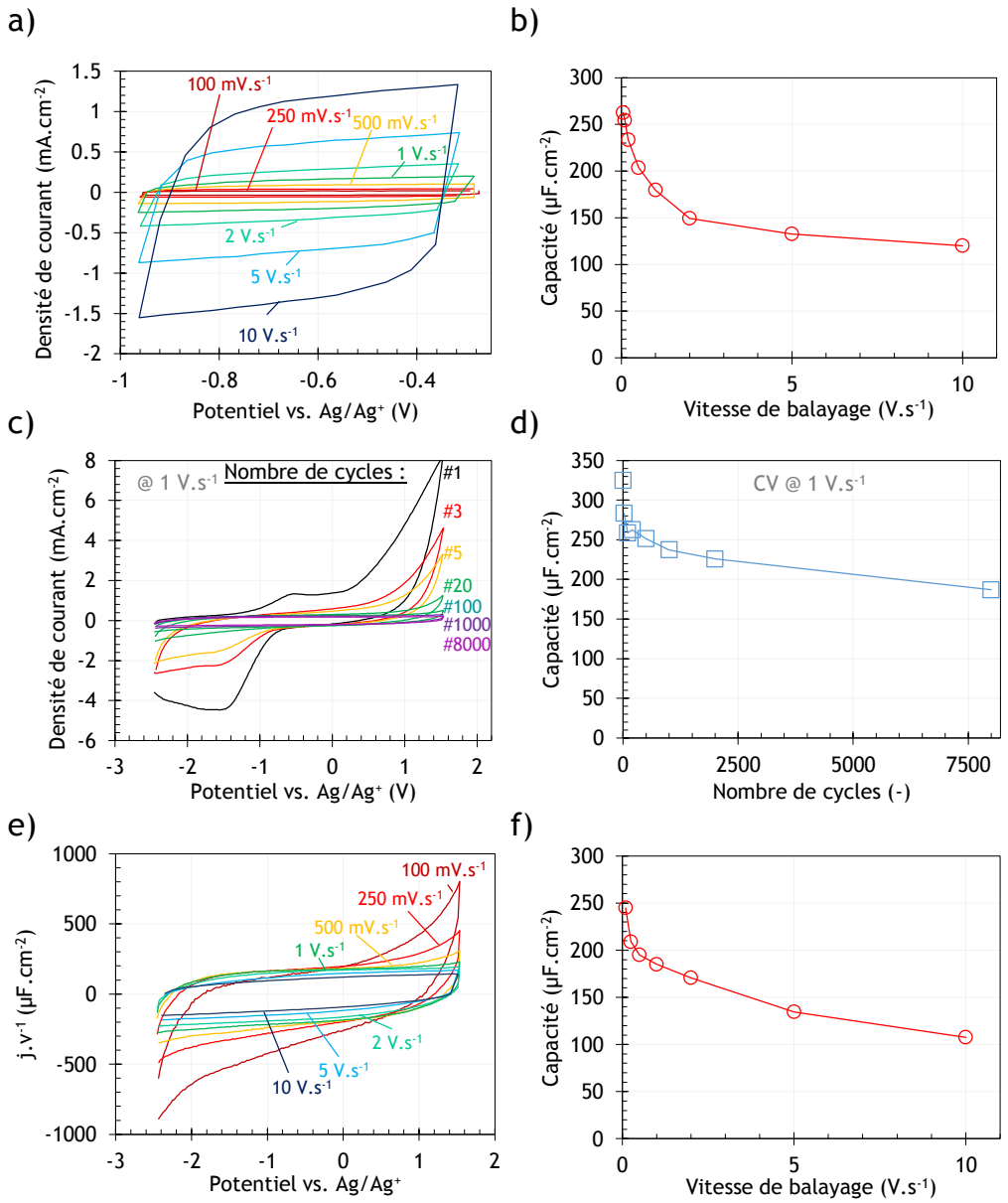


Figure III-13 Caractérisations électrochimiques d'une électrode de nano-fils « 0 » de 20 µm de long en demi-cellule, dans EMI-TFSI : **a)** Voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage*, avant cyclage, entre -1 et -0,3 V vs. Ag/Ag$^+$ et **b)** capacités correspondantes **c)** CV à 1 V.s^{-1}, entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag$^+$; **d)** évolution de la capacité correspondante, en fonction du nombre de cycles de voltampérométrie ; **e)** comparaison de voltampérométries cycliques normalisées par leur vitesses de balayages, après 8000 cycles de CV à 1 V.s^{-1} ; **f)** Capacité correspondante, selon la vitesse de balayage utilisée. ** Les courbes à forte vitesse de balayage présentent une fenêtre électrochimique légèrement tronquée du fait des limitations d'échantillonnage électriques du potentiostat/galvanostat, qui amputent des résultats une partie de la courbe de CV.*

La **Figure III-13 c)** présente l'évolution de la CV à 1 V.s^{-1} entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag$^+$ pour 8000 cycles. Ainsi que déjà décrit précédemment par notre équipe[10][11], le silicium subit des transformations importante durant les premiers cycles de CV avec une large fenêtre électrochimique de 4 V. On voit l'apparition de courants très importants et irréversibles à la fois en oxydation et en réduction

sur le silicium durant les 20 premiers cycles, diminuant très fortement par la suite pour livrer une réponse quasi rectangulaire après une centaine de cycles, réponse qui reste relativement stable sur plusieurs milliers de cycles de CV. La caractérisation des phénomènes en jeux est ardue, du fait de l'extrême sensibilité du silicium à l'atmosphère, et de la difficulté d'éliminer toute trace d'électrolyte, en atmosphère inerte, sans modifier la surface avant de l'analyser par XPS par exemple. Le pic intervenant à partir de 0,25 V en oxydation peut être attribué à l'oxydation du silicium,[10] probablement due à la présence de traces d'eau ou d'oxygène dans le liquide ionique, susceptibles d'oxyder électrochimiquement le silicium ou de densifier la couche d'oxyde native existante, de piètre qualité. Les autres pics peuvent provenir de réactions irréversibles en surface des nano-fils, par exemple avec des défauts de surface, ou possiblement avec des impuretés sous forme de trace dans le liquide ionique (par exemple avec des traces de métaux ou d'halogènes). Aucune modification morphologique ne peut cependant être observée au MEB ou au MET après ce traitement électrochimique, et malgré plusieurs tentatives de l'auteur de caractériser plus finement l'influence de la couche d'oxyde sur la réponse électrochimique (utilisation d'un « ozone cleaner », traitement HF, traitement oxydant piranha…) aucune conclusion solide n'a pu être obtenue sur ce phénomène.

L'électrode de nano-fils en demi-cellule est capable de subir plusieurs milliers de cycles de CV entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^+ sans dégradation majeur de l'idéalité de la réponse capacitive, mais au prix d'une diminution sensible de la capacité de près de 40 % après 8000 cycles (**Figure III-13 d)**). Cette diminution intervient cependant majoritairement dans les 500 premiers cycles, et peut être due à la densification progressive de l'oxyde de surface, qui en devenant plus compacte ou épaisse, va entrainer une diminution de la capacité. Après ce cyclage, les courbes de CV à différentes vitesse de balayage, normalisées par cette dernière, sont retranscrites en **Figure III-13 e)**. On remarque que, contrairement à nombre de matériaux d'électrodes supercapacitives, plus la vitesse de balayage est faible, plus le comportement capacitif s'écarte de l'idéalité, avec l'apparition de courants de fuite importants (basculement de la courbe) et de pics redox en oxydation et en réduction. Ces courants de fuite peuvent provenir de réactions parasites entre l'électrode et l'électrolyte, et peuvent avoir une influence négative sur la cyclabilité du matériau. Enfin, la courbe de la **Figure III-13 f)** expose les valeurs de capacités mesurées à partir de ces CV en fonction de la vitesse de balayage. Le comportement suit une tendance similaire à celle présentée avant cyclage pour une fenêtre électrochimique plus restreinte.

La **Figure III-14** présente plusieurs autres caractérisations électrochimiques conduites sur une électrode similaire en demi-cellule. Les **Figure III-14a), b)** et **c)** montrent les réponses mesurées en spectroscopie d'impédance électrochimique, avec le diagramme de Bode figurant l'angle de phase et la partie réelle de la capacité en fonction de la fréquence, ainsi que le diagramme de Nyquist. Il est à noter que la cellule électrochimique peut modifier considérablement l'allure des diagrammes obtenus, par exemple avec une résistance série plus importante, ou parfois, l'existance de courants de fuite d'origine douteuse (pollution de la cellule…). On remarque les bonnes propriétés supercapacitives de l'électrode considérée, avec un angle de phase proche de -90° à basse fréquence, une fréquence de coupure de l'ordre de quelques dizaines d'Hertz et un diagramme de Nyquist proche de l'axe des imaginaires purs. La capacité croît sensiblement, d'environ 100 $\mu F.cm^{-2}$ à 10 Hz jusqu'à 250 $\mu F.cm^{-2}$ à 10 mHz, en accord avec les résultats précedemment observés par CV. L'échantillon a été soumis, après mesure de la SIE, à 20 cycles de CV à 1 $V.s^{-1}$ (possédant une allure similaire à celle déjà décrite en **Figure III-13 c)**), puis 10 000 cycles à 10 $V.s^{-1}$ pour une fenêtre électrochimique de 4 V. La **Figure III-14 d)** présente les voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage après des 10 000 cycles de CV, dont l'allure et l'évolution de la capacité correspondante sont décrites respectivement en **Figure III-14 e)** et **f)**. A l'instar des résultats pour 8000 cycles à 1 $V.s^{-1}$, on observe une disparition progressive du pic d'oxydation du silicium avec le cyclage, permettant d'approcher une allure capacitive quasi idéale. Le cyclage étant réalisé à plus forte vitesse de balayage, l'électrode est soumise à des tensions succeptibles de la dégrader pendant un temps plus faible que pour un même nombre de cycle à plus faible vitesse de balayage. Ainsi, la diminution de la capacité est moins rapide qu'avec le cyclage à 1 $V.s^{-1}$, avec seulement 20 % de pertes après 10000 cycles.

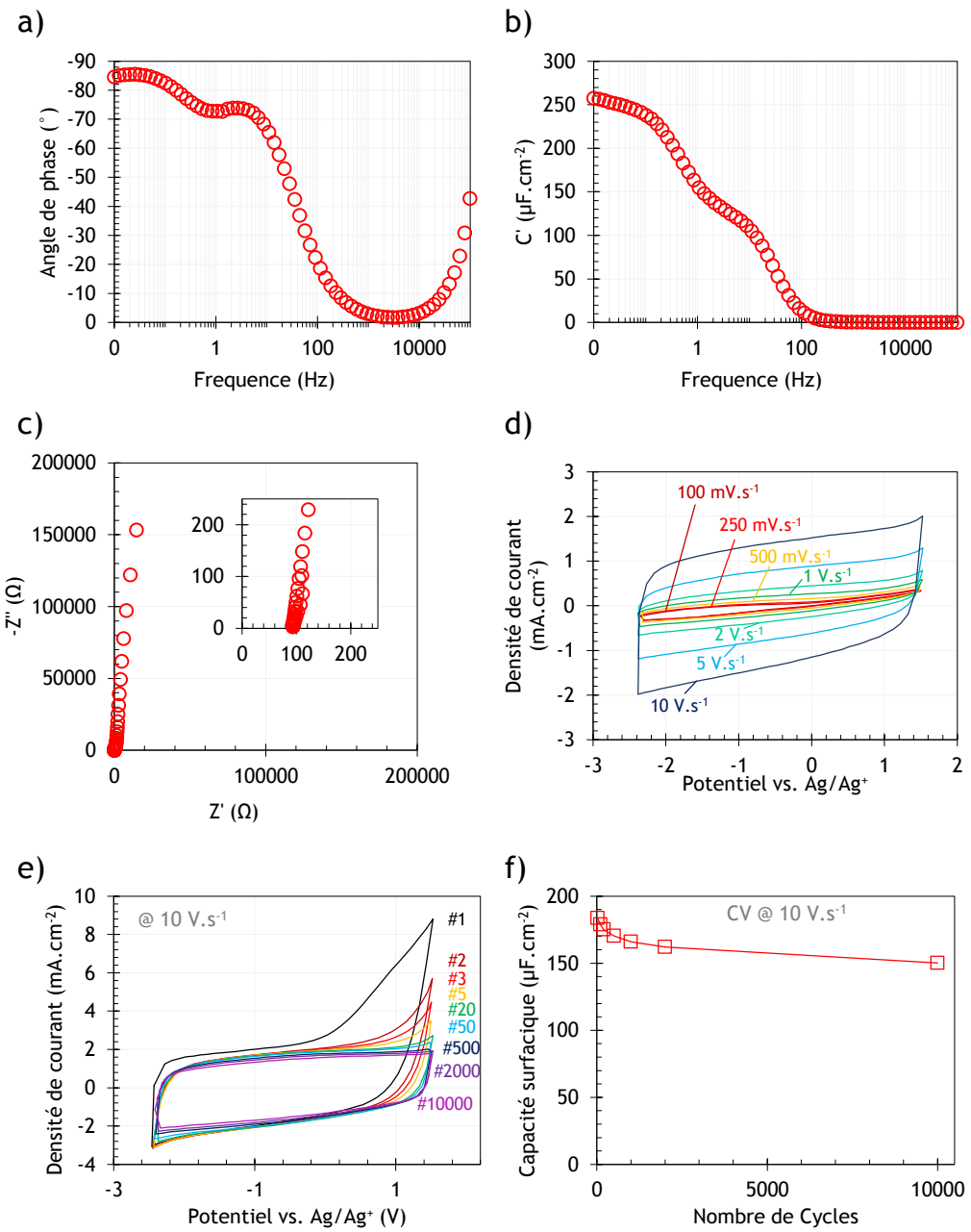


Figure III-14 : caractérisations électrochimiques d'une électrode de nano-fils « 0 » de 20 µm de long en demi-cellule, dans EMI-TFSI **a)**, **b)** et **c)** résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique entre 0,01 et 100 000 Hz, pour une tension de -0,4 V vs. Ag/Ag^+ ; **a)** et **b)** diagramme de Bode présentant l'angle de phase et la partie réelle de la capacité en fonction de la fréquence ; **c)** Diagramme de Nyquist de l'électrode ; **d)** Voltampérométrie cyclique après 10 000 cycles à 10 $V.s^{-1}$; **e)** Voltampérométrie cyclique à 10 $V.s^{-1}$ pour 10 000 cycles ; **f)** Evolution de la capacité mesurée en fonction du nombre de cycles.

Une conclusion de cette étude générale est qu'un bon critère de caractérisation des électrodes de silicium nanostructuré est la capacité relevée par CV à une vitesse de balayage supérieure ou égale à 1 $V.s^{-1}$. En effet, à plus faible vitesse de balayage, l'influence des courants de fuite perturbe la mesure basée sur les courants capacitifs dérivés des CV, en surestimant les valeurs de capacité. Les valeurs mesurées à 1 $V.s^{-1}$ correspondent en général à des voltampérogrammes quasi-idéaux, possédant une bonne stabilité au cyclage, qui correspondent ainsi à un critère pertinent de comparaison des différentes électrodes considérées.

Les valeurs d'ESR et de résistances de fuite étant beaucoup plus sensibles à la cellule étudiée qu'au type d'électrode utilisé, ces paramètres n'ont malheureusement pas pu être précisément étudiés en demi-cellule, pour des électrodes de silicium nanostructuré.

III.B.2. Réponse selon la longueur des troncs

Les trois types de troncs « + / 0 / - », crus suivant 3 longueurs différentes ont été caractérisés par les méthodes décrites dans le paragraphe précèdent en demi-cellule. La **Figure III-15 a)** présente l'évolution des réponses capacitives en voltampérométrie cyclique à 10 V.s^{-1}, en fonction de la longueur de croissance utilisée. On remarque des comportements très différents selon les quantités d'or utilisées pour réaliser la croissance, avec une réponse quasi-identique quelle que soit la longueur des fils « - », une évolution importante entre 10 et 20 µm puis modérée entre 20 et 50 µm pour les nano-fils « 0 », et une augmentation continue de la capacité pour les nano-fils « + ».

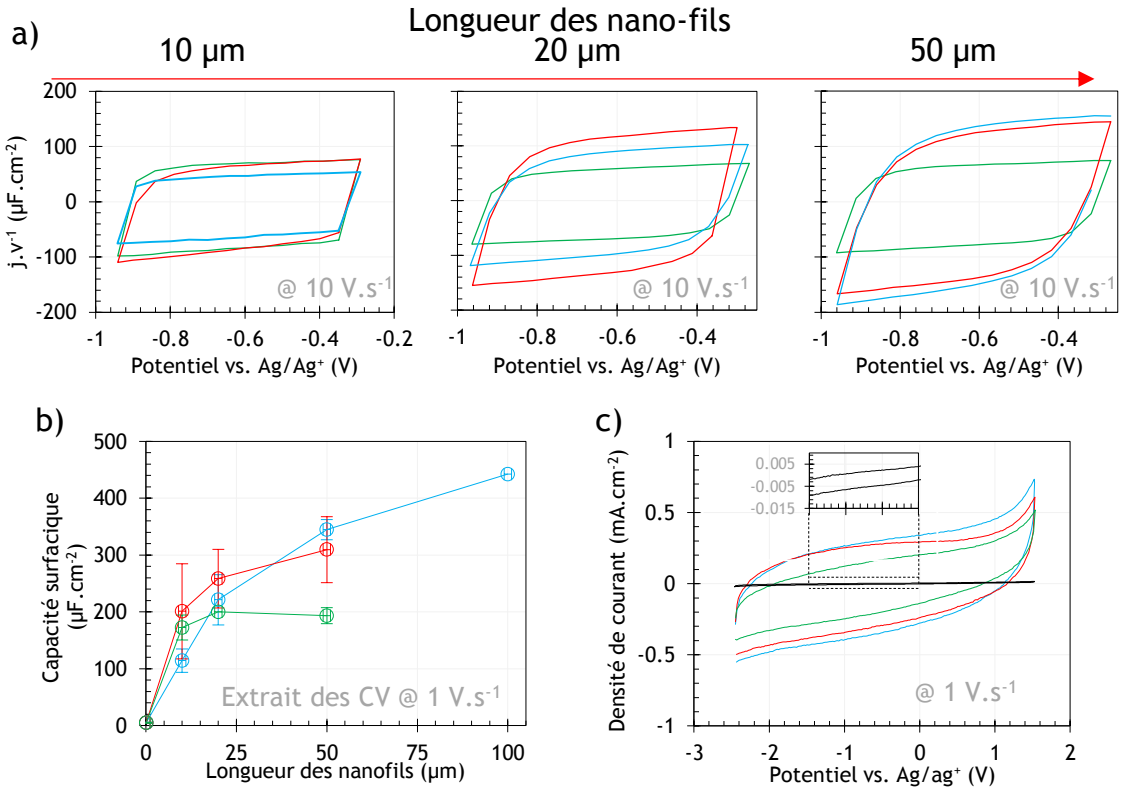


Figure III-15 : comparaison des performances électrochimiques en demi-cellules d'électrodes de nanofils selon la longueur et la quantité d'or utilisée (« + » : bleu, « 0 » : rouge, « - » vert) **a)** voltampérométrie cycliques à 10 V.s^{-1} selon la longueur de nano-fils utilisés ; **b)** évolution de la capacité mesurée par CV à 1 V.s^{-1} pour différentes longueurs et quantités d'or ; **c)** comparaison des voltampérogrammes à 1 V.s^{-1} de silicium plan (noir) et de nano-fils de 50 µm de long « +/0/- ».

La **Figure III-15 b)** récapitule l'évolution générale des capacités mesurées à 1 V.s^{-1}, selon la longueur et la quantité d'or utilisée. Il semble que plus la quantité d'or utilisée pour réaliser la croissance est faible, plus la capacité va augmenter brutalement avec la longueur des nano-fils, puis se stabiliser rapidement autour d'une valeur plus faible. Ce comportement est à relier avec les caractéristiques morphologiques observées au paragraphe **III.A**. En effet, les échantillons de nano-fils de petit diamètre, en forte densité, présentent des surfaces spécifiques plus importantes que celles obtenues pour des nano-fils de plus grand diamètre pour des longueurs faibles, ainsi qu'explicité dans le **Tableau III.A-4** et ont donc des capacités supérieures. Cependant, ces nano-fils de faible diamètre vont se recourber et s'enchevêtrer pour des longueurs plus faibles, avec à terme la formation d'une couche dense interpénétrée, pour laquelle des durées de croissance plus longues n'entraineront pas d'augmentation de la surface spécifique. La seule source d'augmentation de la capacité avec la longueur de croissance sera issue des nano-fils à croissance normale au substrat, émergeants de l'amas de nano-fils, et présentant une surface développée utilisable pour accroitre la capacité de l'électrode. Ainsi, les nano-fils « - », de diamètre très faible voient une augmentation brutale de la capacité avec la longueur des nanofils, du fait de la croissance de Si-NWs très denses, mais qui se recourbent à des longueurs de l'ordre de 10 à 20 µm, créant un amas de nano-fils ne subissant pas de croissances, ou trop denses pour être accessibles à l'électrolyte, entrainant

une stagnation de la surface développée avec la durée de croissance utilisée. Au contraire, les nano-fils de diamètres importants, peu susceptibles de prendre une direction de croissance différente de la normale au substrat, vont entrainer une évolution moins brutale de la capacité (les nano-fils sont moins denses) mais qui se poursuit sans stagnation jusqu'à des longueurs supérieures à 100 µm. Ce résultat, démontre l'importance d'une caractérisation systématique des paramètres morphologiques du matériau, puisque l'influence de deux paramètres antagonistes (diamètre des nano-fils et densité) sur la surface développée livre des résultats drastiquement différents selon la longueur des nano-fils étudiés. Ainsi, d'après cette étude, les nano-fils présentant les capacités maximales pour des longueurs de 10 nm seront obtenus avec des nano-fils très denses et de faibles diamètres, donc obtenus avec de faibles quantités d'or déposées, alors qu'à plus grande longueur, supérieure à 50 µm, les meilleures capacités sont issues des échantillons de troncs peu denses mais de larges diamètres , avec des quantités de catalyseurs utilisées plus grandes.

La **Figure III-15 c)** décrit les CV obtenues pour 3 échantillons « + / 0 / - » de 50 µm de long, comparée à celle de silicium plan dopé n. On note la grande augmentation de la capacité apportée par la nanostructuration, avec environ 4 µF.cm^{-2} pour le silicium plan, et 320, 280 et 180 µF.cm^{-2} pour les nano-fils « + », « 0 » et « - » respectivement. Si l'on suppose la capacité surfacique du silicium plan identique à celle des nano-fils de silicium, cela implique une augmentation de la surface développée d'un facteur compris entre 45 et 80, largement supérieure à celle estimée à partir des images MEB au **Tableau III.A-4**, démontrant la difficulté d'estimer la surface spécifique uniquement à l'aide des clichés de microscopie électronique. Il est probable que la couche de silicium « poreux » à la base des nanofils, décrite sur la **Figure III-12** ait une influence considérable sur la valeur de capacité mesurée.

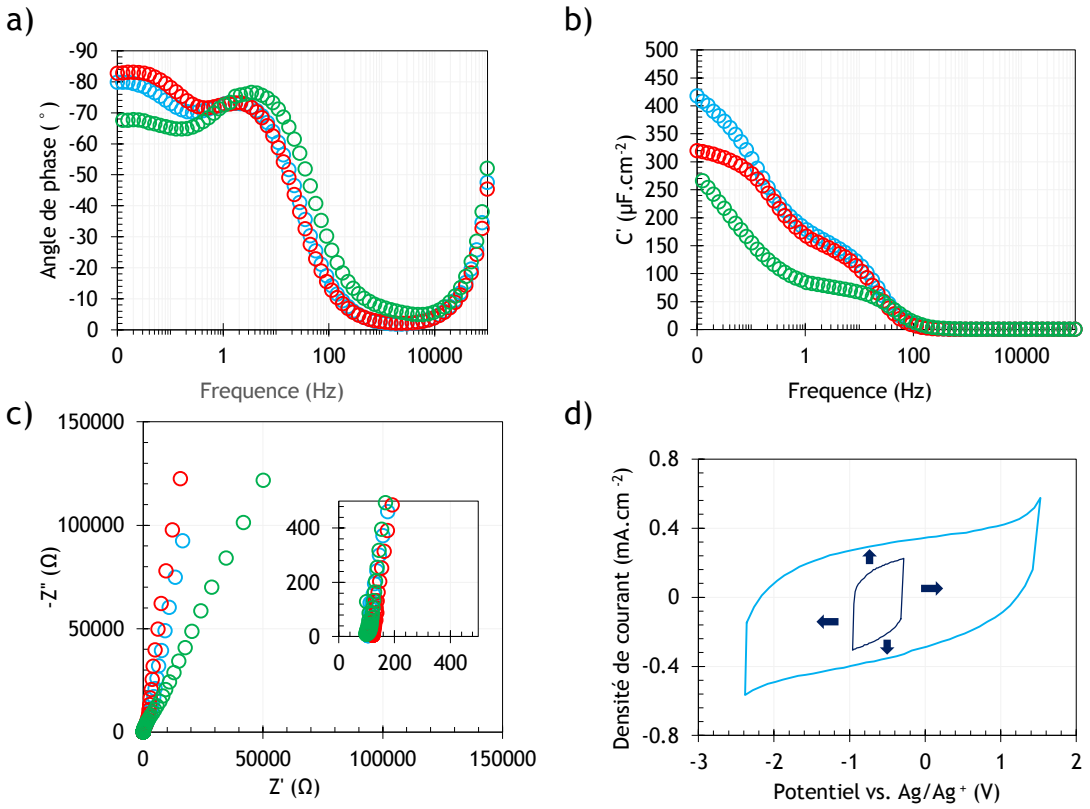


Figure III-16 a) b) c) : Spectroscopie d'impédance électrochimique d'échantillons de nano-fils de 50 µm de long « +/0/- », entre 0,01 et 100 000 Hz, avec une tension de 0,4 V **a)** et **b)** Diagramme de Bode présentant respectivement l'angle de phase et la partie réelle de la capacité en fonction de la fréquence **c)** Diagrammes de Nyquist des échantillons ; **d)** CV à 1 V.s^{-1} avant toute mesure entre -1 et -0,3 V vs. Ag/Ag^{+} et après 100 cycles à 1 V.s^{-1}, entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^{+}.

La **Figure III-16** compare les réponses en spectroscopie d'impédance électrochimique des trois échantillons de 50 µm de long de Si-NWs. Les parties réelles des capacités des différents échantillons de nano-fils suivent une tendance comparable à celle observée par CV, avec la capacité des nano-fils « 0 »

légèrement inférieure à celle des nano-fils « + » et celle des nano-fils « - » plus sensiblement plus faible, avec des capacités respectives de 180, 165 et 84 $\mu F.cm^{-2}$ mesurées à 1 Hz. Ces capacités sont significativement inférieures à celles mesurées par CV à 1 $V.s^{-1}$ avec une fenêtre de 4 V. Afin de rendre compte de cette observation, on peut remarquer qu'il existe une augmentation importante de la capacité lorsque la gamme de potentiels balayée en CV est élargie de 0,7 V à 4 V, ainsi qu'observé en **Figure III-16 d)**. On peut supposer que cette augmentation peut provenir d'une densification de la double couche à des potentiels élevés[12], une meilleur pénétration des ions du liquide ionique dans la micro-porosité du matériau, ou encore un effet pseudo-capacitif dû aux défauts à la surface du silicium. En tout état de cause, la SIE, utilisant une faible variation de potentiel de quelques dizaines de mV, il est logique d'observer une capacité plus faible que par CV avec une fenêtre électrochimique de 4 V. Les diagrammes de Nyquists (**Figure III-16 d)**) des électrodes sont relativement similaires à haute fréquence, avec une valeur de l'ESR de l'ordre de 100 à 130 Ω (soit 40 à 50 $\Omega.cm^2$), et une réponse de condensateur quasi-idéal, proche de l'axe des imaginaires purs. L'échantillon « - » possède une résistance de fuite plus importante que les deux autres échantillons, avec un angle de phase à 10 mHz de l'ordre de -70 ° contre -80 ° pour les Si-NWs « + » et « 0 ». L'origine de cette différence peut provenir d'une plus grande réactivité de surface des nano-fils de faible diamètre, qui peuvent potentiellement présenter une plus grande proportion de défauts en surface du silicium, du fait de leur plus grand rapport surface sur volume.

En conclusion de ce paragraphe, l'étude systématique de l'influence de la quantité d'or utilisée pour réaliser la croissance et de la longueur de troncs à permis de constater plusieurs phénomènes :

- Les valeurs de capacités mesurées ne suivent pas linéairement la longueur des nano-fils, et sont largement différentes de celles prévues d'après caractérisation morphologiques.
- Selon la quantité d'or utilisée pour réaliser la croissance, l'évolution de la capacité avec la longueur des nano-fils suit des comportement différents : rapide augmentation de la capacité puis stagnation pour les fils de faible diamètre, et augmentation plus mesurée mais continue jusqu'à des grandes longueurs pour les fils de diamètre plus important.
- On atteint des capacités de l'ordre de 300 $\mu F.cm^{-2}$ pour des Si-NWs de 50 µm de long.

III.B.3. Caractérisation en dispositif symétrique

Afin de compléter la caractérisation en demi-cellule des troncs, on réalise des mesures en dispositifs symétriques « sandwich » sur des échantillons de nano-fils « + » de 50 µm de long. A l'instar des mesures réalisées en demi-cellule, on suit un protocole harmonisé permettant d'étudier les échantillons dans des conditions comparables :

- SIE entre 400 kHz et 10 mHz avec une perturbation de 10 mV autour d'une d.d.p. de 0 V entre les deux électrodes.
- 100 cycles de CV entre 0 et 4 V à 1 $V.s^{-1}$, permettant un prétraitement des électrodes de silicium nanostructuré.
- CV entre 0 et 4 V à des vitesses de balayage variant de 0,1 $V.s^{-1}$ à 50 $V.s^{-1}$ pour 5 cycles.
- Cyclages galvanostatiques limités en potentiel entre 0 et 4 V, à des densités de courant comprises entre ±0,1 et ±2 $mA.cm^{-2}$, pour 10 cycles.
- Un million de cycles de charge/décharge galvanostatiques à une densité de courant de ±1 $mA.cm^{-2}$, entre 0 et 4 V, permettant d'étudier la cyclabilité du dispositif, entrecoupé de CV de contrôle de l'état de l'électrode à 500 000 et 1 000 000 cycles à 0,1 ; 1 et 10 $V.s^{-1}$.

- Une SIE après cyclage dans les mêmes conditions que la première SIE.

La **Figure III-17 a)** présente les 100 premiers cycles de prétraitement du dispositif par CV à 1 V.s^{-1}. De la même manière que pour une électrode en demi-cellule, les premiers cycles font apparaitre des pics irréversibles en bordure de la fenêtre électrochimique étudiée, se résorbant rapidement pour livrer une réponse capacitive quasi-rectangulaire. Les voltampérogrammes mesurés à la suite de ce traitement, à différente vitesses de balayage, sont décrits en **Figure III-17 c)** et **d)**, permettant de calculer les capacités surfaciques présentées en **Figure III-17 b)**. De façon similaire aux courbes présentées en **Figure III-13**, on remarque que le dispositif conserve une excellente réponse capacitive à très grande vitesse de balayage (50 V.s^{-1}) et que les voltampérogrammes s'écartent de l'idéalité pour les faibles vitesses de balayage, inférieures à 1 V.s^{-1} avec l'apparition de pics importants en bordure de fenêtre électrochimique. Les capacités mesurées sont de l'ordre de 100 µF.cm^{-2} à 1 V.s^{-1} et jusqu'à 80 µF.cm^{-2} sont conservés à 50 V.s^{-1}. Les électrodes de nano-fils « + » de 50 µm de long présentant des capacités de l'ordre de 320 µF.cm^{-2} en demi-cellule, les dispositifs symétriques basés sur ces électrodes possèdent donc des capacités 3 à 4 fois inférieures, ce qui s'éloigne du facteur deux attendu théoriquement (voir Chapitre II). La source de cette différence sera étudiée plus en détail par la suite.

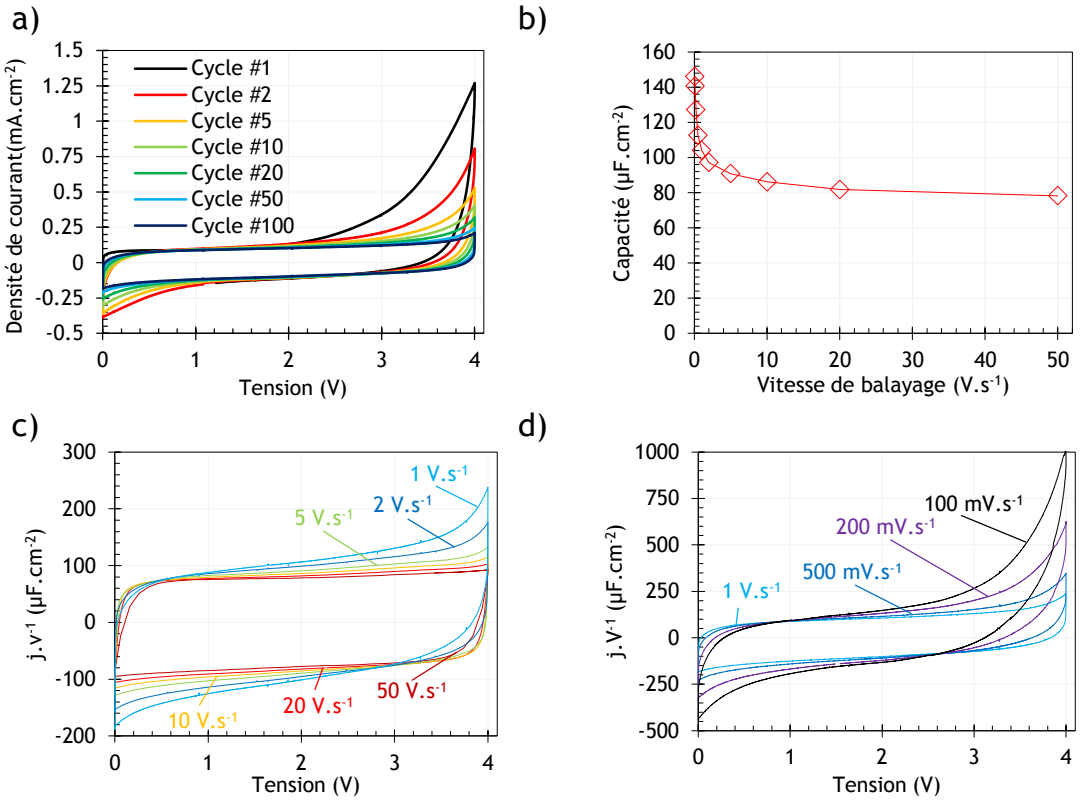


Figure III-17 a) cent premiers cycles de CV entre 0 et 4 V à 1 V.s^{-1} ; **b)** évolution de la capacité dérivée des CV conduites à différentes vitesses de balayage ; **c)** et **d)** CV normalisées par leur vitesse de balayage entre 0 et 4 V.

La **Figure III-18** récapitule les courbes acquises à la suite des CV décrites ci-dessus, par cyclage galvanostatique. On remarque sur la courbe **a)** la réponse capacitive quasi-idéale mesurée à quatre densités de courant différentes, sur la large plage de potentiel de 4 V, dénotant les bonnes performances du dispositif. La courbe **b)** reprend ces cycles de charge décharge galvanostatique, cette fois normalisés par la densité de courant, permettant de comparer réponses du dispositif selon la densité de courant utilisée. La réponse au cyclage reste relativement stable et proche de l'idéalité pour des densités de courant comprises entre ±0,5 et ± 2 mA.cm^{-2}, cependant l'allure des courbes à plus faible densités de courant laisse apparaitre un écart par rapport à l'idéalité, avec un aplatissement des courbes à fort potentiel, qui peut être comparé aux pics obtenus sur les CV à faible vitesse de balayage décrites en **Figure III-17 d)**. Les capacités dérivées des courbes de cyclage galvanostatique sont explicitées en **Figure III-18 c)**, livrant des

valeurs de 120 µF.cm^{-2} à ± 0,1 mA.cm^{-2} et 85 µF.cm^{-2} à ± 1 mA.cm^{-2}, cohérentes avec celles mesurées par CV.

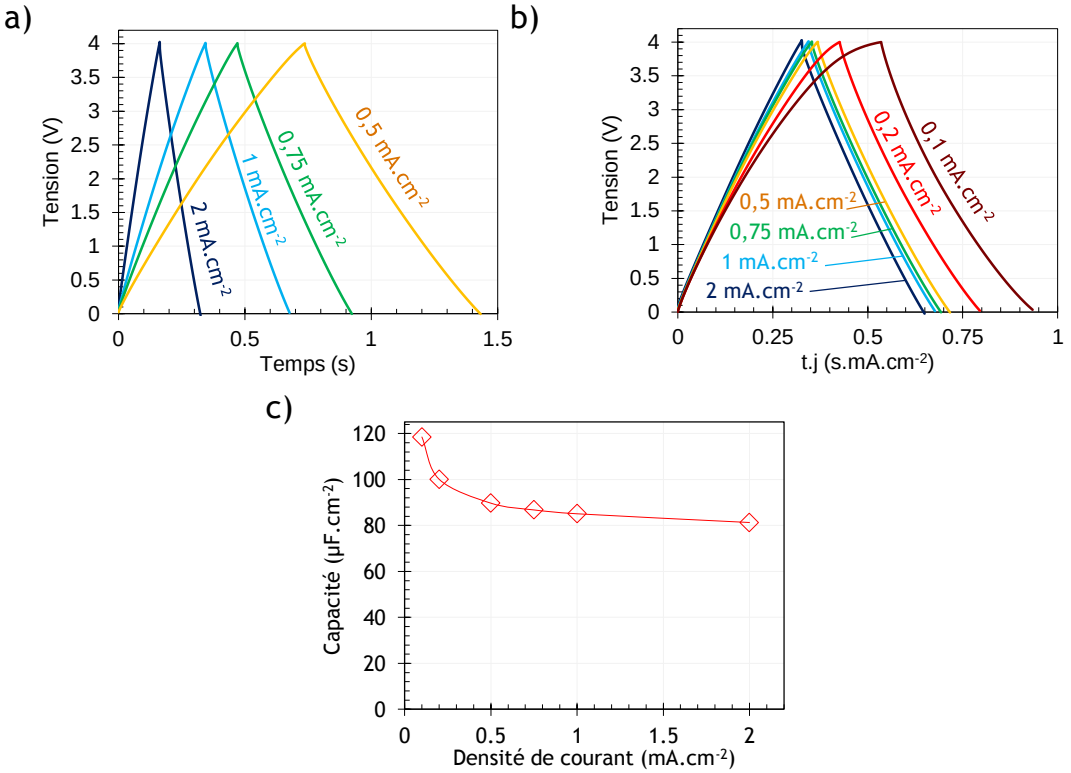


Figure III-18 a) Cycles de charge/décharge galvanostatiques à différentes densités de courant, entre 0 et 4 V ; **b)** normalisation des courbes de cyclage galvanostatique en fonction de la densité de courant ; **c)** évolution de la capacité mesurée à partir des courbes de cyclage galvanostatique précédemment décrites, en fonction de la densité de courant utilisée.

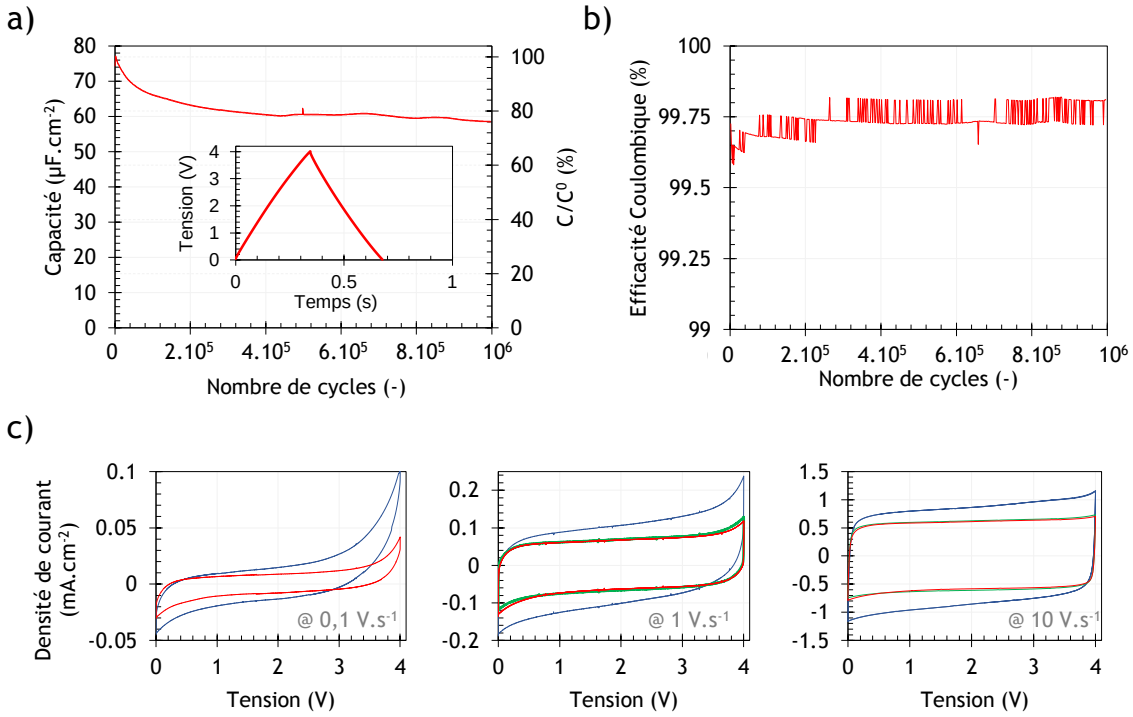


Figure III-19 a) Evolution de la capacité au cours de 10^6 cycles de charge/décharge galvanostatiques du dispositif, sous une densité de courant de ±1 mA.cm^{-2} entre 0 et 4 V (en insert : un cycle typique de charge/décharge) ; **b)** évolution de l'efficacité Coulombique au cours du cyclage **c)** CV du dispositif avant

(courbes bleues), après 500 000 cycles (courbes vertes) et après 1 000 000 cycles (courbes rouges) pour trois vitesses de balayage différentes, entre 0 et 4 V.

La stabilité à long terme du dispositif a été étudiée par cyclage galvanostatique sous une densité de courant de ± 1 mA.cm^{-2} avec la large fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 4 V, cette dernière étant une des valeurs les plus grandes utilisée pour le cyclage de supercondensateurs dans la littérature. La **Figure III-19** présente les résultats obtenus pour ce dispositif. La capacité mesurée diminue relativement rapidement durant les 100 000 premiers cycles de charge/décharge, puis subit une diminution plus modérée, pour atteindre 60 µF.cm^{-2} après un million de cycles, correspondant à une perte d'environ 20 % de la capacité mesurée au début du cyclage. Un élément très intéressant du dispositif est son excellente efficacité Coulombique, supérieure à 99,5 %, qui s'améliore au cours du cyclage (**Figure III-19 b)**) pour atteindre près de 99,8 %, démontrant l'absence de pertes, de dégradations ou de courants parasites durant le cyclage, malgré la très large fenêtre électrochimique utilisée. Le vieillissement des électrodes et de l'électrolyte n'induit aucune dégradation de la réponse par CV autre que la diminution légère de la capacité, ainsi que visible en **Figure III-19 c)**, avec au contraire une amélioration de l'allure des courbes qui se rapprochent encore plus de l'idéalité. L'ensemble de ces caractérisations permettent de constater la très bonne stabilité au cyclage des électrodes considérées, faisant partie des meilleures performances reportées dans la littérature (en terme de nombre de cycles de charge/décharge et de fenêtre de potentiel), qui plus est, la diminution de la capacité devient quasiment négligeable après 500 000 cycles, comme en attestent les courbes de CV quasi confondues mesurées après 500 000 et 1 million de cycles en **Figure III-19 c).**

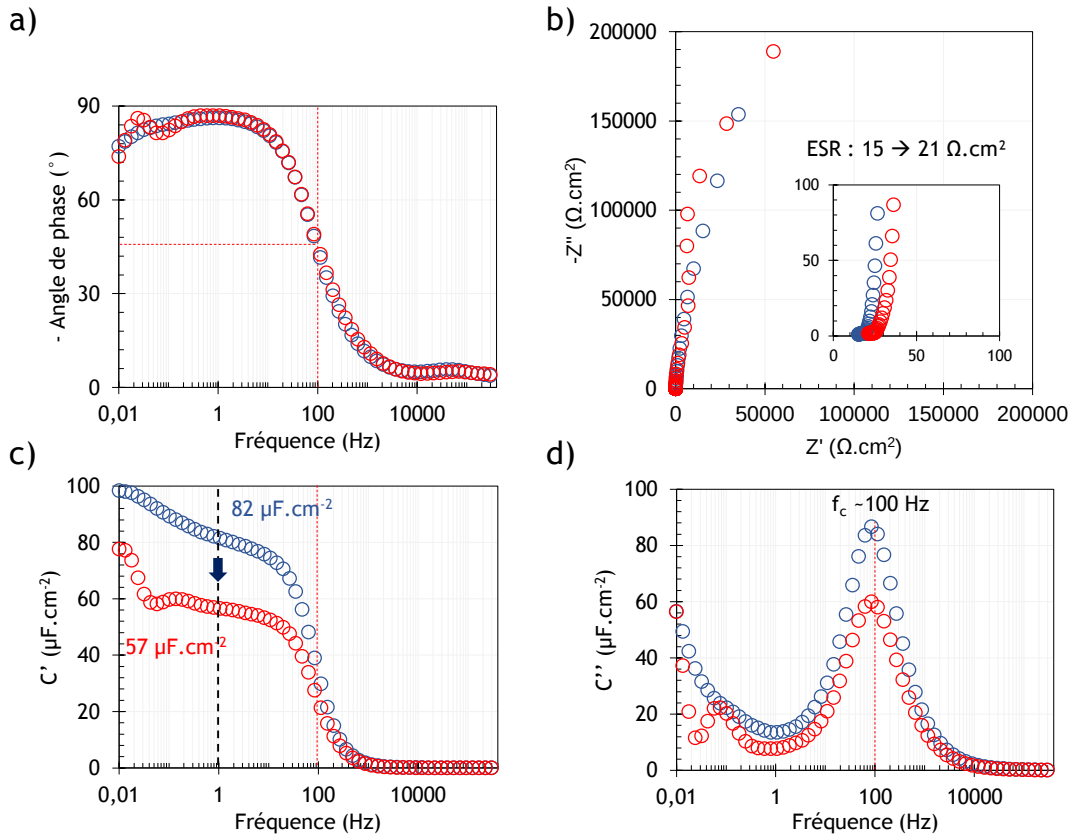


Figure III-20 Caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique du dispositif avant (cercles bleus) et après cyclage dans les conditions décrites précédemment (cercles rouges), **a), c)** et **d)** : diagramme de Bode du dispositif, avec respectivement les variations de l'angle de phase et des parties réelles et imaginaires de la capacité du dispositif ; **b)** diagramme de Nyquist correspondant.

Enfin, le comportement en fréquence du dispositif a été observé par SIE avant et après cyclage, livrant les courbes de la **Figure III-20**. Le dispositif présente un diagramme de Bode quasi-idéal, avec un angle de phase proche de -90° pour une fréquence inférieure à 10 Hz, et un diagramme de Nyquist accolé à l'axe des imaginaires purs. La capacité augmente de façon à peu près linéaire sur la plage 10 Hz → 10 mHz, passant d'environ 75 µF.cm^{-2} à 100 µF.cm^{-2} respectivement, pour le dispositif non-cyclé,

augmentation comparable à celles observées par CV et cyclage galvanostatique en allant vers les faibles vitesses de balayage / densités de courant. Le cyclage entraine une diminution de la partie réelle de la capacité mesurée, ainsi qu'une augmentation de l'ESR, qui passe de 15 à 21 $\Omega.cm^2$. Cette augmentation peut être reliée aux phénomènes intervenant au cours du cyclage. Par exemple, la densification de l'oxyde de surface du silicium peut entrainer une augmentation de la résistance de l'interface électrode/électrolyte, se répercutant sur l'ESR. Il est aussi possible qu'une corrosion des collecteurs de courants intervienne, augmentant la résistance d'interface entre les collecteurs de courant et la face arrière des électrodes du dispositif. La fréquence de coupure mesurée reste relativement stable lors du cyclage, et est proche de 100 Hz, donnant une excellente valeur de constante de temps du dispositif de 10 ms, parmi les plus faibles valeurs mesurées dans la littérature[3].

Les valeurs de densités d'énergie et de puissance du dispositif peuvent être calculées à partir des valeurs de capacité mesurées par cyclage galvanostatique et par CV avant cyclage. On obtient ainsi des densités d'énergie variant entre 0,90 $mJ.cm^{-2}$ et 0,65 $mJ.cm^{-2}$ à des densités de puissances respectives de 0,2 et 4 $mW.cm^{-2}$. La densité de puissance maximale calculée à partir de la valeur de l'ESR avant cyclage donne par ailleurs 260 $mW.cm^{-2}$. Ces valeurs relativement modérées peuvent être largement améliorée par l'ajout de branches aux troncs, qui permettront d'augmenter drastiquement les valeurs de capacité des dispositifs à base de nanostructures de silicium. Les paragraphes suivants décriront ainsi l'optimisation de ces nano-arbres, ainsi que les performances des électrodes et dispositifs obtenus.

[3] La valeur modérée de la capacité, de l'ordre de quelques dizaines de $\mu F.cm^{-2}$, entrant en compte dans la valeur de la constante de temps (équivalent de la constante RC d'un circuit du même nom) explique en partie cette valeur très faible de la constante de temps.

IV. Optimisation des branches

IV.A. Dépôt d'or sur les troncs

A partir des trois types d'échantillons de troncs obtenus précédemment « +/0/- », on procède à un dépôt d'or par déplacement galvanique, selon un protocole similaire à celui utilisé pour la croissance des troncs. Cependant, contrairement aux échantillons de silicium plans pour lesquels une désoxydation était conduite avant d'effectuer le dépôt d'or par déplacement galvanique, on réalise l'étape de désoxydation et de dépôt d'or dans un même temps sur les échantillons de troncs. Cette procédure est motivée par un certain nombre d'essais, ayant permis de constater que le dépôt d'une goutte de solution de dorage sur des nano-fils désoxydés ne permettait pas d'obtenir des nanostructures optimum. En effet, l'hydrophobie du silicium désoxydé, avantageuse pour le cas d'échantillons plans, puisque permettant de circonscrire le dépôt à une seule face de l'échantillon (voir paragraphe **II.A**) empêche un mouillage complet de la surface de l'échantillon pour les échantillons désoxydés. Cette super-hydrophobie, similaire à celle rencontrée par exemple dans « l'effet lotus », s'explique par les théories de Cassie-Baxter[13] et Wenzel,[14] qui impliquent qu'une augmentation de la rugosité d'un échantillon exacerbe l'hydrophobie ou l'hydrophilie de celui-ci. Par corollaire, pour une surface de silicium oxydée nativement, plutôt hydrophile, la nanostructuration permet d'obtenir une surface très hydrophile, permettant un mouillage très rapide et complet de toute la surface des nano-fils, ce qui autorise un dépôt d'or beaucoup plus conforme sur une grande partie de la surface des nano-fils. La concentration en acide fluorhydrique de la solution de déplacement galvanique étant assez importante (5 % volumique ou 1 mol.L^{-1}) la désoxydation de la surface des nano-fils est réalisée en quelques secondes, dans le même temps que le dépôt d'or. La **Figure IV-21** permet de rendre compte des phénomènes apparaissant lors du dépôt sur des nano-fils désoxydés préalablement ou non.

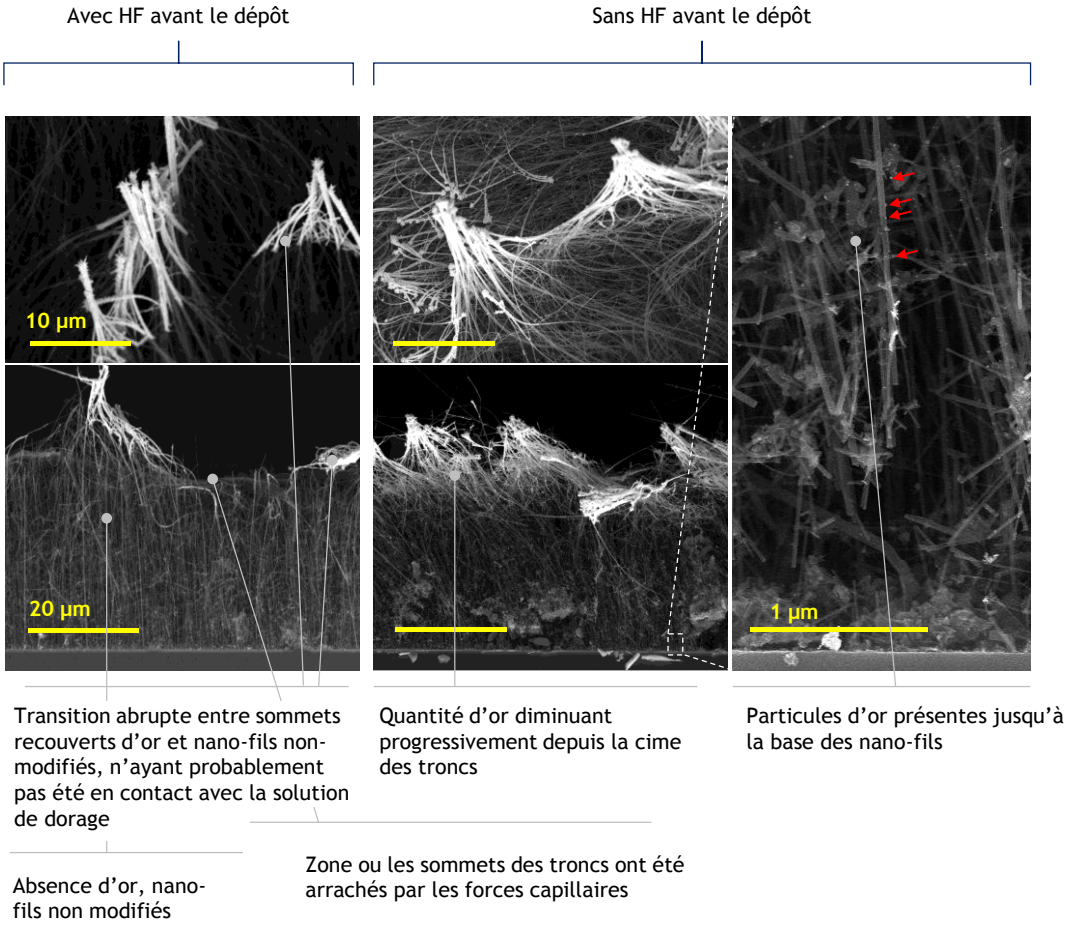


Figure IV-21 Images de microscopie électronique à balayage de troncs de 50 µm de long, après dépôt d'or par déplacement galvanique « + » avec ou sans étape de désoxydation préalable des nano-fils.

On constate que lorsque les troncs désoxydés sont soumis au dorage par déplacement galvanique, seule une zone correspondant à la cime des troncs voit l'apparition d'un dépôt d'or, s'arrêtant brutalement à partir d'une certaine distance du sommet du nanofil, correspondant à la zone ayant été en contact avec la goutte de solution d'ions auriques. En deçà de cette zone, aucun dépôt n'est visible au microscope, l'hydrophobie des nano-fils a empêché le mouillage de cette zone, qui est restée dans son état originel après désoxydation. De plus, on remarque des zones où les sommets des nano-fils ont été arrachés par les forces capillaires. En effet, lorsqu'une couche d'or est déposée sur la zone du sommet du nano-fil, celle-ci devient relativement hydrophile, et adhère à la goutte de solution de dorage, qui, si elle vient à être mécaniquement sollicitée, peut provoquer l'arrachage de cette zone du nano-fil ! Au contraire, le dépôt sur nano-fils non désoxydé permet d'obtenir un dépôt depuis le sommet jusqu'à la base des nano-fils. On remarque ainsi des nanoparticules d'or présentes jusqu'à la base des nano-fils, témoignant du mouillage de la solution de dorage jusqu'à cette zone. Pour toute la suite de l'étude, le dépôt d'or a été conduit sur des nano-fils non désoxydés par une étape dédiée préalable.

D'après l'observation des images de la **Figure IV-21**, la morphologie du dépôt d'or dépend fortement de la distance depuis la base des nano-fils. En effet, l'épaisseur du dépôt est maximale au sommet des nano-fils, avec une croissance dendritique de cristaux d'or de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur pour un dépôt « + », puis décroit progressivement avec la distance du sommet, pour ne laisser apparaitre que quelques nanoparticules isolées à la base des nanofils. Ce gradient de quantité d'or déposée peut provenir d'effets de pointe, favorisant le dépôt au sommet des nano-fils, ou bien de limitations diffusionnelles à l'apport d'ions $AuCl_4^-$ jusqu'à la base des nano-fils dans le temps très court du dépôt (15 s). Une telle variation de l'épaisseur est rencontrée de façon similaire lorsque l'or est déposé physiquement par évaporation ou par électro-dépôt[1], cependant la simplicité et la rapidité de la méthode par déplacement galvanique, ainsi que la présence de nano-particules jusqu'à la base des nano-fils rendent ce procédé plus avantageux que les deux autres.

Afin de quantifier plus précisément la quantité d'or déposée, une analyse dispersive en énergie (EDX) a été conduite sur des échantillons de nano-fils recouverts d'or, prise en coupe par microscopie électronique à balayage, voir **Figure IV-22**. L'échantillon observé correspond à des troncs de 100 µm (longueur maximale utilisée durant l'étude), de large diamètre (« + ») afin d'observer un maximum de nano-fils non recourbés, sur lesquels un dépôt d'or par déplacement galvanique utilisant une concentration de 10 mM en ions $AuCl_4^-$ (conditions « + ») a été effectué. Les cartographies élémentaires permettent d'observer une forte densité d'or au sommet des nano-fils, décroissant progressivement jusqu'à la base de ceux-ci. Cet échantillon ayant été stocké sous air, les parties non-recouvertes d'or des nano-fils se sont oxydés nativement, laissant apparaitre une augmentation du signal de l'oxygène (et du silicium) concomitante à la diminution de celui de l'or. L'intensité relative du signal de l'or présente un pic important sur le sommet des nano-fils, puis décroit fortement jusqu'à une distante de 20 µm du sommet, et diminue de façon plus progressive jusqu'à la base des nano-fils, résultat confirmé par les spectres EDX analysés pour plusieurs zones de la coupe, laissant apparaitre une diminution progressive du pic de l'or au profit de ceux de l'oxygène et du silicium. Les deux régimes observés pour l'intensité du signal de l'or sur le profil peuvent être expliqué par l'apparition d'une couche épaisse, dendritique, d'or au sommet des nano-fils, induisant un fort signal EDX, puis au fur et à mesure de l'éloignement du sommet, ce dépôt ne recouvre plus complètement la surface des nano-fils, et correspond à des nanoparticules d'or dont le diamètre moyen et la densité décroit jusqu'à la base des nano-fils, expliquant la réduction plus lente du signal de l'or sur ce segment. Un tel type de dépôt a déjà été observé dans la littérature,[5] où il a été démontré que l'or croissait en hétéro-épitaxie sur des nano-fils de silicium, car un accord de maille existe avec quatre plans cristallins d'or pour trois plans de silicium, avec une différence de paramètre de maille de seulement 0,2 %. Ainsi, des particules d'or croissent dans un premier temps sur le silicium par un mécanisme de nucléation croissance de type Volmer-Weber, puis, lorsqu'une jonction apparait entre des particules, un cristal d'or croit rapidement formant des dendrites, ainsi qu'observé sur les échantillons.

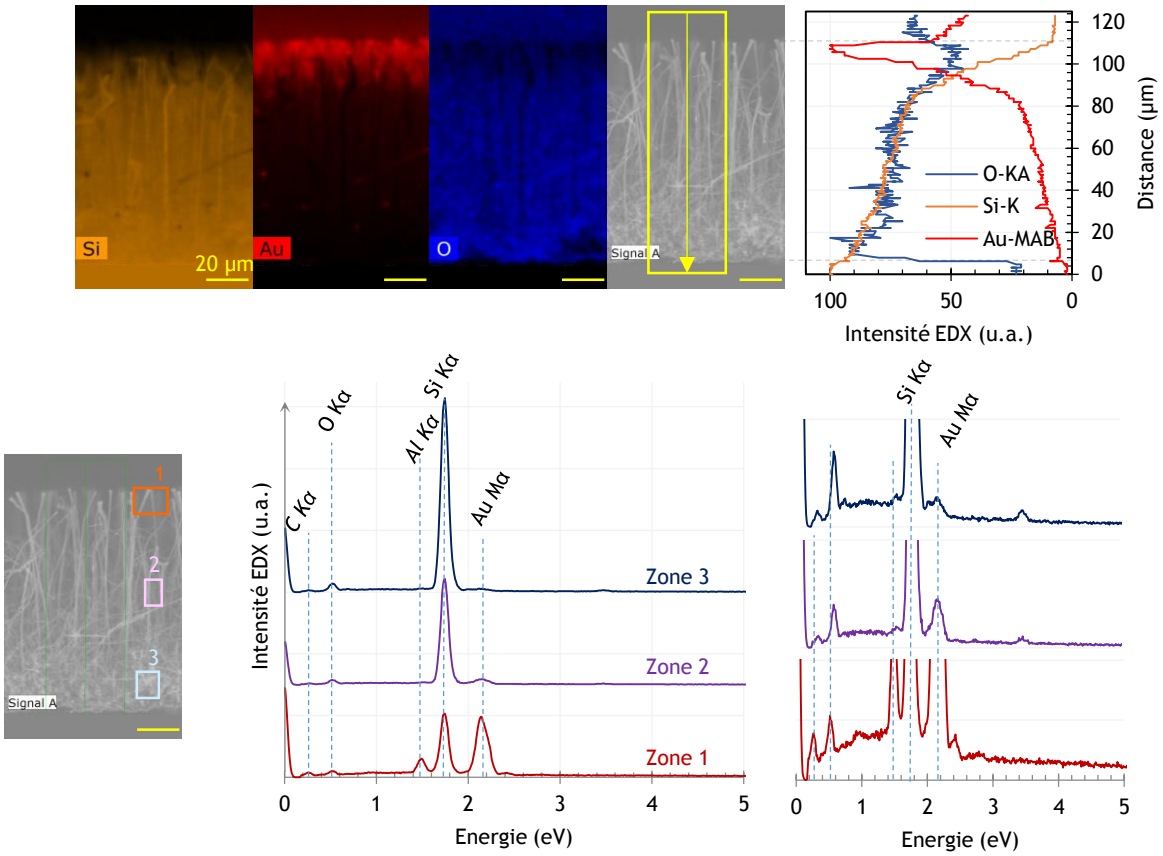


Figure IV-22 : clichés de microscopie électronique à balayage et cartographies par analyse dispersive en énergie (EDX) d'un échantillon de nanofils 10 mM de 104 µm de long recouverts d'or 10 mM, en coupe. L'intensité relative du signal EDX correspondant à l'oxygène, l'or et le silicium le long du profil, ainsi que les spectres EDX pris en trois zones différentes du profil sont indiqués. *Le pic de l'aluminium observable sur le spectre de la zone 1 provient d'une perturbation due au porte échantillon supportant les nano-fils et peut être ignoré.*

La **Figure IV-23** présente les morphologies de troncs de 50 µm de long recouverts d'or par déplacement galvanique, selon la quantité d'or utilisée pour faire croitre les troncs et pour le second dépôt d'or. Une observation immédiate est que les troncs de faibles diamètres « 0 » et « - » subissent de beaucoup plus fortes modifications morphologiques que les troncs « + ». En effet, le dépôt d'or entraine un écrasement des nanostructures, qui présentent un enchevêtrement de nano-fils tassés, recouverts d'or lorsqu'observés depuis l'aplomb de l'échantillon. Il est possible que ce tassement soit dû à l'influence des forces de tension capillaires lors du dépôt, ou plus simplement du fait du poids de l'or déposé, faisant ployer les structures. Au contraire, les nano-fils « + » restent relativement verticaux, du fait de leur meilleure tenue mécanique, et voient la formation de faisceaux (« bundles » en anglais) de nano-fils regroupés par les forces capillaires, ainsi que couramment observé pour des nano-fils soumis à une immersion dans un liquide[15]. Au sommet de ces faisceaux de nano-fils, un dépôt d'or important apparait, dont l'épaisseur diminue progressivement jusqu'à la base des nano-fils ainsi qu'observé précédemment.

Peu de différence morphologiques n'apparaissent avec la diminution de la concentration en $AuCl_4^-$ du dépôt, outre une diminution visible de la quantité d'or déposée sur les nano-fils, particulièrement observable pour l'échantillon «troncs + » / « - ».

Le dépôt observé en **Figure IV-23** a été conduit sur des troncs de 10, 20 et 50 µm de long, livrant des résultats relativement comparables, hormis la longueur des troncs, pouvant induire un repliement plus faible des nanostructures pour les faibles longueurs par exemple.

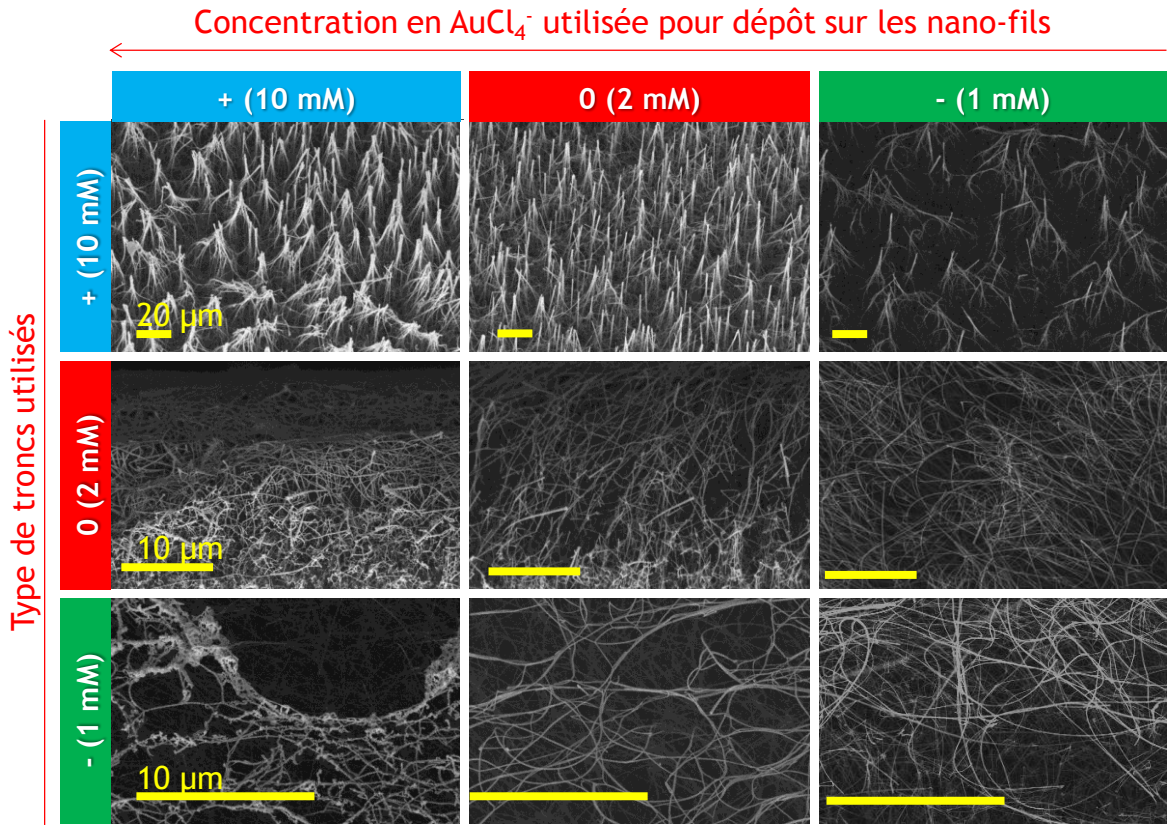


Figure IV-23 : images de microscopie électronique à balayage de troncs de 50 µm de long, après dépôt d'or par déplacement galvanique suivant 3 concentrations différentes en ions auriques.

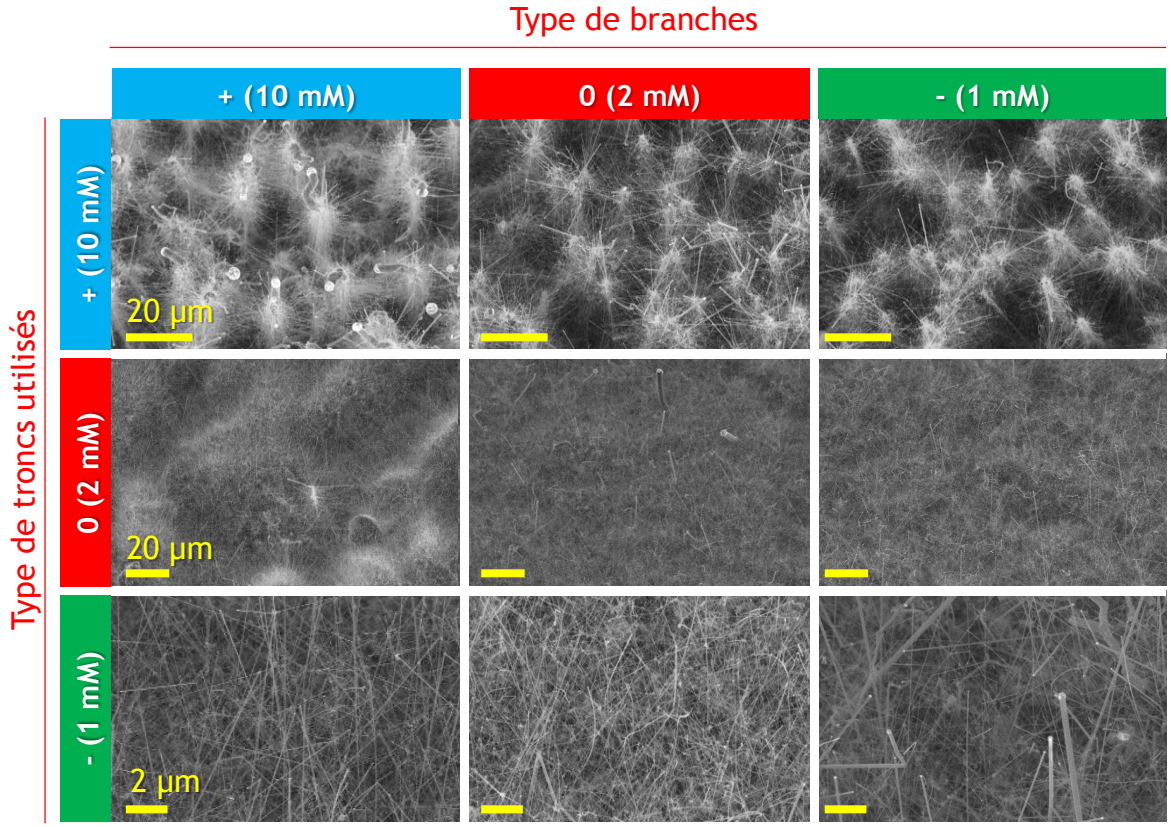


Figure IV-24 : images de microscopie électronique à balayage des nano-arbres correspondants aux troncs recouverts d'or présentés en **Figure IV-23**, après croissance CVD de branches de 20 µm de long.

IV.B. Croissance des branches : morphologie

A partir de ces échantillons, une croissance CVD de branches de 20 µm de long a été conduite, livrant les nanostructures décrites en **Figure IV-24**. Plusieurs comportements reliés à la morphologie des dépôts d'or utilisés apparaissent. Concernant les troncs de grand diamètre « + », les faisceaux perpendiculaires au substrat, fortement recouverts d'or décrits en **Figure IV-23** donnent lieu à la formation de structures hyperbranchées, pour lesquelles un « bouquet » de branches de diamètre important (>50 nm) est généré au sommet des structures. Ces nanostructures appellent facilement à la comparaison avec des arbres, puisqu'on distingue relativement aisément un « tronc » central, duquel partent un grand nombre de « branches », générant une structure en « forêt » susceptible de présenter des surfaces développées importantes. Très curieusement, pour des troncs de diamètres plus faibles, on obtient des structures largement différentes, avec un « tapis » de nano-fils ne permettant pas de distinguer de troncs sous-jacents. La caractérisation de telles structures vues depuis le dessus ne permet pas de présupposer la surface développée par cette morphologie, qui appelle à une étude plus fine, qui sera entreprise ci-après. Ces croissances ont été réalisées dans les mêmes conditions pour des troncs de 20 et 50 µm de long, livrant des morphologies similaires. L'étude suivante se concentrera en particulier sur des troncs de 50 µm de long.

IV.B.1. Morphologie des arbres à troncs « + »

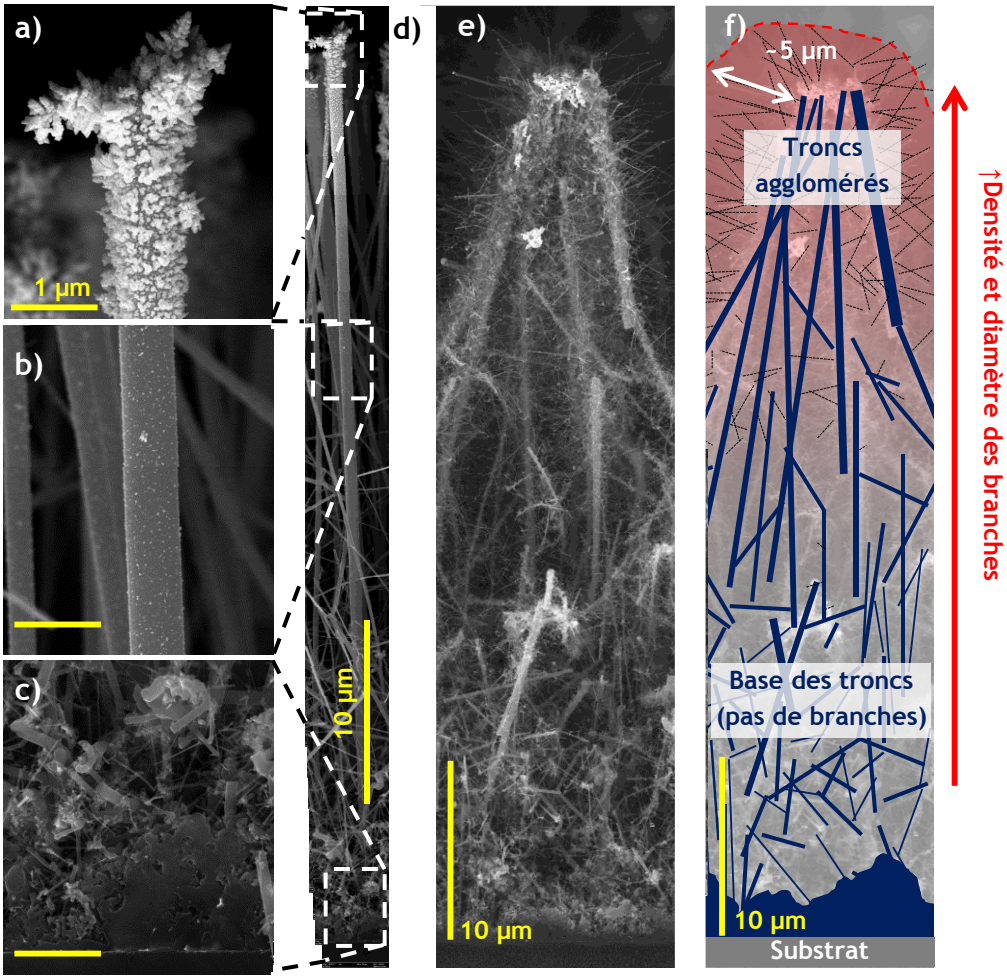


Figure IV-25 a), b), c), d) images de microscopie électronique à balayage d'un nano-fil 10 mM de 50 µm de long après dépôt d'or par déplacement galvanique 10 mM. La figure **d)** est obtenue par superposition mosaïque d'environ 20 images ; **e)** micrographie MEB mosaïque à haute résolution d'un échantillon de nano-arbres obtenu après croissance de branches de 5 µm de long sur un échantillon identique à celui présenté en **Figure IV-25 d)** (Si-NTrs 10 mM / 10 mM, troncs et branches de respectivement 50 et 5 µm de long) ; **f)** schématisation des éléments visibles sur la **Figure IV-25 e)**.

Concernant les troncs « + », des clichés mosaïques à haute résolution de microscopie électronique à balayage, en **Figure IV-25**, permettent de comprendre les phénomènes en jeu. Les **Figure IV-25 a), b), c)** et **d)** rende compte, dans un premier temps de la distribution de l'or déposé sur un tronc au cours du déplacement galvanique. On observe que, conformément à ce qui avait été précédemment observé, le sommet du nano-fil est recouvert de cristaux d'or présentant une croissance dendritique, alors qu'à une position intermédiaire entre le sommet et la base, ce dépôt n'est plus constitué que de nanoparticules d'or de quelques dizaines de nm de diamètres, et que presque aucun dépôt d'or n'est décelable à la base du nano-fil, dans la zone de « silicium poreux ». Après avoir soumis un échantillon similaire à une croissance CVD de branches de 5 µm de long, on obtient les structures décrites en **Figure IV-25 e)**, et schématisées pour plus de clarté en **Figure IV-25 f)**. Au sommet du faisceau de troncs, la quantité importante d'or déposée a entrainé une croissance rayonnante de branches de diamètres élevés, en grande densité, selon des directions apparemment aléatoires. Plus la distance avec le sommet des troncs augmente, plus les diamètres des branches décroissent, pour atteindre, à la base des troncs, une zone quasi exempte de branches. La distinction entre troncs et branche étant aisée pour ce type de croissance, on réalise des mesures des diamètres des branches selon la distance avec le sommet, permettant d'obtenir les données décrites en **Figure IV-26**. La mesure a été effectuée manuellement grâce à ImageJ sur le cliché mosaïque montré en **Figure IV-26**, avec au moins 300 branches mesurées par zones.

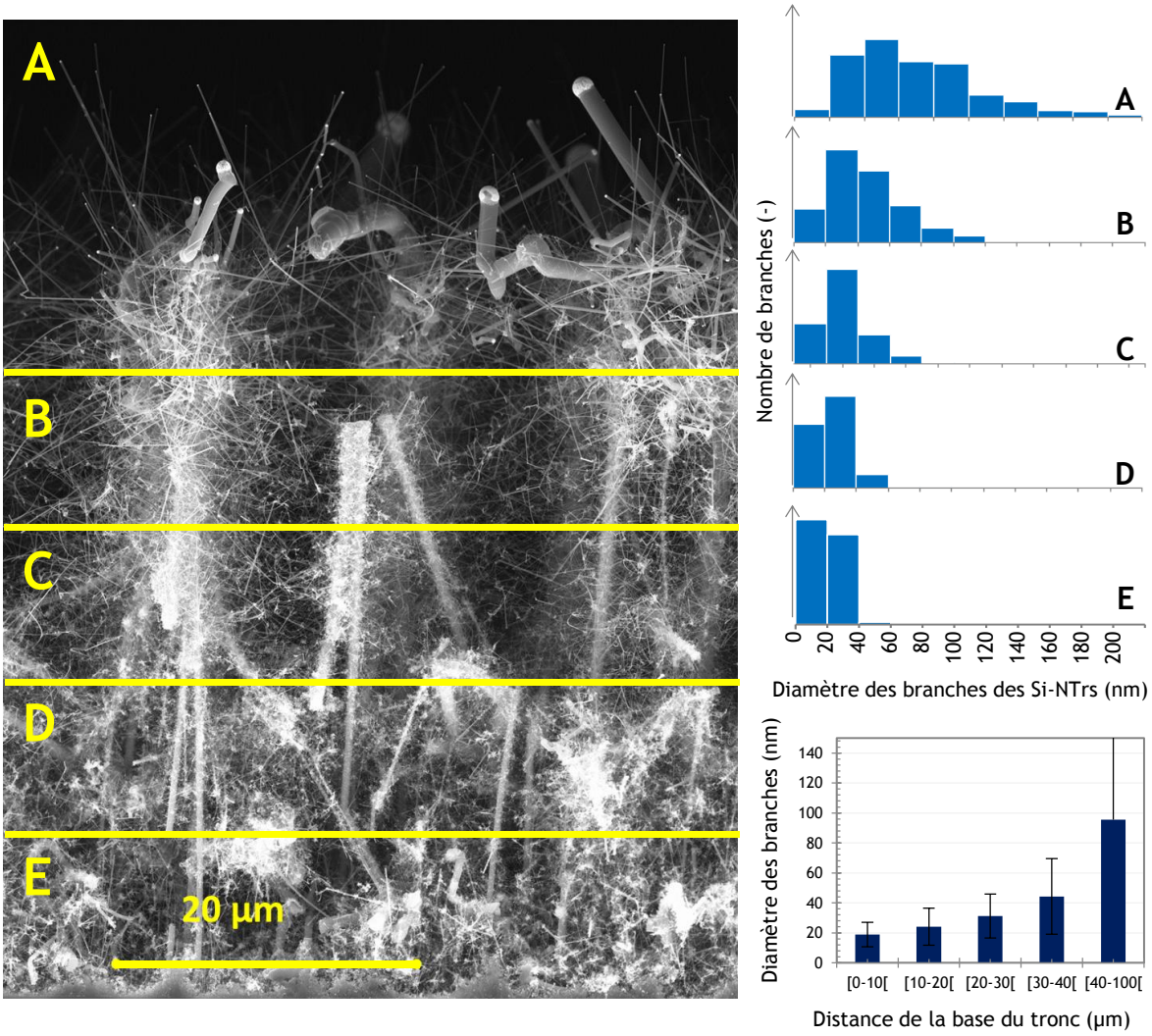


Figure IV-26 : micrographie MEB mosaïque en coupe d'un échantillon de nano-arbres 10 mM / 10 mM, de troncs et de branches longs de respectivement 50 et 21 µm. Une évaluation du diamètre des branches a été effectuée par mesure manuelle d'au moins 300 échantillons par zone sur 5 zones correspondant à des distances différentes depuis la base des troncs.

Le comportement observé est similaire à celui décrit pour la croissance des troncs sur silicium plan, à savoir qu'une quantité plus importante d'or induira la croissance de nano-fils de plus grand diamètres, avec ici des diamètres moyens allant d'environ 20 nm à la base des nano-arbres, jusqu'à quasiment 100 nm au sommet. De même, l'instabilité de la croissance des nano-fils de petit diamètre induit la quasi absence de branches rectilignes à la base des nano-arbres, celles-ci tendant à s'enchevêtrer pour former un réseau dense « broussailleux » autour du tronc, alors que les branches de plus grand diamètre de la cime des troncs croissent de façon à peu près rectiligne. La quantité d'or est suffisante pour éventuellement générer des branches de diamètres supérieurs à celui du tronc, ainsi qu'on peut l'observer sur le cliché MEB.

IV.B.2. Morphologie des arbres à troncs « 0 » et « - »

Concernant les troncs de plus faible diamètre, la morphologie diffère radicalement, ainsi qu'on peut l'observer sur la **Figure IV-27**.

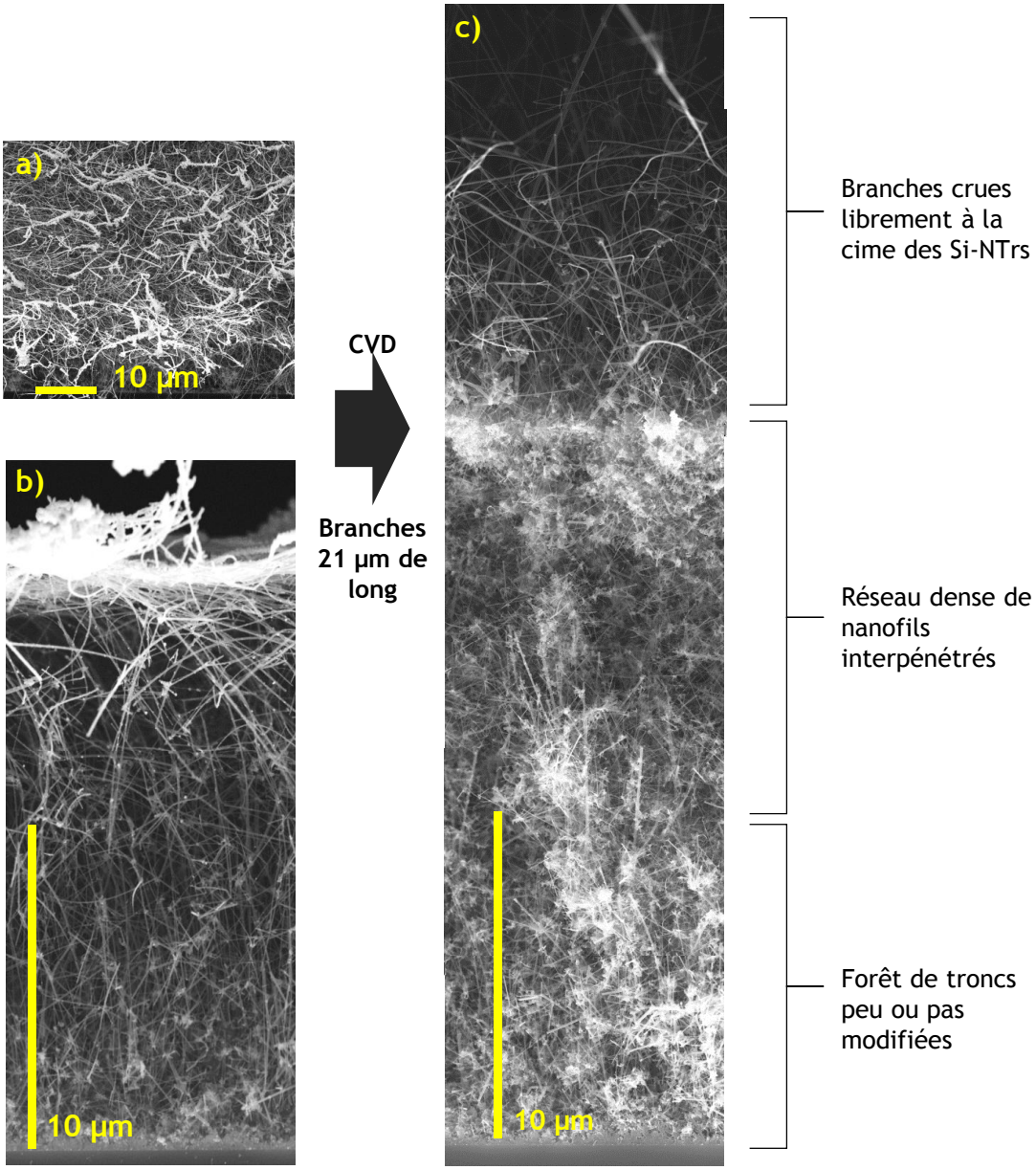


Figure IV-27 a) et **b)** clichés MEB respectivement vu du dessus à 45 ° et en coupe de troncs « 0 » de 50 µm de long recouvert d'or par déplacement galvanique en condition « + » et **c)** image mosaïque en coupe après croissance de branches de 21 µm de long.

Avant croissance, le dépôt d'or entraine l'écrasement des troncs, avec la formation d'une couche de nano-fils aplatis et denses, sur lesquels le dépôt d'or intervient, avec en dessous, des nano-fils peu ou pas modifiés, présentant uniquement quelques nanoparticules d'or, décelables sur les images en coupe au MEB. L'écrasement dû au dépôt d'or entraine une réduction de l'épaisseur de la forêt de nano-fils, passant de 50 μm à moins de 20 μm, ce qui peut potentiellement avoir un effet délétère sur l'accessibilité de la surface développée des nanostructures pour l'électrolyte. Le dépôt est cependant très important à la « cime » des nano-fils écrasés, avec une croissance dendritique d'une épaisseur conséquente (>50 nm), de la même manière que sur les nano-fils de plus grand diamètre non recourbés de l'échantillon précédent. Cet élément permet d'avancer l'hypothèse que le tassement des nanostructures intervient à la fin ou après le dépôt d'or, expliquant la morphologie du dépôt le long des nano-fils, qui, s'ils n'étaient pas écrasés, serait identique à celle des échantillons de troncs « + ».

Après croissance de branches de 21 μm de long, la morphologie des nanostructures peut difficilement être décrite sous forme de « nano-arbres ». En effet, on observe en partant du substrat, une zone de nano-fils peu ou pas modifiés, correspondant à la base des troncs, sur laquelle très peu d'or a été déposé. Ensuite, une zone de nano-fils très denses enchevêtrés est observée, avec des ramifications extrêmement denses difficiles à caractériser par microscopie électronique, puis, au-dessus de cette zone, ont cru des nano-fils librement, dans des directions apparemment aléatoires, correspondant aux « branches » de ces « nano-arbres ». A priori, la couche de nano-fils écrasés recouverts d'une quantité importante d'or a entrainé la croissance d'un réseau très dense de nano-fils secondaires, irradiants dans toutes les directions, entrainant, lorsqu'ils partaient vers le substrat, la formation d'un réseau 3D interpénétré dense, et, lorsqu'ils partaient vers une direction s'éloignant du substrat, celle de nano-fils croissant librement à l'aplomb de la cime des troncs écrasés recouverts d'or. Ainsi, lorsqu'observés par-dessus par microscopie électronique, on observe uniquement ce « tapis » de nano-fils croissant par-dessus la « cime » des troncs écrasés. Alors que la surface développée par les nano-arbres à troncs « + » semble accessible et supérieure à celle des troncs seuls, il n'est pas évident d'estimer *à priori* la surface que développeront ces échantillons, et surtout si cette dernière sera accessible à l'électrolyte. L'estimation des capacités des échantillons de nano-arbres permettra d'observer l'influence de la morphologie des nano-arbres sur les propriétés électrochimiques du matériau

IV.C. Caractérisation électrochimique des nano-arbres

La présente étude nécessitant la mesure d'un grand nombre de paramètres, devant être reproduites et confirmées, un temps conséquent est nécessaire à l'évaluation des performances électrochimiques des différents nano-arbres étudiés ici. Au cours de la thèse, des nano-arbres utilisant des troncs de 20 et 50 μm, ont été réalisés et caractérisés électrochimiquement en demi-cellule, seuls les arbres optimums ayant pu être, par soucis de temps et de mobilisation des équipements, caractérisés en dispositif complet. Les caractéristiques des électrodes mesurées en demi-cellule sont relativement similaires à celles des troncs déjà abordés au paragraphe **III.B**. En général, la principale différence est bien évidemment la capacité de l'électrode, capacité entrainant une variation de la fréquence de coupure de l'électrode capacitive. Les valeurs d'ESR restent à peu près similaires quels que soient les échantillons, et les électrodes de nano-arbres restent stables sur une fenêtre électrochimique similaire à celle des troncs, entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^+. Le **Tableau IV.C-5** présente les valeurs de capacités mesurées sur les matrices d'échantillons de nano-arbres utilisant des troncs de 20 et 50 μm, selon les quantités d'or utilisées pour réaliser la croissance des troncs et des branches, dont la longueur est fixée à 21 μm.

Des tendances à peu près comparables sont observées pour les deux longueurs de troncs. Premièrement, concernant la quantité d'or utilisée pour réaliser la croissance des branches, il semble évident que plus la quantité d'or utilisée est importante, plus la capacité observée est grande, et ce, quel que soit le type de tronc utilisé. On constate donc qu'il n'existe pas, pour les échantillons observés, de quantité intermédiaire d'or permettant de maximiser la surface, ce qui correspond à un résultat assez différent de celui obtenu pour la croissance de nano-fils sur substrat plan, où les variations concomitantes des densités et des diamètres des nano-fils avec la quantité d'or déposé rendaient l'étude non-triviale.

Longueurs de troncs : 20 µm		Type de branches		
Type de troncs	Troncs seuls	« + »	« 0 »	« - »
« + »	220	**500**	425	300
« 0 »	260	**635**	440	385
« - »	200	300	325	300
Longueurs de troncs : 50 µm		**Type de branches**		
Type de troncs	**Troncs seuls**	**« + »**	**« 0 »**	**« - »**
« + »	320	**1290**	835	780
« 0 »	280	**1270**	805	680
« - »	180	980	540	505

Tableau IV.C-5 : valeurs de capacité mesurées pour des nano-arbres avec des troncs de 20 et 50 µm de long, et des branches 21 µm de long, et capacités des troncs correspondant. La mesure est effectuée par CV à 1 $V.s^{-1}$ entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^{+} après 100 cycles de CV dans les même conditions. Les valeurs sont données avec une erreur typique de 10 à 15 %.

Lorsqu'on considère le type de troncs utilisé, l'évolution de la capacité n'est pas aussi simple. Les troncs de très faible diamètre « - » présentent des capacités inférieures pour tous les types d'arbres, mais les capacités obtenues pour les arbres utilisant des troncs « + » et « 0 » présentent des valeurs intéressantes. En effet, quelle que soit la quantité d'or utilisée pour réaliser les branches, la capacité des nano-arbres à troncs « 0 » sont assez proches, voire supérieures à celle obtenues pour les nano-arbres à troncs « + », par exemple pour le cas des arbres « + » / « + » et « 0 » / « + » à troncs de 20 µm de long, où des capacités respectives de 500 et 635 $\mu F.cm^{-2}$ sont mesurées. Ces valeurs sont assez surprenantes, lorsque mises en perspective avec les morphologies fortement différentes observées par microscopies, et décrites en **Figure IV-28** (relativement comparables à celles obtenues précédemment pour les troncs de 50 µm). Ainsi, il semble que le « tapis » dense de nano-fils poussant à la cime de la forêt de troncs écrasés présente une surface spécifique accessible à l'électrolyte supérieure à celle des nano-arbres bien définis obtenus sur troncs « + ».

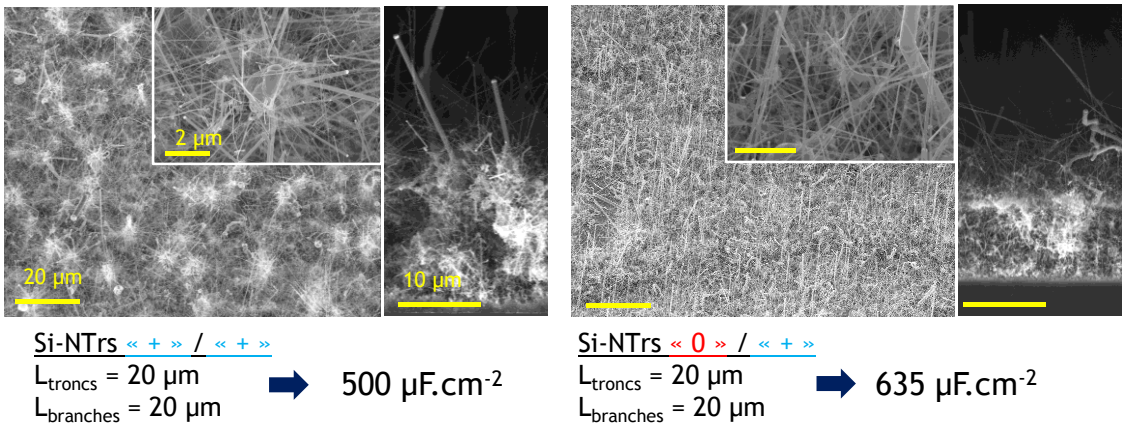


Figure IV-28 : morphologies vue par MEB correspondant au types d'arbres à troncs de 20 µm présentant les capacités les plus importantes. Les barres d'échelles sont identiques pour les clichés en vis-à-vis.

Pour des longueurs de troncs plus importantes, les capacités mesurées sont à peu près similaires quelle que soit la quantité d'or utilisée pour réaliser les branches, avec des valeurs respectives de 1290 et 1270 $\mu F.cm^{-2}$ pour les nanoarbres « + / + » et « 0 / + » ce qui correspond à des gains de plus de 400 % par rapport à la capacité des troncs seuls, et à plus de 300 fois la capacité du silicium plan, ainsi qu'observable sur les voltampérométries cycliques en **Figure IV-29**. Remarquons cependant qu'à plus forte densité de courant, la CV des nano-arbres « 0 / + » est légèrement moins capacitive que celles des nano-arbres « + / + », ce qui pourrait indiquer un moins bon comportement à haute fréquence des nanostructures « 0 / + ». Cette observation s'expliquerait par la tortuosité plus importante de ces

nanostructures, réduisant l'accès de la surface développée aux ions de l'électrolyte à haute vitesse de balayage contrairement à la « porosité » beaucoup plus ouverte des nano-arbres « + / + ».

Afin de comparer ces résultats à ceux déjà obtenus pour des nano-arbres de silicium, on a réalisé une croissance de nanostructures dans des conditions identiques à celles utilisées lors des études préliminaires sur des nano-arbres non optimisés[11]. De façon résumée, ces nano-arbres ont été générés via des conditions exactement semblables à celles utilisées pour obtenir les nano-arbres à troncs de 50 µm et branches de 20 µm précédemment décrit, à la différence que, dans ce cas, l'or a été déposé par évaporation de films minces de 4 et 1 nm d'épaisseur respectivement pour assurer la croissance des troncs et des branches. Les réponses en CV de ces nanostructures sont décrites en pointillés noirs sur la **Figure IV-29**.

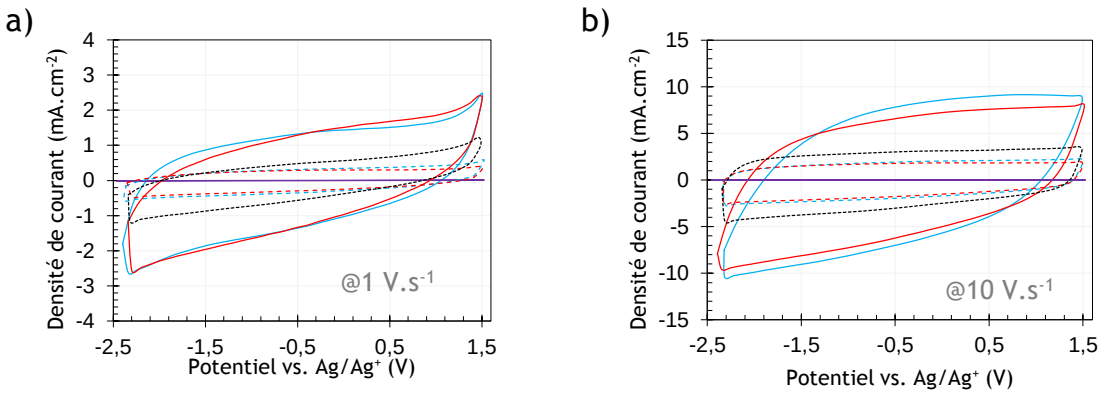


Figure IV-29 CV correspondant aux nano-arbres « + / + » (en bleu) et « 0 / + » (en rouge) avec des troncs et branches respectivement longs de 50 et 20 µm, à des vitesses de balayage de 1 et 10 $V.s^{-1}$. Les troncs correspondants sont inscrits en pointillés de la couleur correspondante, la réponse du silicium plan en violet, et les nano-arbres non-optimisés obtenus par une méthode identique à celle utilisée par F. Thissandier, en pointillés noirs.

On perçoit ainsi la nette augmentation de capacité permise par l'optimisation des nanostructures, qui a permis d'accroitre la capacité des Si-NTrs d'un facteur 3 par rapport aux nano-arbres non optimisés présentant les capacités maximales dans nos précédents travaux ! Les paramètres de dépôt d'or ayant été optimisés pour la croissance des troncs et des branches, et l'influence de la longueur des troncs ayant été étudiée, il reste cependant à observer l'effet de la longueur des branches des nanostructures sur les propriétés électrochimiques des Si-NTrs, effet qui sera étudié dans la partie suivante.

V. Optimisation de la longueur des branches

Après avoir observé que les nano-arbres « + / + » et « 0 / + » à troncs de 50 µm présentaient les capacités les plus importantes, on va explorer l'effet de la longueur des branches sur la capacité des nano-arbres. Partant de troncs « + » et « 0 » sur lesquels un dépôt « + » d'or a été conduit par déplacement galvanique, on réalise la croissance de branches pour des durées de croissance CVD de 2,5 ; 5 ; 10 ; 20 et 30 minutes. L'évaluation de la longueur effective des branche étant relativement ardue lorsqu'elles croissent sur des géométries complexes, des échantillons de silicium plan sur lesquels un dépôt en conditions « + » a été réalisé ont été ajouté aux échantillons de troncs recouverts d'or précités, afin d'observer la longueur des nano-fils obtenus, fixant la longueur maximale que pourront atteindre les branches dans ces conditions.

V.A. Caractérisations morphologiques

La **Figure V-30** détaille en coupe les morphologies des nano-arbres « +/ + » obtenus à la suite de ces croissances, comparées aux troncs recouverts d'or. On observe, à partir des échantillons de nano-fils correspondant, des longueurs de croissances obtenues de 5, 12, 21, 49 et 72 µm ± 1 µm respectivement pour les croissances de 2,5 ; 5 ; 10 ; 20 et 30 minutes de long, avec une bonne relation de proportionnalité entre la longueur et la durée de croissance, pour une vitesse de croissance de l'ordre de 2,5 $\mu m.min^{-1}$. Les morphologies de nano-arbres obtenues sont assez remarquables. Pour des branches courtes, de 5 à 21 µm, on observe assez facilement des traits caractéristiques permettant l'appellation de « nano-arbres », avec la croissance de branches irradiant dans toutes les directions depuis un tronc ou un faisceau de troncs, dont la densité, le diamètre moyen et la longueur décroit du sommet à la base des troncs, ainsi qu'on l'a déjà remarqué dans les paragraphes précédents. Cependant, pour des branches de plus grandes longueurs, les nanostructures obtenues s'avèrent plus complexes, avec la formation d'un réseau interpénétré de nano-fils, rendant difficile la distinction entre « troncs » et « branches ». La formation de ce réseau s'explique par l'espacement moyen existant entre les troncs ou les faisceaux de troncs, de l'ordre de 20 à 50 µm. Lorsque des branches de longueur supérieure à cet espacement viennent à croitre dans l'intervalle entre deux troncs, parallèlement au substrat, elles peuvent opérer une jonction avec un tronc adjacent, démarrant au contact de celui-ci une croissance « en bouquet », multipliant les ramifications et la densité du réseau 3D de silicium ainsi crée. Par conséquent, la jonction des branches, très nombreuses, croissant selon des directions à peu près parallèles au substrat crée ce réseau très dense « broussailleux » de nano-fils de silicium fortement dopés, qui pourra potentiellement posséder une surface développée intéressante accessible à l'électrolyte en supercondensateur. Concernant les branches croissant selon des direction s'éloignant suffisamment du substrat, on observe une croissance de nano-fils « à la cime » du réseau 3D, tout à fait comparable à ce qui avait été observé pour les nano-arbres « 0 / + » au paragraphe précédent, formant une couche de nano-fils dont l'épaisseur approche la longueur des branches, rendant l'échantillon relativement épais (plus de 120 µm pour les nano-arbres à branches de 72 µm)

Concernant les nano-arbres « 0 / + », la caractérisation s'avère plus difficile. En effet, outre l'épaisseur du « tapis » de branches croissant à la cime des troncs écrasés, qui varie avec la longueur des branches utilisées, peu de différences morphologiques majeures ne peuvent être observée par MEB. On semble distinguer, avec la longueur des branches, une densification de la couche intermédiaire de nano-fils interpénétrés crus à partir de la couche de troncs recouverts d'or écrasés. Ces observations sont difficiles, car le clivage des échantillons donne lieu à des observations très variables selon les zones étudiées au microscope, les nanostructures pouvant se briser aléatoirement très différemment.

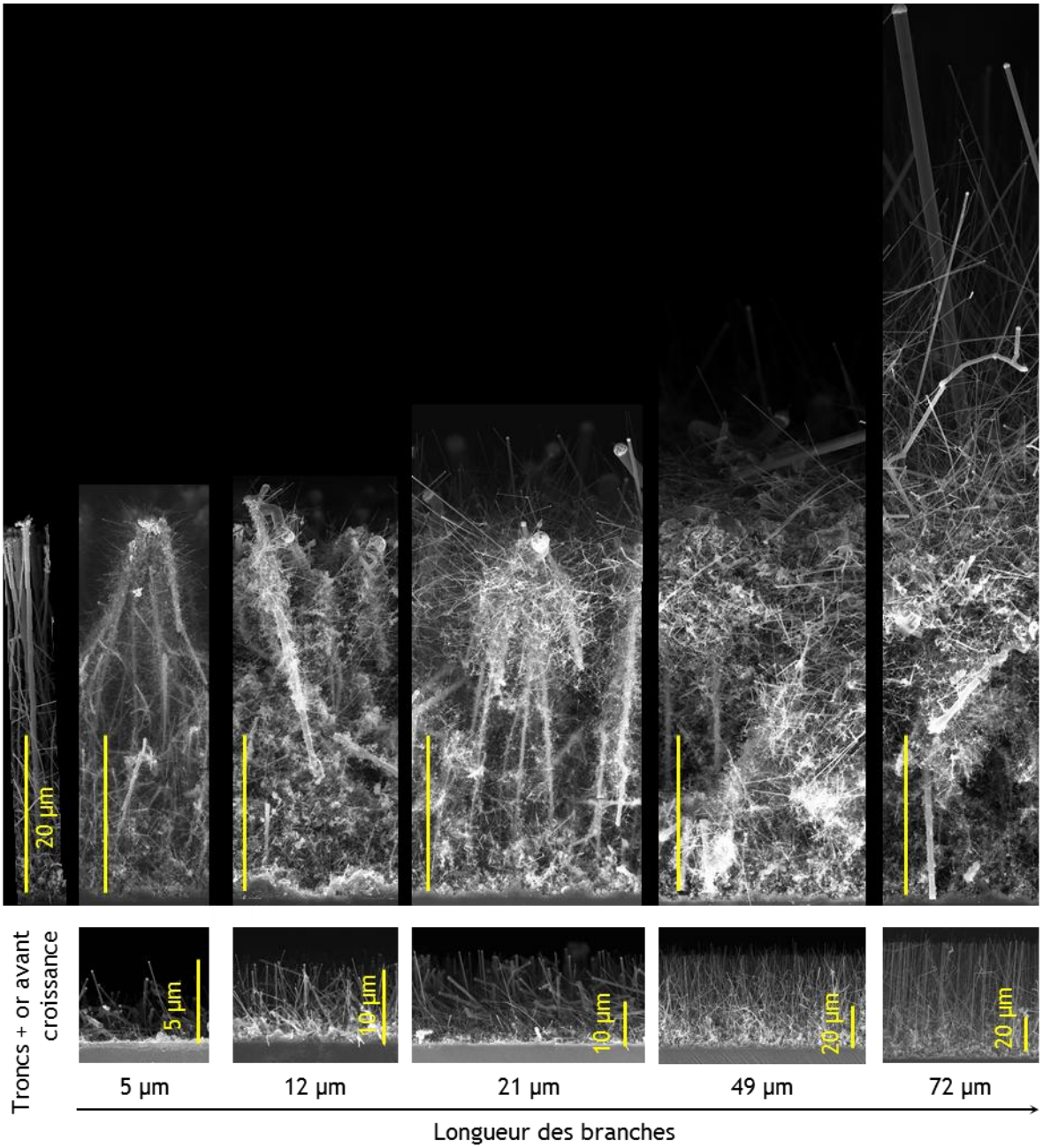


Figure V-30 : évolution de la morphologie des Si-NTrs « + / + » à troncs de 50 µm de long selon la longueur des branches. En dessous des échantillons de nano-arbres sont figuré les clichés MEB d'échantillons de silicium plan, recouvert d'or par déplacement galvanique en condition « + », ayant subi la même croissance que celle utilisée pour les « branches ».

V.B. Performances électrochimiques

Les capacités des échantillons ont été mesurées en demi-cellules, selon le même protocole que précédemment, avec au moins 3 échantillons de chaque type de nano-arbre mesuré. De la même manière que dans les paragraphes précédents, les différences les plus sensibles observées concernent les capacités des électrodes, les autres paramètres variant peu significativement avec le type d'échantillon observé. Les résultats de ces caractérisations sont affichés en **Figure V-31**.

De façon générale, la capacité augmente avec la longueur des branches utilisées, cependant plusieurs comportements apparaissent selon le type de troncs utilisés. Concernant les troncs « 0 », la capacité augmente abruptement pour des faibles longueurs de branches, avec des valeurs de près de 1 $mF.cm^{-2}$ et 1,3 $mF.cm^{-2}$ pour des branches longues respectivement de 5 et 12 µm, puis la valeur de capacité croit beaucoup plus lentement, avec au maximum 1,4 $mF.cm^{-2}$ pour des branches de 72 µm de

long. Une hypothèse expliquant cette tendance est que la majorité de l'augmentation de capacité permise par les branches provient de la zone de fils interpénétrés décrite en **Figure IV-28**. Dès l'apparition de branches, cette couche de « silicium poreux » va apporter un gain considérable de la surface spécifique, du fait de l'interpénétration et de la ramification du réseau, mais qui paradoxalement sera assez limitée. Ainsi la densification permise par l'augmentation de la longueur des branches vient à saturer assez rapidement cet espace assez contraint, stoppant l'augmentation de capacité de cette zone pour des longueurs modérées de croissance, d'environ 10 µm. Les nano-fils croissant au-dessus de cette zone n'apportent qu'une augmentation marginale de la surface spécifique, et peuvent expliquer quant à eux la légère augmentation de la capacité pour les longueurs de branches de 12 à 72 µm.

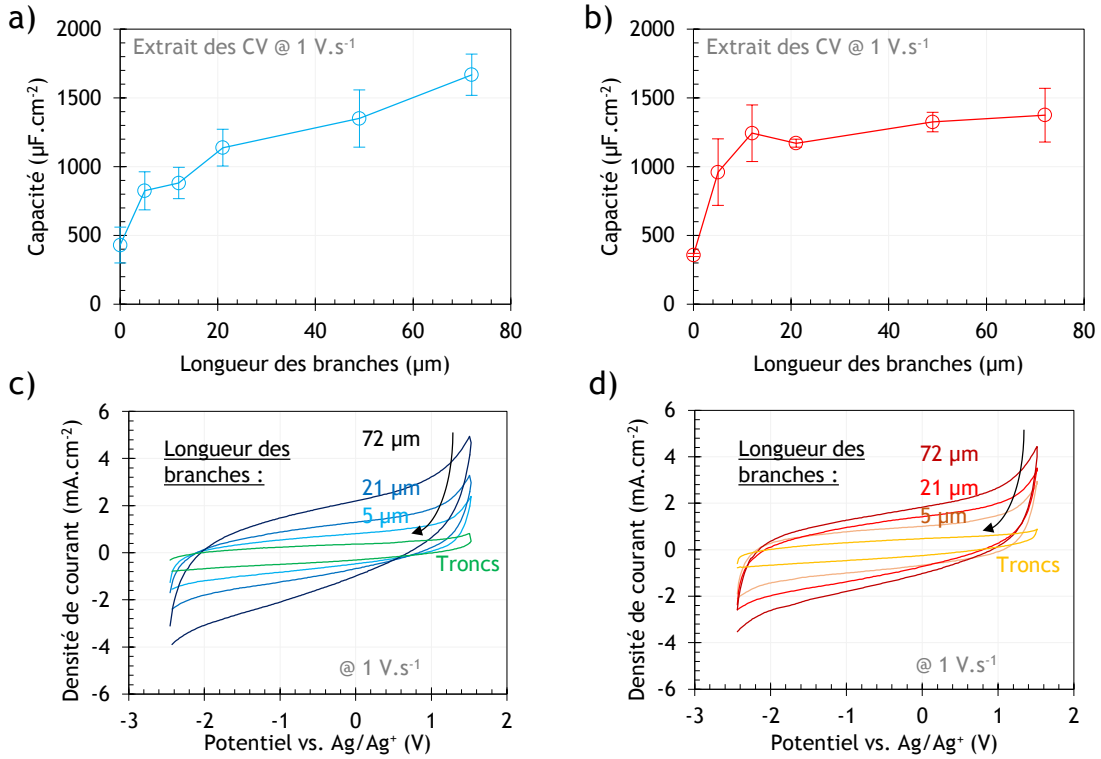


Figure V-31 : évolution de la capacité d'échantillons de nano-arbres à troncs de 50 µm de long, selon la longueur des branches, pour des nano-arbres « + » / « + » **(a)** et « 0 » / « + » **(b)**. Les valeurs de capacités ont été mesurées sur au moins 3 échantillons différents, en demi-cellule, par CV à 1 $V.s^{-1}$ entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^+ ; **c)**, et **d)** : évolution des réponses en CV à 1 $V.s^{-1}$, selon la longueur des branches utilisée, respectivement pour des nano-arbres « + » / « + » et « 0 » / « + ».

Concernant les troncs « + », l'augmentation est moins abrupte, mais se poursuit de façon continue jusqu'à la longueur maximale des branches, permettant d'obtenir une valeur de près de 1,7 $mF.cm^{-2}$. L'écartement beaucoup plus important présent entre les troncs, et l'absence d'une couche de nano-fils écrasés dense contraignant la croissance des branches permet d'expliquer cette croissance plus lente (les branches sont moins ramifiées/interpénétrées) mais se poursuivant jusqu'à des longueurs pourtant supérieures à celles des troncs. On perçoit cependant un léger fléchissement de cette augmentation autour de 15 à 20 µm, qui pourrait correspondre à la jonction des branches entre des troncs adjacents, réduisant l'augmentation ultérieure de la surface développée.

On peut finalement relier ces deux types de comportement à ceux déjà observés pour la capacité en fonction de la longueur des troncs, pour différentes quantités d'or. Dans ce cas comme dans celui de ce paragraphe, des nanostructures plus denses peuvent être bénéfiques à de faibles longueurs mais voir rapidement saturer leur surface spécifique avec l'augmentation de la longueur des structures.

A partir de cette étude d'optimisation des nanostructures de silicium par synthèse montante, on réalise des échantillons optimisés qui seront caractérisés dans la partie suivante.

VI. Caractérisation complète de nano-arbres optimisés

A partir de l'étude précédente, on réalise la synthèse de nanostructures optimales, permettant d'attendre les valeurs maximisées de capacité. Pour ce faire, on choisit donc des troncs de 100 µm de long, réalisés via un déplacement galvanique d'une solution d'ions auriques « + », sur lesquels un dépôt d'or « + » est réalisé, afin de générer des branches de 72 µm de long. Ces échantillons ont été caractérisés précisément tant par microscopie que par électrochimie, et des dispositifs « sandwich » ont été caractérisés de façon reproductibles, afin d'évaluer les performances de ces nanostructures optimisées en supercondensateur.

VI.A. Caractérisations morphologiques

La **Figure VI-32** présente les clichés de microscopie électronique à balayage des troncs, troncs recouverts d'or et arbres obtenus par cette méthode de synthèse. Les troncs présentent une densité régulière de nano-fils d'environ 10^7 cm^{-2} ± 7.10^6 cm^{-2}, d'un diamètre moyen de 153 nm ± 68 nm. Le dépôt d'or intervient de façon similaire à celui déjà observé sur des troncs « + », avec la formation de faisceaux de troncs aux sommets dequels un dépôt dendritique important d'or intervient, dont l'épaisseur décroit rapidement avec la distance depuis le sommet des troncs. Les structures finales présentent une très grande densité de nano-fils ramifiés, interconnectés sous forme d'un dense réseau 3D surmonté de nano-fils croissant librement. L'épaisseur totale du matériau est de l'ordre de 172 µm ± 2 µm, en accord avec la longueur des troncs de 100 µm et celle des branches de 72 µm.

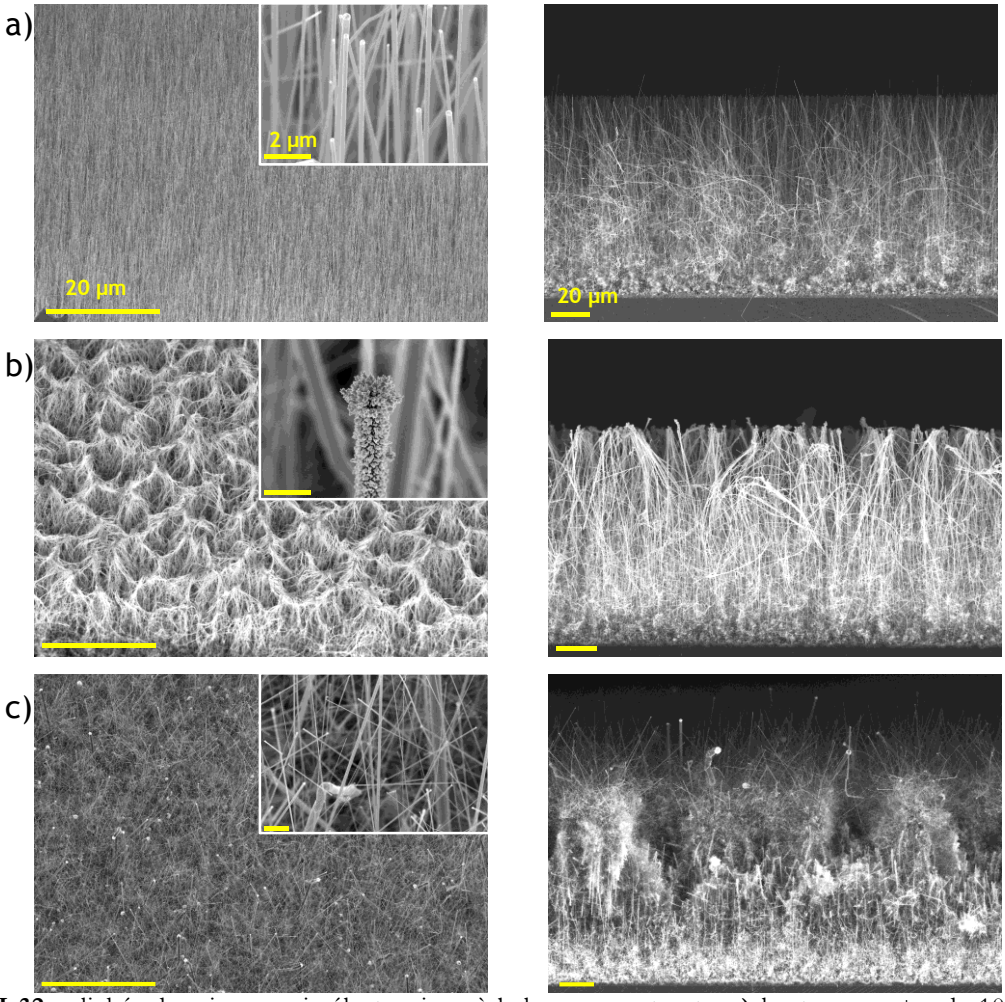


Figure VI-32 : clichés de microscopie électronique à balayage montrant : **a)** les troncs « + » de 100 µm de long ; **b)** ces même troncs recouverts d'or et **c)** les nano-arbres correspondants, avec des branches « + » de 72 µm de long.

VI.B. Caractérisations électrochimiques en demi-cellules

On conduit sur les électrodes de nano-arbres optimisés et leurs troncs correspondants la série de tests électrochimiques utilisée dans les paragraphes précédents. Les **Figure VI-33** et **Figure VI-34** présentent de façon résumée les résultats obtenus. Les résultats de CV à 1 V.s^{-1} donnent des valeurs de capacités surfaciques de 2 mF.cm^{-2}, près de cinq fois supérieures à celles des troncs seuls, et 500 fois celles du silicium plan, ainsi qu'on l'observe sur la **Figure VI-33 a)**. La réponse est relativement proche de celle d'un condensateur idéal, avec toutefois un caractère assez résistif, rendant les réponses à plus fortes vitesse de balayage assez étirées, avec une diminution importante du caractère capacitif de la réponse au profit d'une allure plus résistive. Pour les faibles vitesses de balayage, à l'instar des observations précédentes, des courants importants apparaissent en bordure de fenêtre électrochimique, traduisant l'existence de phénomènes électrochimiques tels que des réactions de surface avec les défauts du silicium, l'oxyde natif, ou encore les impuretés du liquide ionique. Les 100 premiers cycles de prétraitement des nanostructures suivent une réponse analogue à celle déjà observée pour les nano-fils, toutefois une intensité relative moins importante lorsque comparés à celle des nano-fils. Il est possible que la grande épaisseur des nanostructures rende l'oxydation de l'ensemble des nano-arbres plus lente qu'avec des nano-fils simples, induisant une intensité relative plus modérée, mais s'étalant sur un plus large nombre de cycles de CV. Enfin, la **Figure VI-33 d)** détaille l'évolution de la capacité des nano-arbres avec la vitesse de balayage, démontrant la large augmentation de la capacité apportée par l'ajout des branches comparés aux troncs seuls, quelle que soit la vitesse de balayage utilisée, avec respectivement 3 ; 2 et 0,95 mF.cm^{-2} à 0, ; 1 et 10 V.s^{-1} comparé à 0,9 ; 0,44 et 0,29 mF.cm^{-2} pour les troncs seuls.

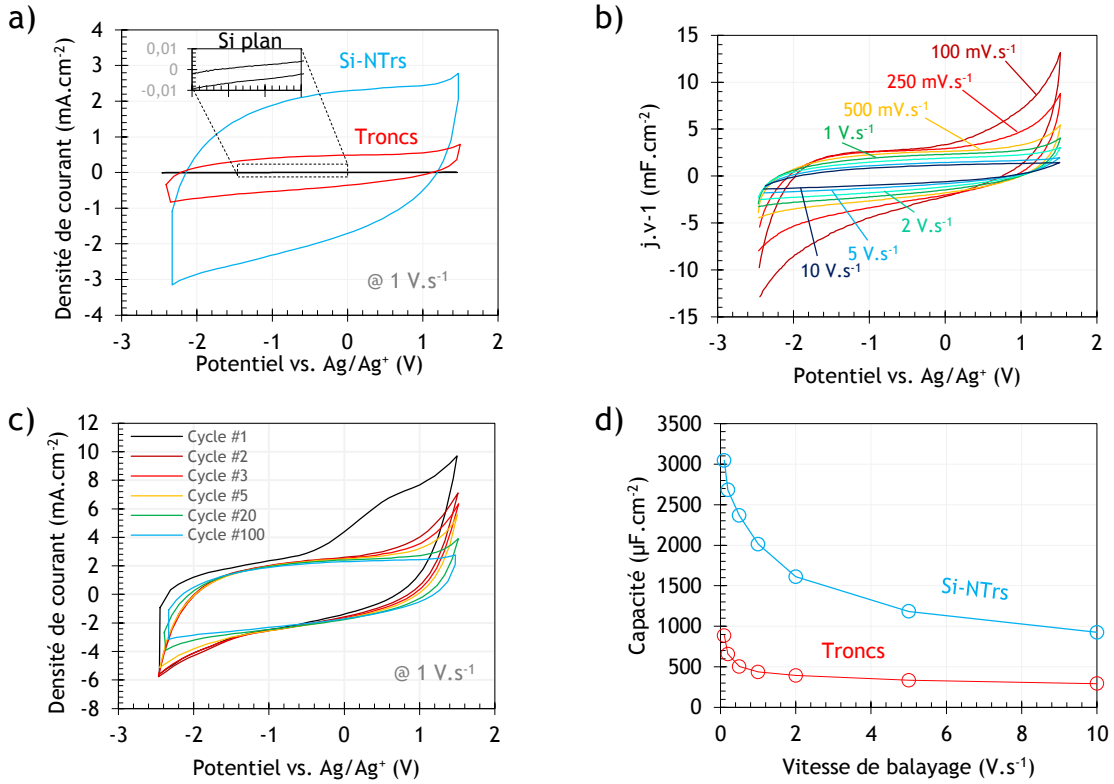


Figure VI-33 Caractérisations électrochimiques en demi-cellules d'un échantillon de nano-arbres optimisés : **a)** CV à 1 V.s^{-1} comparant les nano-arbres aux troncs correspondants et à du silicium plan ; **b)** Evolution de la réponse en CV à différentes vitesses de balayage, normalisée par cette dernière ; **c)** 100 premiers cycles de CV à 1 V.s^{-1} entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^{+} ; **d)** Evolution de la capacité selon la vitesse de balayage pour les nano-arbres et les troncs correspondants.

Les caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique donnent des résultats à peu près comparables à ceux déterminés précédemment, ainsi que présenté en **Figure VI-34**. On note bien évidemment une très large augmentation de la partie réelle de la capacité, qui de façon assez curieuse augmente continument lorsque la fréquence décroit en dessous de quelques Hz. Une fréquence de

coupure de 3 Hz, correspondant à un temps caractéristique de 333 ms est mesurable, cette valeur modérée étant expliquée par l'influence de la capacité dans le calcul de ce temps caractéristique (similaire à la constante RC du dispositif), les valeurs d'ESR étant assez proches de celles mesurées pour les troncs ou d'autres échantillons de nano-fils. L'allure de la partie imaginaire de la capacité est moins triviale à analyser, avec des massifs semblant regrouper deux pics pour deux fréquences distinctes, qui pourraient être reliés à des pertes dues au transport des ions jusqu'à la surface des électrodes, à travers l'épaisseur du matériau nanostructuré. La réponse reste cependant caractéristique d'une électrode de supercondensateur, avec un angle de phase proche de -90° à basse fréquence, et un diagramme de Nyquist s'approchant de l'axe des imaginaires purs.

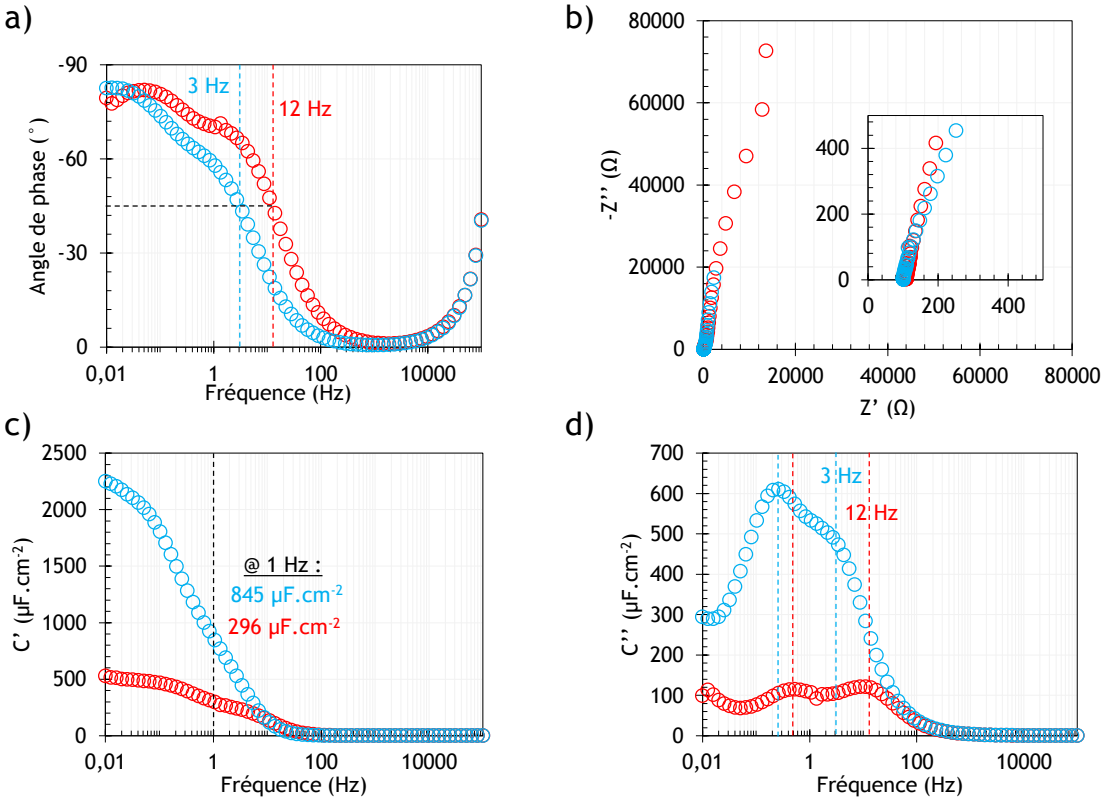


Figure VI-34 : spectroscopie d'impédance électrochimique en demi-cellule d'échantillons de nano-arbres optimisés (cercles bleus) et des troncs correspondant (cercles rouges) : **a), c)** et **d)** : diagramme de Bode et **b)** diagramme de Nyquist des électrodes.

VI.C. Caractérisations en dispositif

Plusieurs dispositifs symétriques utilisant ces électrodes de nano-arbres optimisés ont été assemblées et caractérisés, révélant des propriétés électrochimiques inégalées dans le domaine des supercondensateurs à base de nanostructures de silicium par synthèse montante. Les paragraphes suivants décriront en détail les performances de ces dispositifs supercondensateurs.

VI.C.1. Voltampérométrie cyclique et cyclage galvanostatique

Les résultats avant vieillissement du dispositif, concernant la voltampérométrie cyclique et la réponse au cyclage galvanostatique sont décrits en **Figure VI-38**. Le prétraitement des supercondensateurs par 100 cycles de CV à 1 V.s^{-1} entre 0 et 4 V livre des résultats comparables à ceux des structures précédemment étudiées, avec la diminution progressive du pic supposé provenir de l'oxydation du silicium, permettant d'obtenir une réponse capacitive idéale. Les capacités atteintes sont de l'ordre de 500 µF.cm^{-2} pour des vitesses de balayage comprises entre 200 mV.s^{-1} et 20 V.s^{-1}, avec une diminution progressive à plus forte vitesse de balayage, rendant les réponses à 50 et 100 V.s^{-1} très étirées, du fait de l'augmentation du temps de réponse RC du supercondensateur avec la capacité. Les CV restent proches de l'idéalité à plus faible vitesse de balayage, avec cependant l'apparition de pics en bordure de fenêtre

électrochimique en dessous de 200 mV.s^{-1}. La charge/décharge galvanostatique suit un comportement quasi-idéal triangulaire pour des densités de courant modérées (0,5 – 5 mA.cm^{-2}) mais l'effet de la chute ohmique causée par l'ESR est patent à plus grande densités de courant, et des irrégularités apparaissent en bordure de fenêtre électrochimique à faible densité de courant, de façon analogue au comportement déterminé en CV. Comparé aux valeurs de capacités mesurées sur électrode en demi-cellule, une valeur de 500 µF.cm^{-2} représente une diminution d'un facteur 4, beaucoup plus élevée que le facteur 2 théorique. Cette diminution importante, dans un premier temps attribuée à l'écrasement des nanostructures lorsque le dispositif est assemblé, peut aussi provenir d'une asymétrie dans le comportement de chaque électrode du dispositif, l'une et l'autre fonctionnant respectivement en oxydation et en réduction, ce qui peut entrainer une différence dans la structure de l'oxyde de surface entre les deux électrodes. Outre cette différence d'état de surface, les capacités de double couche apportées par les ions EMI^{+} et TFSI^{-} peuvent aussi différer, disymétrisant les deux électrodes. Une étude en dispositif à l'aide d'une électrode de référence interne peut permettre d'étudier ce phénomène et sera abordée dans le Chapitre V.

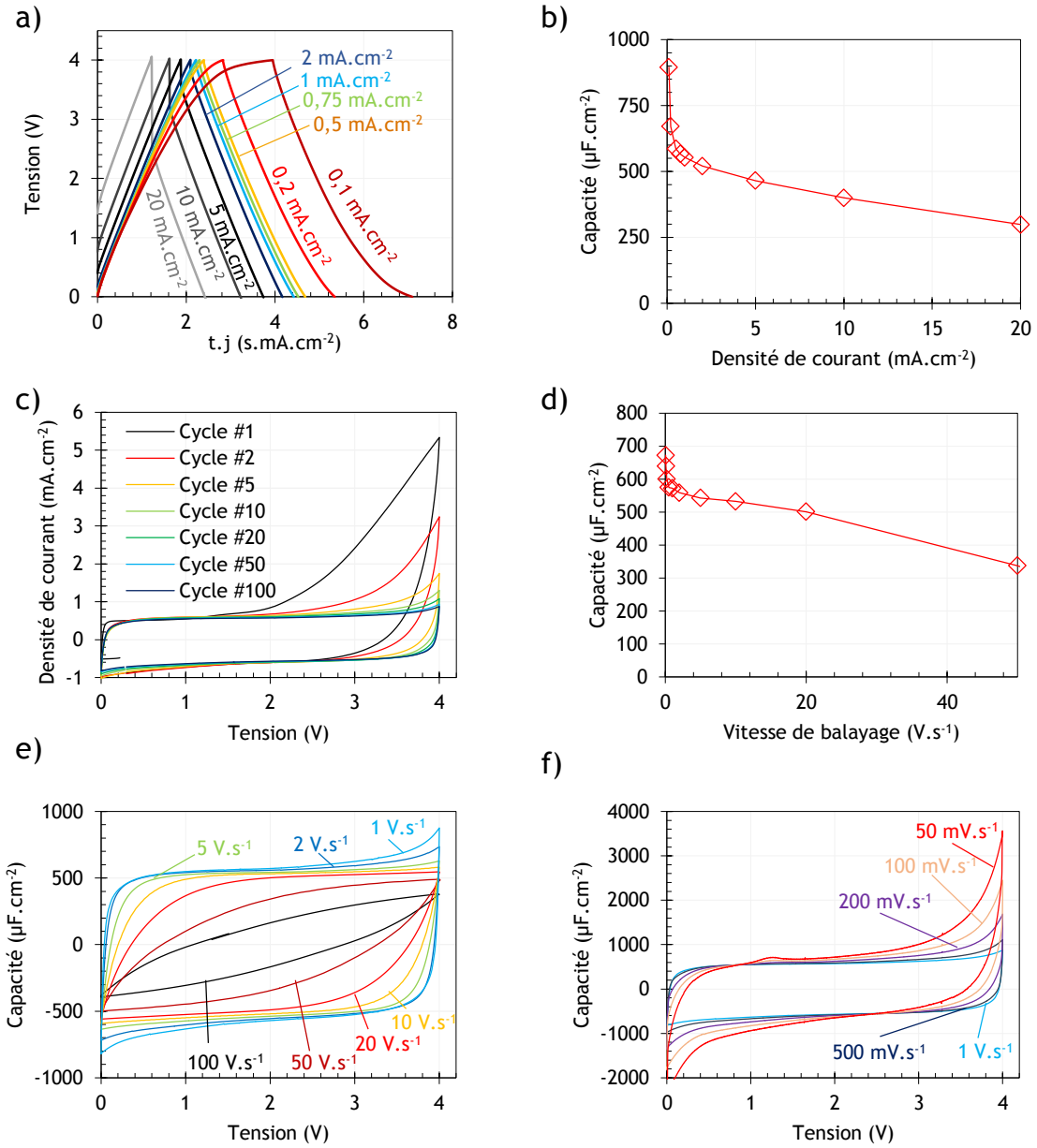


Figure VI-35 : caractérisations électrochimiques par voltampérométrie cyclique et cyclage galvanostatique limité en potentiel, pour un échantillon de nano-arbres optimisés, avant cyclage ; **a)** 100 premiers cycles de CV du dispositif à 1 V.s^{-1} entre 0 et 4 V ; **b)** évolution de la capacité dérivée des courbes de CV normalisées par rapport à la vitesse de balayage, présentées en **c)** et **d)** ; **e)** cycles de charge/décharge galvanostatiques entre 0 et 4 V normalisés par la densité de courant ; **f)** évolution de la capacité correspondante ;

Comparée aux résultats des nano-fils, la zone dans laquelle le comportement du supercondensateur est idéal semble plus réduite, avec d'un côté l'effet d'une ESR / constante RC à haute vitesse de balayage/densité de courant, et les pics redox déjà observés à plus faible vitesse de balayage/densité de courant. Ainsi, l'augmentation de la capacité des dispositifs diminue paradoxalement la gamme de densité de puissance dans laquelle il est possible de récupérer l'énergie du dispositif avec une bonne efficacité énergétique. Ces valeurs de capacité très importantes restent cependant très intéressantes car elles permettent d'atteindre de grandes valeurs de densité d'énergie.

VI.C.2. Etude de l'autodécharge

On étudie l'autodécharge des dispositifs en chargeant les supercondensateurs sous une tension constante durant des périodes variables de temps, puis en observant le potentiel en circuit ouvert du système. La **Figure VI-36 a)** présente les courants de charge obtenus durant des charges de 1, 10 et 30 minutes sous un potentiel de 4 V. En théorie, si la charge « complète » du condensateur est atteinte, le courant de charge doit se stabiliser autour d'une valeur fixe, correspondant au courant de fuite du dispositif. On observe ici des courants de charge suivant des tendances relativement similaires, décroissant rapidement pour atteindre quelques $\mu A.cm^{-2}$ après 30 minutes de charge. L'étude de l'autodécharge des supercondensateurs à fait apparaitre qu'une charge longue pouvait être fortement bénéfique à l'autodécharge, car cette dernière intervient en grande partie du fait d'une redistribution des charges stockées au sein de l'interface électrode/électrolyte.[16][17] Cet effet est clairement mis en évidence par la **Figure VI-36 b)**, où l'on observe une autodécharge beaucoup plus rapide après une charge d'une minute comparée à celle observée après 30 minutes de charge. L'autodécharge des dispositifs reste cependant très rapide, avec plus de 40 % du potentiel initial perdu après seulement une heure en circuit ouvert, malgré 30 minutes de charge, ce qui est très inférieur aux résultats classiques de la littérature des supercondensateurs, pour lesquels une telle diminution du potentiel de la cellule intervient sur des périodes en général supérieures à 24 h. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- Le dispositif « sandwich » utilisé ne permet pas de minimiser les courants de fuite, et peut expliquer la rapide diminution du potentiel (séparateur non optimum, impuretés dans la cellule).
- La capacité des électrodes, certes importante pour des dispositifs basés sur du silicium nanostructuré, reste assez faible comparée à celle du carbone. Ainsi, un courant de fuite, même extrêmement modéré, peut rapidement drainer une bonne partie de l'énergie stockée dans le supercondensateur, induisant donc une autodécharge rapide.
- Bien qu'aucune détérioration mécanique des nanostructures ne semble apparaitre sur les clichés MEB pris après caractérisation électrochimique, il est possible que des nano-fils puissent se détacher du substrat, voire court-circuiter les deux électrodes, induisant un important courant de fuite, qui expliquerait l'autodécharge rapide.

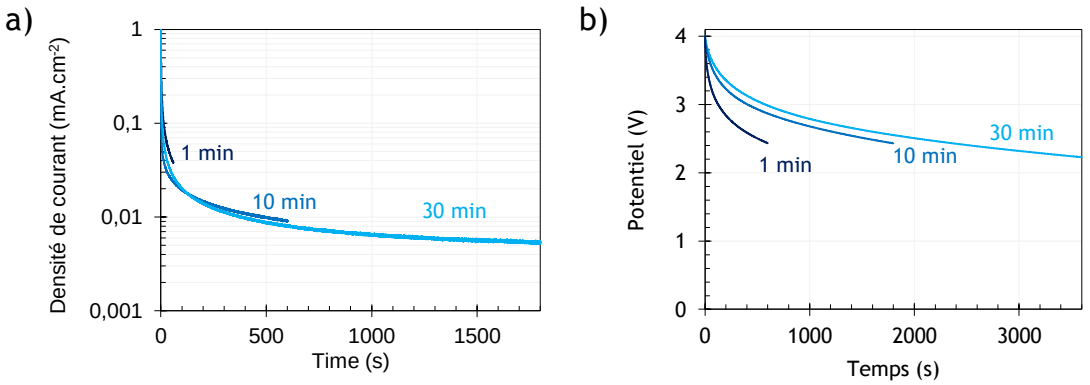


Figure VI-36 a) Courant de charge à un potentiel constant de 4 V et **b)** évolution du potentiel en circuit ouvert, selon le temps de charge utilisé.

Ces études préliminaires ne permettent pas de trancher sur l'origine de ces courants de fuite, qui devront nécessairement être améliorés afin d'envisager une utilisation des dispositifs utilisant des nano-arbres de silicium dans des applications pratiques.

VI.C.3. Etude de la cyclabilité du dispositif

On réalise le vieillissement des dispositifs en conditions de charge/décharge galvanostatique entre 0 et 4 V à une densité de courant de ± 5 mA.cm^{-2} pour un million de cycles. On choisit cette densité de courant plus importante afin d'observer un cycle charge/décharge dans une période d'environ 1 seconde, condition comparable à celle utilisée pour les nano-fils précédemment utilisés en dispositif (charge/décharge sous ± 1 mA.cm^{-2}, mais capacité au moins 5 fois plus faible). Les résultats du cyclage sont décrits en **Figure VI-37**. Une baisse de la capacité d'environ 17 % intervient au cours du cyclage, démontrant une robustesse au cyclage tout à fait comparable aux nano-fils étudiés au paragraphe **III.B.3**, l'apport de branche ne dégradant aucunement la cyclabilité des électrodes. Une excellente efficacité Coulombique de l'ordre de 99,8 % est enregistrée, démontrant la bonne stabilité du dispositif à la charge/décharge sur des temps longs. Enfin, les réponses en CV du dispositif, outre une légère baisse du courant capacitif, voient leur allure s'approcher encore plus de l'idéalité, même à la faible vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1}. Encore une fois, il est possible que le cyclage améliore l'état de surface des nanostructures en silicium, ou élimine certaines impuretés de l'électrolyte, permettant ainsi cette amélioration de la réponse capacitive.

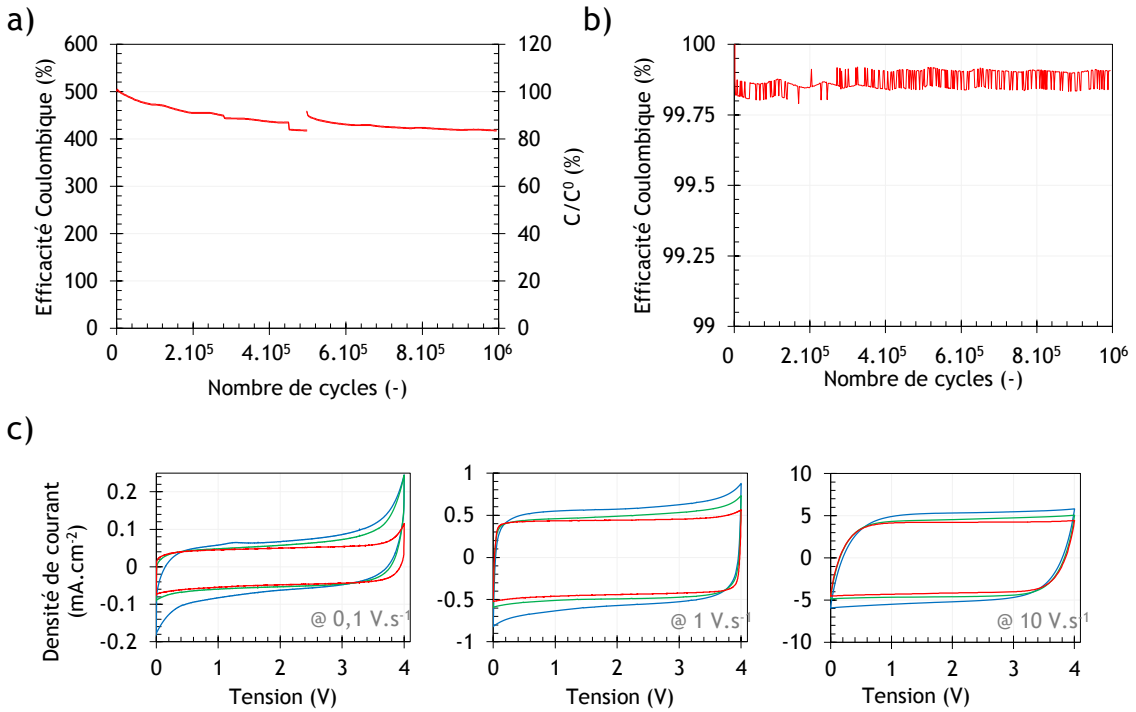


Figure VI-37 **a)** Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles de charge/décharge galvanostatiques effectués à ±5 mA.cm^{-2} (le signal observé vers 500 000 cycles correspond à un artéfact dû à la mesure) ; **b)** efficacité Coulombique correspondante ; **c)** évolution des réponses en CV à 0,1 ; 1 et 10 V.s^{-1}, avant cyclage (courbes bleues), après 500 000 cycles (courbes vertes) et après un million de cycles (courbes rouges).

La réponse en spectroscopie d'impédance électrochimique du dispositif a été mesurée avant et après vieillissement, livrant les courbes de la **Figure VI-38**. Le diagramme de Bode démontre le comportement capacitif quasi-idéal du dispositif, avec un angle de phase très proche de -90° pour des fréquences inférieures à 1 Hz, et le diagramme de Nyquist du dispositif s'avère très proche de l'axe des imaginaires purs. Peu de changements apparaissent après le cyclage du dispositif, qui voit seulement une diminution de la partie réelle de la capacité, et une augmentation légère de l'ESR, qui passe de 33 à 45 Ω.cm^2. On note cependant l'apparition d'une boucle à très haute fréquence, pouvant être due à des

phénomènes intervenant à l'interface électrode/électrolyte, qui induit une augmentation de l'ESR apparente comparée à celle mesurée pour les nano-fils précédemment étudiées (qui était de l'ordre de 15 à 20 Ω.cm²). La fréquence de coupure reste stable durant le cyclage, avec une valeur de 6 Hz, livrant un temps caractéristique de 167 ms.

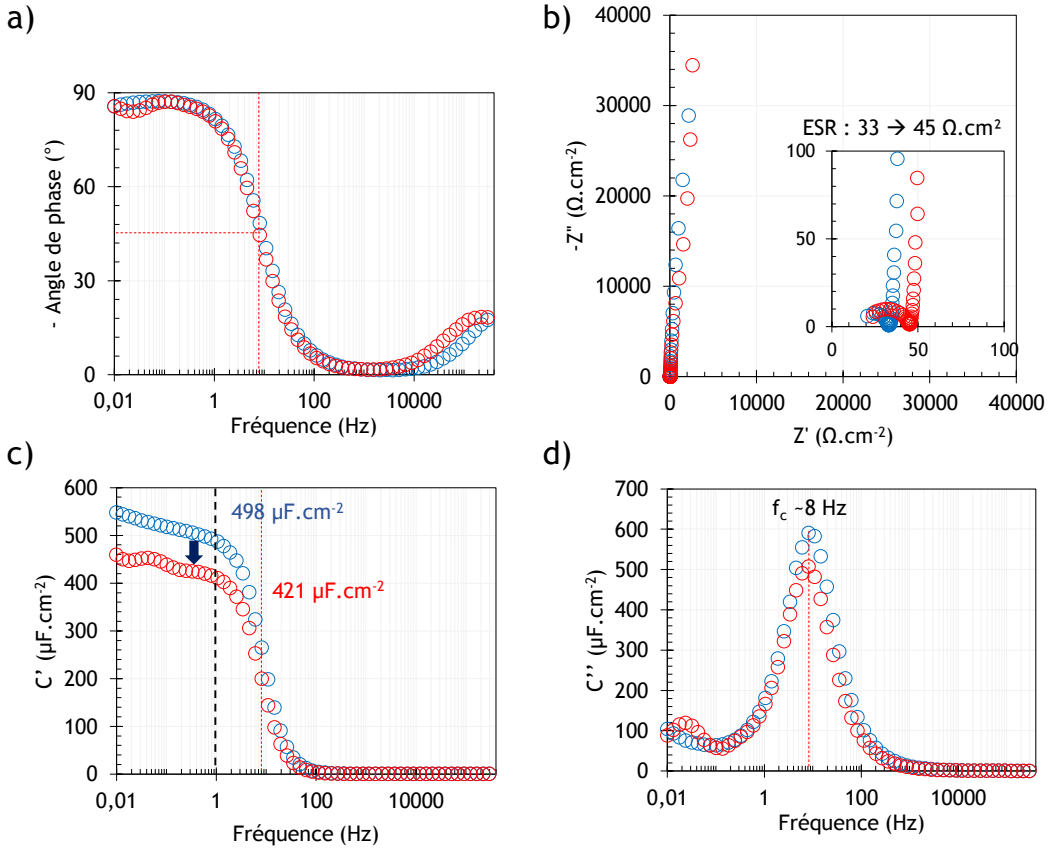


Figure VI-38 : résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique du dispositif, avant (cercles bleus) et après (cercles rouges) un million de cycles de charge/décharge galvanostatiques à une densité de ± 5 mA.cm^{-2} entre 0 et 4 V ; **a)**, **c)** et **d)** : diagramme de Bode et **d)** diagramme de Nyquist du dispositif.

VI.C.4. Mesures sous potentiel constant « floating »

Afin de compléter les tests de vieillissement, on réalise un test de « floating » du supercondensateur à différents potentiels. Ce test consiste à imposer un potentiel constant au dispositif durant un temps plus ou moins important, tout en mesurant le courant délivré, et à tester périodiquement l'état du dispositif ainsi que sa capacité, par exemple par quelques cycles de charge/décharge galvanostatiques. Ce test présente une alternative très intéressante au « cyclage », car il permet d'étudier le vieillissement du supercondensateur dans des temps beaucoup plus restreints, avec des résultats souvent assez comparables.[18] Contrairement aux batteries, le vieillissement des condensateurs à double couche électrochimique n'intervient que lorsque la différence de potentiel imposée entre les électrodes est élevée, au-dessus d'une certaine valeur limite. Ainsi, à l'opposée du cyclage, où le supercondensateur n'est soumis à des potentiels élevés que pendant de courtes périodes de temps (les « crêtes » des pics du cyclage), le floating nécessite de conserver un potentiel constant pendant de longues périodes, conditions pouvant être extrêmement drastiques pour un dispositif.

Les courbes de la **Figure VI-39** présentent les résultats obtenus durant ces tests, avec des potentiels imposés de 3, 3,5, 3,75 et 4 V pendant 70 h consécutives pour chaque potentiel. La **Figure VI-39 a)** présente l'évolution du courant de charge durant le floating, permettant de remarquer une légère augmentation du courant moyen de fuite avec le potentiel imposé, passant de moins de 0,5 µA.cm^{-2} à 3 V (correspondant à une résistance de fuite de 6 MΩ.cm²) à 2 voire 3 µA.cm^{-2} à 4 V (Rf = 1-2 MΩ.cm²), avec une tendance croissante de ce courant à 4 V. Cette dernière tendance et l'augmentation du courant de fuite

à 4 V peut dénoter un début de dégradation de l'électrolyte au sein du dispositif soumis à ce potentiel. Cependant, la comparaison des CV avant et après floating (cf. **Figure VI-39 c)**), ainsi que les cycles de charge/décharge galvanostatiques conduits à 1 h et 70 h de floating (cf. **Figure VI-39 d)**) ne permettent pas d'observer de dégradation des propriétés du dispositif, le dispositif résiste donc bien à un potentiel imposé constant de 4 V pendant 70 h. L'évolution de la capacité du dispositif en fonction du temps au cours du cyclage, puis du floating à différent potentiels permet de constater la remarquable rétention de capacité du système, qui conserve une capacité supérieure à 400 µF.cm^{-2}, soit moins de 20 % de pertes, après l'ensemble de ces tests de vieillissement totalisant près de 460 h de tests.

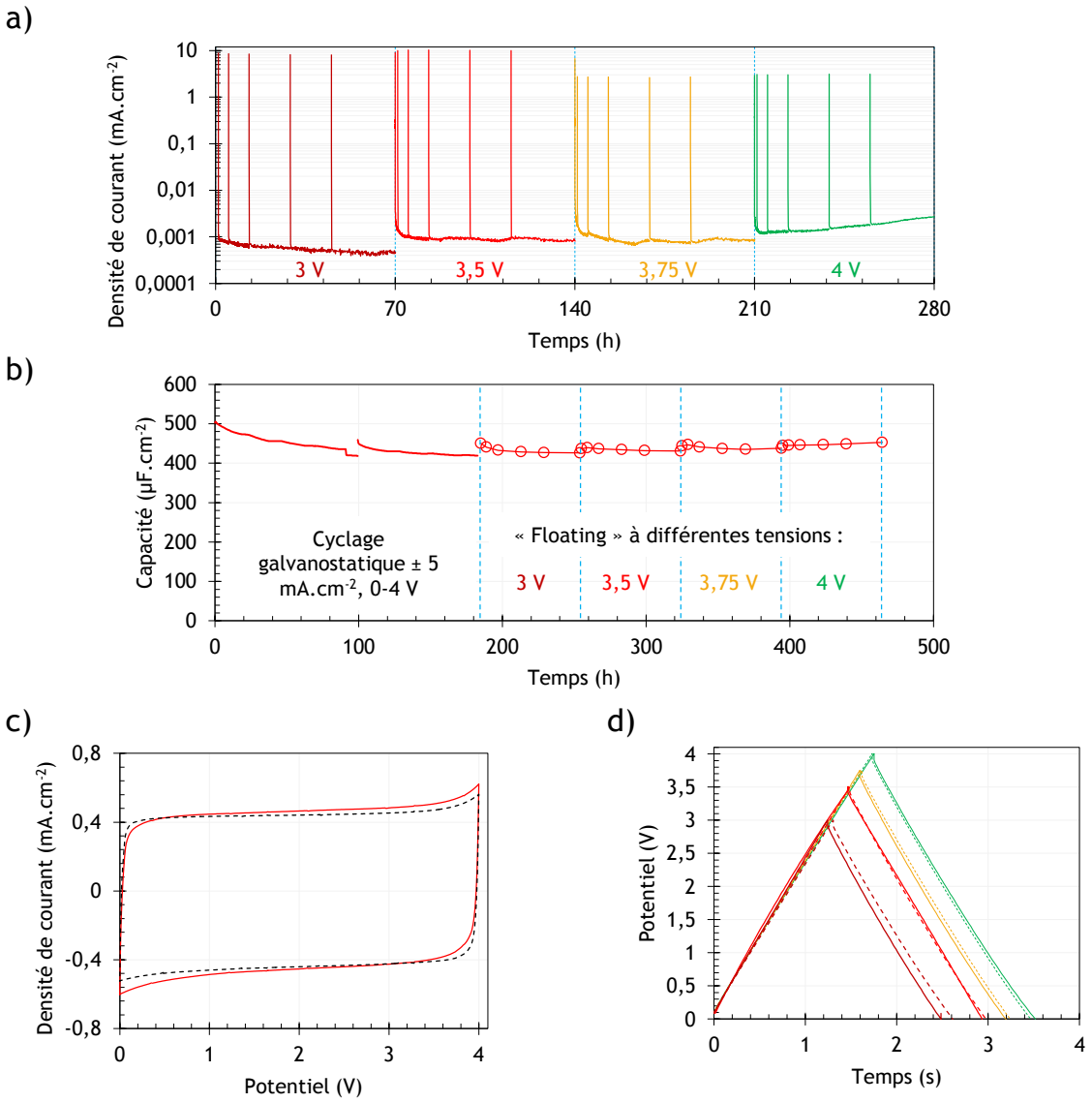


Figure VI-39 Caractérisation du dispositif en conditions de « floating » à potentiel constant : **a)** évolution du courant selon la tension utilisée (les pics de courants correspondent aux intervalles où l'état et la capacité du dispositif sont mesurés par cyclage galvanostatique) ; **b)** évolution de la capacité mesurée du dispositif au cours du temps, avec dans un premier temps le cyclage galvanostatique, puis le « floating » pendant 70 h à 3 ; 3,5 ; 3,75 et 4 V ; **c)** Comparaison des réponses en CV à 1 V.s^{-1} après cyclage galvanostatique (pointillés noirs) et après tous les tests de floating (trait rouge) ; **d)** évolution de la réponse en cyclage galvanostatique à ± 1 mA.cm^{-2} après 1 h (pointillés) et 70 h (trait plein) de floating à 3 V (rouge foncé), 3,5 V (rouge), 3,75 V (jaune) et 4 V (vert).

Ces éléments confirment que le dispositif peut opérer sans problème à une différence de potentiel de 4 V, soit l'une des tensions d'opération les plus élevées mesurée pour un supercondensateur dans la littérature. Cette tension d'opération élevée permet d'attendre des valeurs importantes de densités d'énergie et de puissance, avec 5,3 mJ.cm^{-2} à une puissance de 0,4 mW.cm^{-2}, diminuant légèrement à 3,0

mJ.cm^{-2} à la forte densité de puissance de 10 mW.cm^{-2}. Ces éléments sont décrits sur le diagramme de Ragone de la **Figure VI-40**, qui permet d'observer la considérable amélioration des performances des supercondensateurs utilisant des nanostructures « bottom-up » conçues au laboratoire, qui ont vu une augmentation de près de 3 ordres de grandeurs en termes de densité d'énergie comparé aux premiers tests préliminaires publiés par Fleur Thissandier avec des nano-fils de silicium, [19] tout en conservant de bonnes valeurs de densités de puissance. L'optimisation a ainsi permis un gain d'un facteur 6 sur la capacité des nano-arbres non-optimisés, prouvant l'intérêt de cette étude pour l'accroissement des performances des dispositifs.

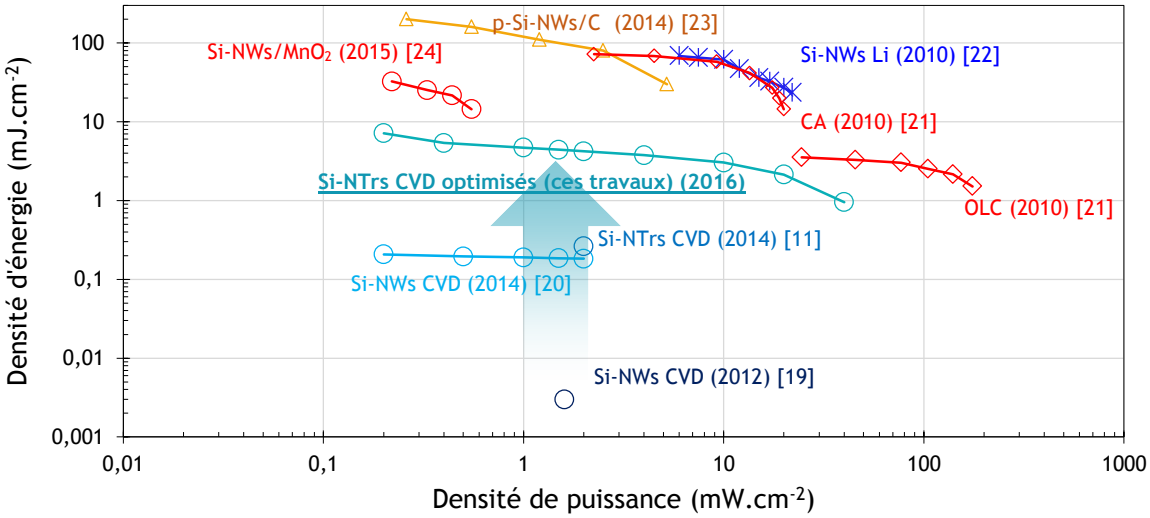


Figure VI-40 Diagramme de Ragone comparant les performances en dispositifs des nano-arbres optimisés avec certains résultats de la littérature concernant les supercondensateurs à base de silicium nanostructuré, et les performances de référence de micro-supercondensateurs à base de nano-oignons de carbone (OLC) et de charbon actif (CA). Ce diagramme reprend certains résultats exposés au chapitre I. Les résultats basés sur les nanostructures « bottom-up » de silicium fortement dopé conçues au laboratoire correspondent aux cercles.

CONCLUSION DU CHAPITRE

L'optimisation des nanostructures à base de silicium fortement dopé synthétisés par croissance montante a permis d'explorer un vaste éventail de morphologies. L'étude systématique conduite sur les quantités d'or utilisées pour réaliser la croissance des troncs puis des branches des nano-arbres, ainsi que sur les longueurs de ces deux éléments, a entrainé l'obtention d'électrodes présentant des propriétés électrochimiques remarquables, tout en accroissant considérablement leurs capacités. Ces propriétés électrochimiques peuvent être résumées par une fenêtre électrochimique large de 4 V, un comportement supercapacitif quasi-idéal, et une très bonne tenue au vieillissement avec moins de 20 % de pertes après un million de cycles de charge/décharge sous 4 V en dispositif. Les meilleures performances supercapacitives obtenues font état de capacités de l'ordre de 2 $mF.cm^{-2}$ en demi-cellule, et 500 $\mu F.cm^{-2}$ en dispositif supercondensateur, représentant une amélioration d'un facteur 6 par rapport aux travaux précédemment publiés par l'équipe. La large fenêtre électrochimique permet ainsi d'attendre de fortes densités d'énergie de 3 à 5 $mJ.cm^{-2}$ pour des densités de puissances de 10 à 0,4 $mW.cm^{-2}$, correspondant aux meilleurs résultats actuels pour des supercondensateurs à double couche électrochimique à base de nanostructures « bottom-up » de silicium.

Références

[1] F. Thissandier, "Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : Des nanomatériaux aux dispositifs," Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2013.

[2] Y. H. Ogata, K. Kobayashi, and M. Motoyama, "Electrochemical metal deposition on silicon," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 10, no. 3–4, pp. 163–172, 2006.

[3] L. Magagnin, R. Maboudian, and C. Carraro, "Gold deposition by galvanic displacement on semiconductor surfaces: Effect of substrate on adhesion," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 2, pp. 401–407, 2002.

[4] L. Magagnin, V. Bertani, P. L. Cavallotti, R. Maboudian, and C. Carraro, "Selective deposition of gold nanoclusters on silicon by a galvanic displacement process," *Microelectron. Eng.*, vol. 64, no. 1–4, pp. 479–485, 2002.

[5] S. Y. Sayed, F. Wang, M. Malac, a Meldrum, and R. F. Egerton, "Heteroepitaxial Growth of Gold on Silicon by Galvanic Displacement," vol. 4, no. 111, pp. 1–12, 2009.

[6] G. Gadea, A. Morata, J. D. Santos, D. Dávila, C. Calaza, M. Salleras, L. Fonseca, and A. Tarancón, "Towards a full integration of vertically aligned silicon nanowires in MEMS using silane as a precursor.," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 19, p. 195302, 2015.

[7] L. Lacourcelle, *Traité de galvanotechnique*. Galva-conseil éditions, 1997.

[8] G. S. Doerk, N. Ferralis, C. Carraro, and R. Maboudian, "Growth of branching Si nanowires seeded by Au–Si surface migration," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 44, p. 5376, 2008.

[9] P. Gentile, a Solanki, N. Pauc, F. Oehler, B. Salem, G. Rosaz, T. Baron, M. Den Hertog, and V. Calvo, "Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 21, p. 215702, 2012.

[10] N. Berton, M. Brachet, F. Thissandier, J. Le Bideau, P. Gentile, G. Bidan, T. Brousse, and S. Sadki, "Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte," *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 31–34, 2014.

[11] F. Thissandier, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, and S. Sadki, "Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees?," *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 740–746, 2014.

[12] M. Z. Bazant, B. D. Storey, and A. A. Kornyshev, "Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 4, pp. 6–9, 2011.

[13] B. D. Cassie, "wettability of Of porous surfaces," no. 5, pp. 546–551, 1944.

[14] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water.," *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.)*, vol. 28, pp. 988–994, 1936.

[15] A. S. Togonal, L. He, P. Roca I Cabarrocas, and Rusli, "Effect of wettability on the agglomeration of silicon nanowire arrays fabricated by metal-assisted chemical etching," *Langmuir*, vol. 30, no. 34, pp. 10290–10298, 2014.

[16] J. Niu, B. E. Conway, and W. G. Pell, "Comparative studies of self-discharge by potential decay and float-current measurements at C double-layer capacitor and battery electrodes," *J. Power Sources*, vol. 135, no. 1–2, pp. 332–343, 2004.

[17] C. Hao, X. Wang, Y. Yin, and Z. You, "Analysis of Charge Redistribution During Self-discharge of Double-Layer Supercapacitors," *J. Electron. Mater.*, no. V, pp. 1–12, 2016.

[18] D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, and R. Kötz, "Cycle versus voltage hold - Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors?," *J. Power Sources*, vol. 225, pp. 84–88, 2013.

[19] F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, and S. Sadki, "Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications," *Electrochem. commun.*, vol. 25, no. 1, pp. 109–111, 2012.

[20] D. Aradilla, P. Gentile, G. Bidan, V. Ruiz, P. Gomez-Romero, T. J. S. Schubert, H. Sahin, E. Frackowiak, and S. Sadki, "High performance of symmetric micro-supercapacitors based on silicon nanowires using N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide as electrolyte," *Nano Energy*, vol. 9, pp. 273–281, 2014.

[21] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P. Taberna, and P. Simon, "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," vol. 5, no. August, pp. 651–654, 2010.

[22] J. W. Choi, J. McDonough, S. Jeong, J. S. Yoo, C. K. Chan, and Y. Cui, "Stepwise nanopore evolution in one-dimensional nanostructures," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1409–1413, 2010.

[23] J. P. Alper, S. Wang, F. Rossi, G. Salviati, N. Yiu, C. Carraro, and R. Maboudian, "Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: Materials for extremely high energy density planar micro-supercapacitors," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1843–1847, 2014.

[24] D. P. Dubal, D. Aradilla, G. Bidan, P. Gentile, T. J. S. Schubert, J. Wimberg, S. Sadki, and P. Gomez-Romero, "3D hierarchical assembly of ultrathin MnO2 nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li- doped ionic liquid.," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. May, p. 9771, 2015.

Chapitre IV

Fonctionnalisation des nanostructures

Après avoir obtenu un large éventail de nanostructures possédant d'excellentes performances supercapacitives, ce chapitre abordera les divers moyens d'améliorer les nanomatériaux par la fonctionnalisation. Les différents moyens de fonctionnaliser les nano-fils et nano-arbres de silicium seront envisagés de façon critique, et l'utilisation de la technique d'ALD pour le dépôt conforme de couches minces sur le silicium sera détaillée. Le dépôt de couches d'épaisseur nanométriques d'alumine sur les nanostructures de silicium sera étudié en détail, permettant d'augmenter considérablement la fenêtre électrochimique et la stabilité des électrodes. Des dispositifs fonctionnant sous une tension de 5,5 V seront ainsi générés, ce qui représente une valeur record dans le domaine des supercondensateurs. La cyclabilité des dispositifs supercondensateurs ainsi obtenus dépasse largement les meilleurs résultats de la littérature, avec plusieurs millions de cycles de charge/décharge galvanostatiques sans perte de capacité à des tensions allant de 4 V à 5,5 V.

I. Généralités sur la fonctionnalisation et principe de l'étude ... 153

I.A. Méthodes de dépôt et intérêt pour les supercondensateurs.....153

I.B. Résultats préexistants ou observés durant la thèse 154

I.B.1. Nanostructures obtenues par synthèse descendante.....154

I.B.2. Nanostructures obtenues par synthèse montante 154

I.C. Dépôt de couches minces par ALD 155

I.C.1. Principe de l'étude.....155

I.C.2. L'Atomic Layer Deposition (ALD).....156

II. Caractérisation élémentaire et morphologique du dépôt 159

II.A. Caractérisation par spectrométrie photoélectronique X 159

II.B. Imagerie MEB..... 161

II.C. Imagerie MET et cartographies EDX..... 161

III.Performances électrochimiques d'électrodes de silicium fonctionnalisé par Al_2O_3 166

III.A.Résultats sur silicium plan 166

III.A.1. Étude en demi-cellule.....166

III.A.2. Étude en dispositifs.....167

III.B.Nano-fils de silicium 172

III.B.1. Etude en demi-cellule.....172

III.B.2. Etude en dispositifs supercondensateurs 176

III.B.3. Observation « post-mortem ».....182

III.C.Perspective d'utilisation sur des nano-arbres de silicium.....185

I. Généralités sur la fonctionnalisation et principe de l'étude

Les nanostructures de silicium fortement dopées générées par synthèse montante constituent une plateforme idéale pour une fonctionnalisation ultérieure, du fait des propriétés suivantes :

- Une bonne conductivité électrique.
- Une robustesse mécanique importante.
- De larges facteurs d'aspect.
- Une grande liberté dans la conception morphologique des structures, autorisant de générer des structures *ad hoc* correspondant à un type de fonctionnalisation en particulier.
- La chimie de surface du silicium, propice à une fonctionnalisation chimique aisée, par exemple via les groupements silanols du silicium oxydé,[1], [2] ou par création de liaisons Si-C en présence de lumière.[3][4][5]

D'après ces éléments, les nanostructures de silicium peuvent être utilisées comme support mécanique « amorphe » de matériaux plus fragiles ou plus difficiles à mettre en œuvre sous formes d'architectures à forts facteurs d'aspect, ou encore comme collecteur de courant nanostructuré de matériaux moins conducteurs. On peut envisager de déposer un large spectre de composés sur les nanostructures, tels des petites molécules organiques, des polymères conducteurs électroniques ou encore des couches minces inorganiques, qui pourront apporter leurs propriétés au matériau final. Ces propriétés peuvent être extrêmement diverses selon l'application visée (capteur chimique ou biochimique, cellule solaire photovoltaïque radiale ou « à colorant », batterie Li-ion…) l'objectif de la thèse s'inscrivant dans le domaine des supercondensateurs, on se concentrera sur les fonctionnalisations permettant d'accroitre les propriétés supercapacitives du matériau. Dans cette optique, les matériaux à fonctionnaliser peuvent apporter plusieurs fonctions :

- Accroitre la capacité du silicium, par exemple en augmentant la capacité de double couche ou en apportant des propriétés de pseudo-capacité.
- Passiver le silicium afin d'améliorer sa stabilité électrochimique, de réduire les courants de fuite ou d'accroitre la fenêtre électrochimique utilisable.

I.A. Méthodes de dépôt et intérêt pour les supercondensateurs

La fonctionnalisation des nano-fils et nano-arbres de silicium doit être la plus conforme et uniforme possible afin de recouvrir la surface des nanostructures tout en conservant des architectures à très fort facteur d'aspect. Dans cette optique, trois voies principales de fonctionnalisation peuvent être envisagées sur le silicium nanostructuré :

- Une fonctionnalisation purement chimique, où le matériau est déposé par réaction de petites molécules ou de polymères avec la surface de silicium. On peut ainsi envisager le dépôt de petites molécules électro-actives telles le ferrocène ou le TEMPO ((2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy),[6] qui pourront apporter une réponse électrochimique réversible accroissant ainsi la capacité du silicium.
- L'électro-dépôt de matériaux, par exemple des polymères conducteurs électroniques ou des matériaux pseudo-capacitifs (MnO_2, NiO…), qui pourront apporter leur contribution pseudocapacitive à celle du silicium, livrant ainsi des électrodes de capacité accrue.
- Le dépôt de couches minces organiques et inorganiques par dépôt physico-chimique permettant la meilleure conformité possible. Les techniques de CVD (dont l'ALD est une variante) peuvent ainsi être utilisées pour déposer par exemple du graphène, des

oxydes de métaux ou des nitrures, pouvant passiver ou apporter une pseudo-capacité aux électrodes.

I.B. Résultats préexistants ou observés durant la thèse

I.B.1. Nanostructures obtenues par synthèse descendante

Le silicium poreux ou nanostructuré par synthèse descendante étant en général peu conducteur et très réactif, sa fonctionnalisation est nécessaire afin d'obtenir un matériau d'électrode utilisable. Dans le domaine des supercondensateurs, plusieurs résultats, déjà détaillés succinctement au chapitre I, font état d'une fonctionnalisation du silicium poreux ou de nano-fils de silicium obtenus par gravure humide.

De l'or déposé par pulvérisation cathodique [7], [8] a été employé sur du silicium poreux, permettant d'améliorer la stabilité du silicium tout en apportant une conductivité importante de la surface du matériau. Cependant, la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique est assez anisotrope, ainsi, afin de recouvrir l'ensemble de la surface du silicium poreux, les auteurs ont dû recourir à un dépôt relativement important (30 nm), pouvant obstruer une partie non négligeable de la porosité du matériau.

Le carbone constitue le matériau le plus déposé afin de passiver les nanostructures de silicium pour des applications au stockage électrochimique de l'énergie, tout en apportant un bonne conductivité et un comportement supercapacitif idéal. Des dépôts extrêmement conformes de faible épaisseur (quelques nanomètres) utilisant une graphitisation à haute température sous atmosphère inerte par CVD ont été employés[9]–[11], permettent de passiver efficacement les structures et accroissant la plage de fonctionnement en potentiel en électrolyte aqueux, organique ou liquide ionique. Il est aussi possible de carboniser un dépôt carboné préalablement réalisé sur le nanomatériau[12], permettant une passivation acceptable. L'utilisation du carbone, matériau d'EDLC par excellence, permet d'atteindre de très bonnes performances électrochimiques, cependant, le silicium ne constitue en général qu'un support/collecteur de courant des électrodes pour ces exemples.

Récemment, du nitrure de titane déposé par ALD a permis d'employer des électrodes de silicium poreux efficacement comme électrode de supercondensateur [13]-[15] Le TiN étant un matériau conducteur, pseudo-capacitif, possédant une bonne stabilité électrochimique, les auteurs ont déposé des épaisseurs conséquentes (plusieurs dizaines de nanomètres), permettant d'améliorer la conductivité et la stabilité des électrodes.

I.B.2. Nanostructures obtenues par synthèse montante

La plupart des travaux de fonctionnalisation de nanostructures de silicium synthétisées par synthèse montante pour des applications supercondensateurs ont été réalisée à partir d'échantillons conçus et synthétisés au laboratoire au cours de la présente thèse, dans le cadre du projet européen NEST (Nanowires for Energy Storage). En particulier, on distingue les travaux de Saïd Sadki, Pascal Gentile et David Aradilla sur les polymères conducteurs électroniques,[16], [17] ceux de Pedro Gomez-Romero et de Deepak Dubal sur le dépôt de MnO_2,[18] et ceux de Thomas Schubert, Wolfgang Müller-Sebert et Fang Gao pour le dépôt de diamant.[19], [20] donnant les nanostructures détaillées en **Figure I.B-1**.

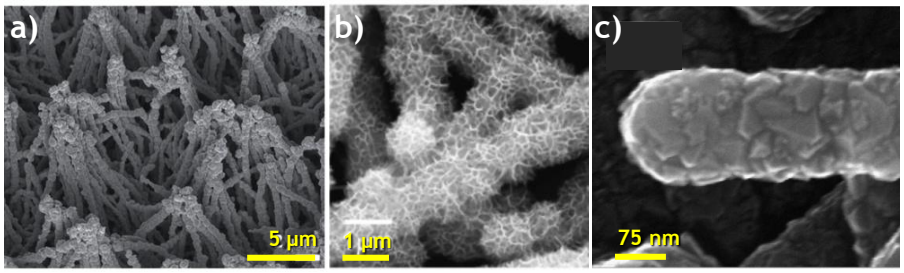


Figure I.B-1 : quelques exemples de nano-fils de silicium synthétisés par voie montante au laboratoire, fonctionnalisés respectivement par : a) électropolymérisation de PEDOT[16] ; b) électro-dépôt de feuillets de MnO_2[18] ; c) dépôt par CVD de diamants nanocristallins[19].

Les polymères employés (PEDOT, PPy) ont été déposés par chronocoulométrie à potentiel constant, permettant une couverture conforme des nanostructures sous une couche de quelques dizaines de nanomètres de polymères conducteurs électroniques, et ont permis d'accroitre considérablement la capacité (et la densité d'énergie) des électrodes ainsi crées (jusqu'à 15 $mF.cm^{-2}$ en dispositif), mais au détriment de la tenue au cyclage et de la fenêtre électrochimique des supercondensateurs.

Du dioxyde de manganèse a été déposé par simple précipitation en milieu aqueux sur des nano-fils, entrainant l'obtention de structures poreuses de MnO_2 en surface des nano-fils, avec une couverture relativement conforme. L'ajout de ce matériau pseudo-capacitif a permis une amélioration très large de la capacité, qui atteint près de 13 $mF.cm^{-2}$ en dispositif, mais la fragilité des structures ainsi que le mécanisme de stockage d'énergie au sein de MnO_2 réduisent la densité de puissance atteinte, ainsi que la durée de vie au cyclage.

Enfin, la fonctionnalisation par du diamant dopé au bore a été entreprise par CVD assistée par micro-ondes, entrainant la formation d'une couche d'environ 100 nm de diamant nanocristallin. Ce dépôt a permis d'améliorer modérément la capacité des nanostructures, tout en conservant une fenêtre électrochimique de 4 V et une bonne stabilité au cyclage.[21]

La plupart de ces travaux négligent l'influence de l'oxyde natif présent en surface des nanostructures, et réalisent une fonctionnalisation visant avant tout à apporter une amélioration de la capacité des nano-fils et nano-arbres de silicium, intervenant dans la plupart des cas au détriment de la stabilité électrochimique de ces structures. L'étude entreprise par la suite constitue ainsi la première étude conduite spécifiquement à des fins de passivation d'électrodes supercondensatrices en silicium « bottom-up » et d'amélioration de la fenêtre électrochimique obtenue.

I.C. Dépôt de couches minces par ALD

I.C.1. Principe de l'étude

Ainsi que décrit dans les chapitres II et III, le silicium s'oxyde en quelques dizaines de minutes au contact de l'air et de l'humidité ambiante, formant une couche d'oxyde natif de 1 à 2 nm d'épaisseur.[22] Cette couche d'oxyde recouvre conformément la surface, mais est extrêmement dépendante des conditions expérimentales et ne permet en général qu'une passivation incomplète de la surface du silicium. Pour des applications en supercondensateurs, le précédent chapitre ainsi que les travaux menés au laboratoire ont ainsi permis d'observer que plusieurs cycles de CV était nécessaires à l'obtention d'électrodes stables en liquide ionique sous atmosphère inerte, du fait de la possible stabilisation de cette couche d'oxyde. De plus, les électrodes de silicium nanostructuré présentent des courants de fuite importants, ainsi qu'une dégradation de la capacité des dispositifs lors du cyclage, observations pouvant être imputés à une passivation incomplète des nanostructures par cette couche d'oxyde, permettant l'apparition de processus Faradiques entre l'électrode et les impuretés de l'électrolyte (eau, oxygène, métaux, halogènes…), voire une dégradation des ions de l'électrolyte. Enfin, la fenêtre électrochimique utilisable pour des électrodes de silicium est extrêmement sensible à cette couche de surface. Il a été démontré que des supercondensateurs utilisant des électrodes de silicium nanostructuré pouvaient résister à des tensions de 3,5 à 4 V,[23] cependant le rôle de la couche d'oxyde dans l'obtention de ces valeurs reste indéterminé. L'effet de cette couche d'oxyde sur les électrodes native est résumé sur la partie gauche de la **Figure I.C-2**.

A l'aune de ces observations, on constate que le rôle exact de la couche d'oxyde dans ces phénomènes reste encore obscur, et l'étude précise de son influence sur l'électrochimie des nano-fils et nano-arbres de silicium butte sur un manque de reproductibilité, une très grande réactivité de la surface et un manque de connaissances sur l'électrochimie du silicium en milieu organique et liquide ionique. Afin de répondre à cette problématique, la couche d'oxyde native peu stable et reproductible peut être remplacée par une couche protectrice extrêmement stable et conforme d'alumine déposée par ALD, apportant un certain nombre de propriétés résumées sur la partie droite de la **Figure I.C-2**.

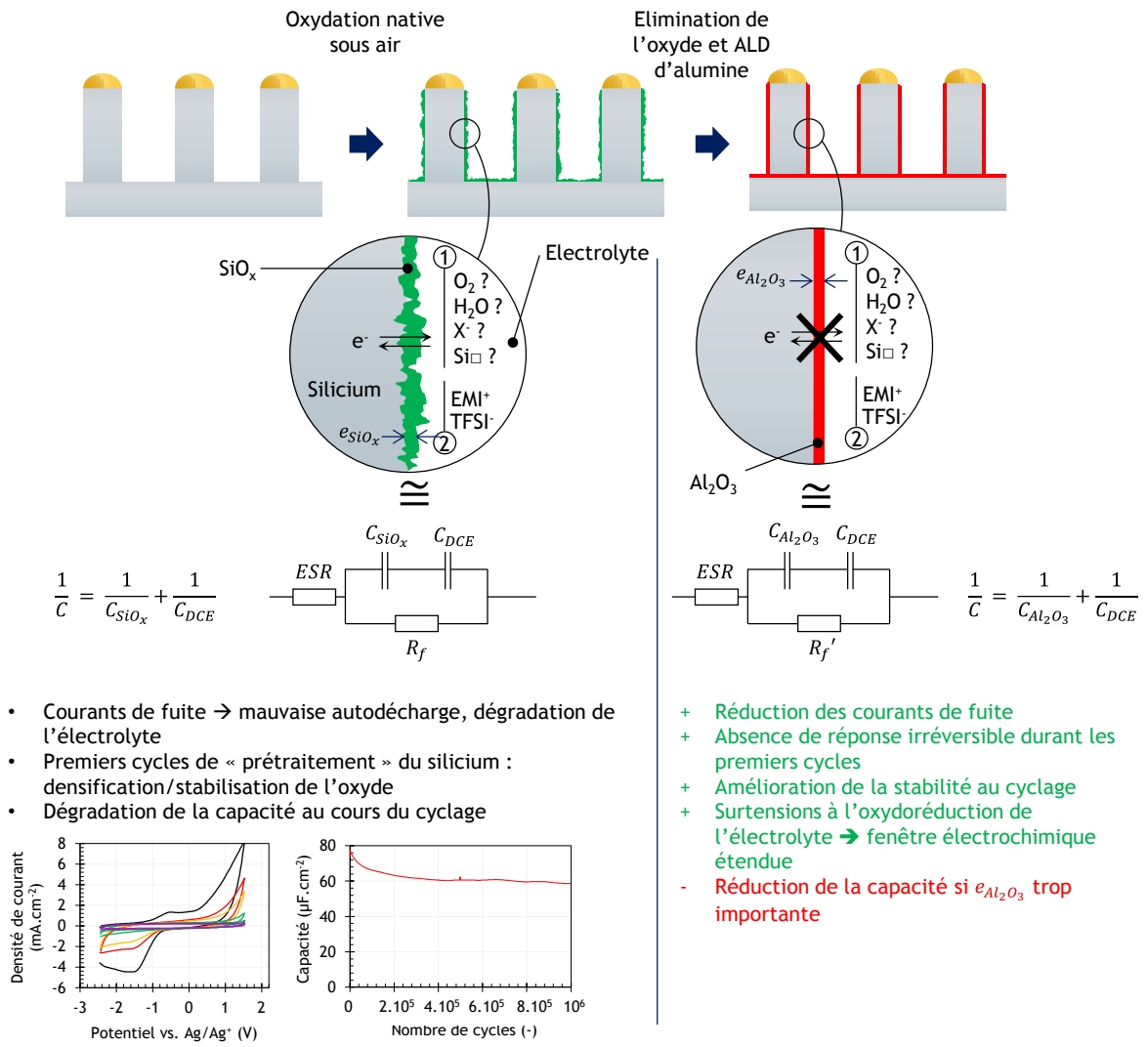


Figure I.C-2 : principe de l'étude de la fonctionnalisation des nanostructures de silicium par une couche conforme d'alumine déposée par ALD.

I.C.2. L'Atomic Layer Deposition (ALD)

Le dépôt par couches atomiques, ou atomic layer deposition (abrévié ALD) est une technique assez récente de dépôt de couches minces, couramment utilisée dans l'industrie de la micro-électronique[24] qui permet un dépôt conforme de couches minces compactes de matériaux sur des structures à haut facteurs d'aspect, avec un contrôle extrême de l'épaisseur déposée.[25] Il s'agit d'une variante des procédés de dépôt par CVD, où dans ce cas, le dépôt est assuré par des réactions autolimitées successives d'au moins deux précurseurs gazeux à l'interface solide/vapeur, dont l'alternance permet un dépôt couche par couche du matériau.[24], [26] Les premiers travaux abordant l'ALD furent décrits durant les années 70 par l'équipe de Tuomo Suntola en Finlande,[27] sous le terme d'épitaxie de couches atomique (ALE) permettant le dépôt de couches minces de ZnS. Depuis ces travaux pionniers, un nombre considérable de précurseurs et de conditions expérimentales ont été développées, permettant le dépôt d'une très large gamme de matériaux tels des oxydes métalliques (HfO_2, Al_2O_3, ZnO, TiO_2…), des nitrures (TiN, NbN, TaN…) ou des métaux (ruthénium, platine…).

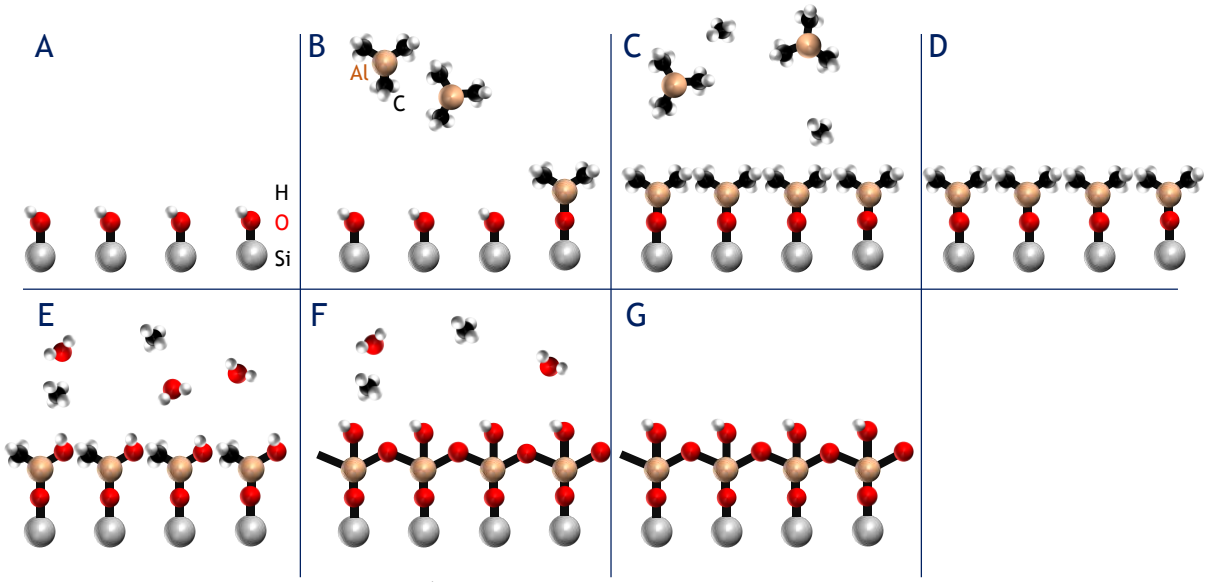


Figure I.C-3 Principe général du dépôt d'alumine par ALD utilisant le triméthylaluminium et l'eau comme précurseurs. A : surface de silicium terminée par OH ; B : injection de TMA, début de réaction avec la surface ; C : fin de la réaction autolimitée : tous les sites de surface ont réagi avec le TMA ; D : purge du réacteur permettant d'éliminer l'excès de TMA et les produits de la réaction avec la surface ; E : injection et réaction de l'eau avec les groupements $Al(Me)_2$ en surface ; F : fin de la réaction autolimitée de l'eau avec l'aluminium, une couche d'Al_2O_3 est formée ; G : purge du réacteur permettant d'éliminer l'excès d'eau et les produits de réaction. Durant le dépôt, les étapes B à G sont répétées successivement de façon cyclique, permettant un dépôt couche par couche du matériau, avec une épaisseur bien contrôlée.

Le principe général du dépôt par ALD peut être expliqué grâce au procédé modèle de dépôt thermique de l'alumine (Al_2O_3), qui est par ailleurs celui qui sera utilisé dans la suite de cette étude.[26] On parle dans ce cas de dépôt thermique, car la seule source d'énergie apportée aux réactifs est l'énergie thermique, contrairement à d'autres procédés de dépôt par ALD « améliorés énergétiquement » pour lesquels l'utilisation d'un plasma ou d'espèces très réactives (tel l'ozone) accélère les réactions, mais réduit en général la conformité du dépôt.

Ce dépôt procède par plusieurs étapes successives résumées au sein de la **Figure I.C-3**, utilisant deux réactifs : l'eau et le triméthylaluminium (abrévié TMA). Le substrat à recouvrir d'Al_2O_3 est tout d'abord placé dans un réacteur à une température moyennement élevée (de 100 à 300 °C), qui après évacuation, est placé sous un flux de gaz neutre (en général de l'argon) balayant la surface de l'échantillon à une pression modérée (quelques centaines de milliTorrs pour notre cas). Du TMA est ensuite injecté dans le réacteur, et va réagir avec les sites de surface présentés par l'échantillon (symbolisés ici par un astérisque), par exemple des silanols ou des groupements Al-OH* (issus d'un cycle précédent), permettant la chimisorption d'une couche d'espèces $Al(CH_3)_2$* en surface. Une étape de purge sous balayage de gaz neutre permet d'éliminer l'excès de TMA pouvant être physisorbé en surface et les produits de la chimisorption. Le second réactif, l'eau, est ensuite introduit, et va venir réagir très rapidement avec les $Al(CH_3)_2$* pour former de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3, et du méthane, ce dernier et l'excès d'eau étant par la suite éliminé par une seconde étape de purge. Les réactions de surface intervenant durant le dépôt peuvent être décrites par les réactions suivantes :

$$AlOH* + Al(CH_3)_{3\,(g)} \rightarrow AlOAl(CH_3)_2* + CH_{4(g)} \qquad \textbf{(I.C-1)}$$

$$AlCH_3* + H_2O_{\,(g)} \rightarrow AlOH* + CH_{4(g)} \qquad \textbf{(I.C-2)}$$

$$2AlOH* \rightarrow Al_2O_3 + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{(I.C-3)}$$

La répétition de ce cycle injection de TMA / purge / injection d'eau / purge permet de déposer une quantité donnée d'Al_2O_3 à chaque cycle de façon contrôlée et conforme. Le dépôt d'Al_2O_3 par ALD est un procédé modèle, car les réactions de surface utilisées sont extrêmement efficaces, rapides et

autolimitées, la formation de la liaison forte Al-O étant très favorable thermodynamiquement. Le bilan réactionnel du dépôt d'Al_2O_3 par ALD donne ainsi la réaction :

$$2\,Al(CH_3)_3 + 3\,H_2O_{\,(g)} \rightarrow Al_2O_{3\,(s)} + 6\,CH_{4(g)} \qquad \textbf{(I.C-4)}$$

Il est important de garder en mémoire que chaque cycle d'ALD ne dépose pas une « monocouche » d'Al_2O_3, du fait de la dépendance des réactions à la chimie de surface de l'échantillon, ainsi que de la gêne stérique apportée par les ligands des réactifs adsorbés. Une « monocouche » de réactifs chimisorbés, c'est-à-dire la quantité maximale de réactifs pouvant rester chimisorbés irréversiblement à la surface, grâce à une réaction solide/gaz auto-terminée, n'est en général pas suffisante pour obtenir une monocouche du matériau cru par ALD après la seconde réaction du cycle d'ALD. Par conséquent, la quantité de matériau déposée par cycle d'ALD peut varier avec le nombre de cycles (la chimie de surface étant modifiée), la température (modifiant les fonctions présentes en surface) et le substrat.

Une optimisation fine des paramètres de dépôt adaptée au substrat (temps de purge, temps d'injection, pression, température…) permet d'obtenir un dépôt parfaitement conforme, compact, en général amorphe, suivant uniformément la surface du substrat, même sur des matériaux présentant des facteurs d'aspects ou des porosités difficiles d'accès à d'autres méthodes de dépôt.[25] Le nombre de cycles utilisés permet de plus de contrôler l'épaisseur déposée avec une précision proche de l'Angström (!). Ces caractéristiques, ainsi que la diversité des matériaux qu'il est possible de déposer font de l'ALD une technique unique pour la fonctionnalisation des nanomatériaux.

D'abord cantonnée à des applications en micro-électronique (oxyde de grille, diélectrique, matériau électroluminescent…), l'ALD fait l'objet d'un intérêt croissant pour des applications en catalyse, en fonctionnalisation de surface de nanomatériaux, et pour des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.[28]–[30] En particulier, ce dernier domaine a été exploré pour l'amélioration des performances des batteries Li-ion, depuis les travaux pionniers de Jung et collègues[31]–[33], entrainant des développements fulgurants durant les 6 dernières années.[34], [35] Un nombre important de matériaux inorganiques (Al_2O_3, TiO_2, ZnO, TiN…) ont été étudiés et des couches ultra-minces (0,5-10 nm) d'alumine ont permis de passiver efficacement des électrodes positives et négatives de batteries (incluant des micro et nano structures de silicium),[36]–[40] tout en empêchant une dégradation rapide de l'électrolyte.[41]

Dans le domaine des supercondensateurs, seules quelques études de preuve de concepts ont été publiées traitant de l'utilisation de l'ALD pour améliorer des dispositifs supercondensateurs. Outre l'exemple du nitrure de titane déjà décrit au paragraphe I.B.1, un autre exemple notable d'utilisation de l'ALD a été rapporté par Hong et collègues, dans lequel un dépôt mince d'Al_2O_3 était utilisé afin d'encapsuler des particules de charbon actif, permettant d'accroitre la tension en supercondensateur jusqu'à 3 V en milieu organique, et apportant un gain significatif en stabilité de l'électrolyte.[42] Quelques études font par ailleurs état de l'utilisation d'Al_2O_3 déposé par ALD comme moule sacrificiel d'électrodes de supercondensateurs.[43]

A la connaissance de l'auteur, l'étude suivante est la première étude complète de la passivation de nanostructures de silicium par ALD, par remplacement de l'oxyde natif, pour des applications supercondensateurs. L'étude a été réalisée par dépôt ALD sur silicium plan, nano-fils et nano-arbres de silicium, dépôt ayant été caractérisé par microscopies électroniques et par spectroscopie de photoélectron X. Quatre épaisseurs d'Al_2O_3 ont été déposées sur les échantillons, via 11, 22, 33 et 54 cycles d'ALD, donnant selon la calibration de l'appareil des épaisseurs d'alumine de 1, 2, 3 et 5 nm respectivement. Les performances électrochimiques des échantillons ont par la suite été évaluées dans EMI-TFSI, en demi-cellule et dispositif supercondensateur, permettant d'observer une passivation exceptionnelle des nanostructures par l'Al_2O_3 déposée par ALD.

II. Caractérisation élémentaire et morphologique du dépôt

II.A. Caractérisation par spectrométrie photoélectronique X

La **Figure II.A-4** présente certaines parties des spectres de photoélectrons X (XPS) obtenus sur des échantillons de nano-fils de silicium ou de silicium (111) plan, non-modifiés ou recouverts de 1, 2, 3 et 5 nm d'alumine par ALD. Les zones correspondant aux signaux Si 2p et Al 2p permettent dans un premier temps de constater la réduction progressive du signal du silicium vers 100 eV et l'augmentation concomitante de celle de l'aluminium à 74 eV, conséquences logiques de l'accroissement de l'épaisseur d'Al_2O_3 sur la surface des nano-fils. La profondeur de sondage de l'XPS étant en moyenne de 2 à 3 nm, la disparition quasi-complète du signal du silicium pour une épaisseur de 5 nm d'alumine (54 cycles d'ALD) démontre la bonne conformité du dépôt. Un dédoublement du signal du silicium, avec un second pic apparaissant vers 103 eV peut être observé sur l'échantillon de nano-fils natifs. Ce pic provient de l'existence d'une couche d'oxyde natif en surface de cet échantillon, entrainant l'apparition du signal correspondant au silicium oxydé SiOx sur le spectre, en plus de celui du silicium « métallique » observé vers 99-100 eV (correspondant en réalité à un double pic pour Si $2p_{1/2}$ et Si $2p_{2/3}$). Un épaulement est observable sur le spectre des Si-NWs / 1 nm Al_2O_3, pouvant dénoter l'existence d'une fine couche de SiO_x à l'interface avec l'alumine, ou une couverture partielle de la surface des nano-fils par l'alumine. Cette dernière hypothèse est probable, car il a été démontré que la croissance d'Al_2O_3 déposé par ALD sur du silicium terminé par hydrogène intervient en ilots pour les 10 premiers cycles (~1 nm) puis sous forme de film 2D dépourvu de pores par la suite. [26], [44]

Les signaux obtenus pour les échantillons de silicium plan recouverts d'alumine dans cette même région du spectre XPS (**Figure II.A-4 b)**) donnent des résultats très similaires, on peut donc supposer que la nanostructuration n'a aucune influence sur le dépôt par ALD, qui est donc d'une conformité comparable à celle obtenue sur un échantillon plan. Une mesure détaillée des rapports d'intensité mesurées entre les pics Si 2p et Al 2p, en fonction du nombre de cycles d'ALD (**Figure II.A-4 e)**) livre une tendance semblable entre les échantillons plans et nanostructurés, avec une forte augmentation de ce rapport pour des épaisseurs supérieures à 1 nm. Cet élément peut provenir de la couverture partielle de la couche d'alumine pour des épaisseurs inférieures ou égales à 1 nm, expliquant l'augmentation modérée du rapport Al 2p / Si 2p pour cette épaisseur. Le rapport mesuré pour les nano-fils de silicium est légèrement inférieur, à nombre de cycle d'ALD égal, à celui mesuré pour du silicium plan. Il est possible que cette différence provienne d'une légère différence d'épaisseur de la couche d'alumine sur les nanostructures comparé au silicium plan, pouvant découler d'une chimie de surface différente entre la surface des nano-fils et le silicium plan.

Le signal mesuré pour O 1s (**Figure II.A-4 c)**) permet d'observer un léger décalage entre les nano-fils recouverts d'oxyde natif, et ceux recouverts d'alumine, quelle qu'en soit l'épaisseur. Cette différence indique la bonne couverture de la surface, avec un décalage du signal dû au changement de l'environnement chimique de l'oxygène, lié au silicium dans le cas des nano-fils natifs, alors qu'il semble être majoritairement entouré d'aluminium pour les échantillons de nano-fils recouverts d'alumine.

Curieusement, on remarque un signal correspondant à du fluor sur la surface des nano-fils recouverts d'alumine (**Figure II.A-4 d)**). Il est probable que ces traces de fluor soient intervenues à la suite du traitement de désoxydation du silicium et aient été inclues sous la couche d'alumine ultérieurement déposée par ALD.

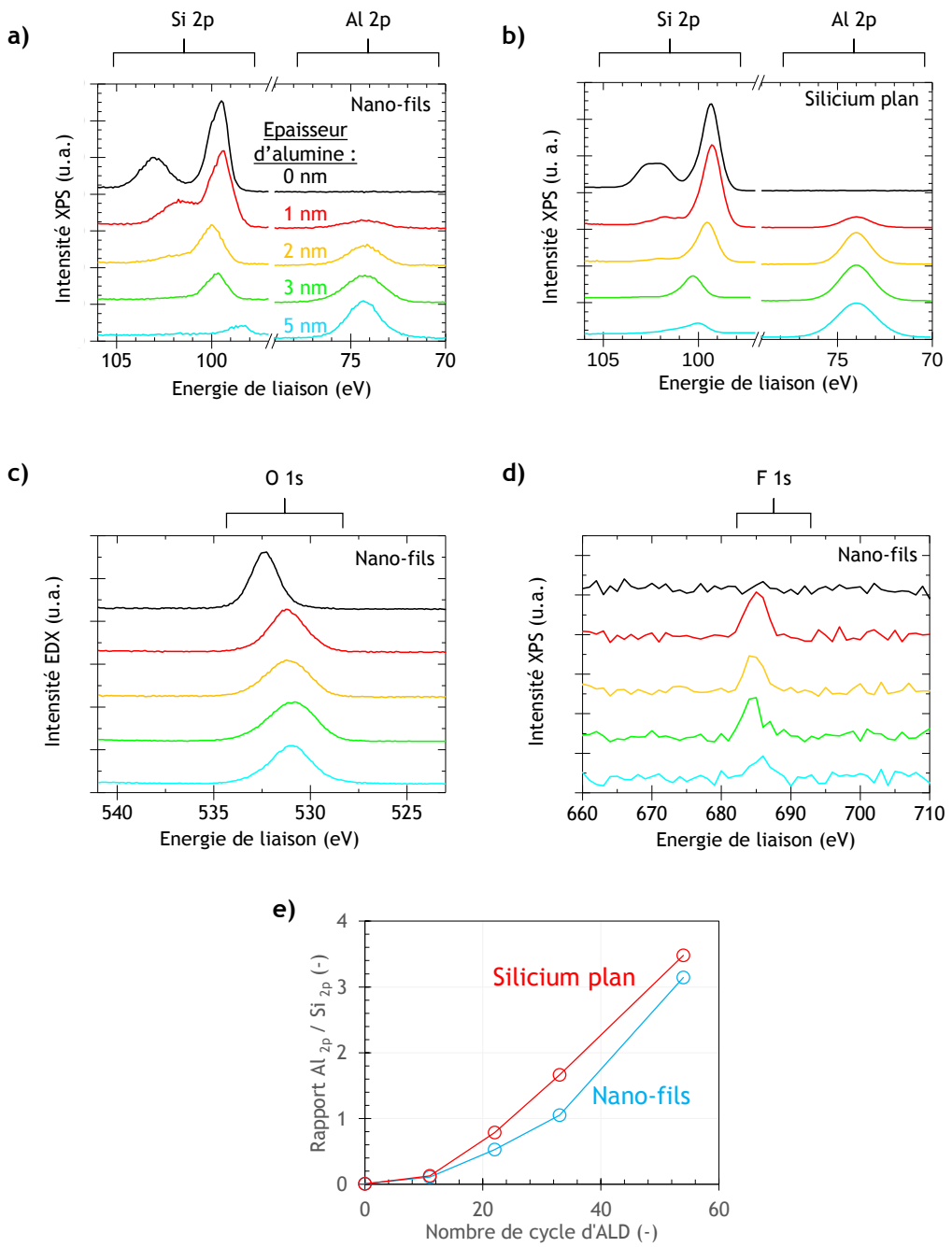


Figure II.A-4 : résultats de spectrométrie photoélectronique X obtenus sur nano-fils de silicium recouverts d'alumine. Les courbes **a)** et **b)** comparent les résultats obtenus dans les régions des spectres correspondant au silicium et à l'aluminium, respectivement pour des échantillons de nano-fils et de silicium plan, recouverts d'épaisseurs croissantes d'Al_2O_3 ; **c)** et **d)** : détails des régions des spectres XPS des échantillons de nano-fils correspondant respectivement aux signaux de l'oxygène et du fluor ; **e)** Evolution du rapport des intensités des pics Al 2p et Si 2p correspondant aux échantillons de silicium plan et de nano-fils recouverts d'Al_2O_3.

Enfin, une étude fine des rapports d'intensités des pics de l'oxygène et du silicium permet d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde native présente à la surface des nano-fils et du silicium plan. Cette épaisseur est évaluée à environ 2 nm dans les deux cas, valeur tout à fait conforme à celles rapportées dans la littérature.[22]

II.B. Imagerie MEB

L'examen des images MEB des nano-fils avant et après dépôt de 5 nm d'alumine par ALD ne permet pas d'observer de différences morphologiques fondamentales (voir **Figure II.B-5**). Les nano-fils recouverts d'Al_2O_3 semblent toutefois se charger sous le flux d'électrons du microscope de façon plus importante qu'avant dépôt, ce qui serait une conséquence logique de l'ajout d'une couche isolante à leur surface. La résolution du microscope ne permet cependant pas d'étudier précisément l'épaisseur du dépôt, qui apparait relativement lisse et conforme sur les images MEB.

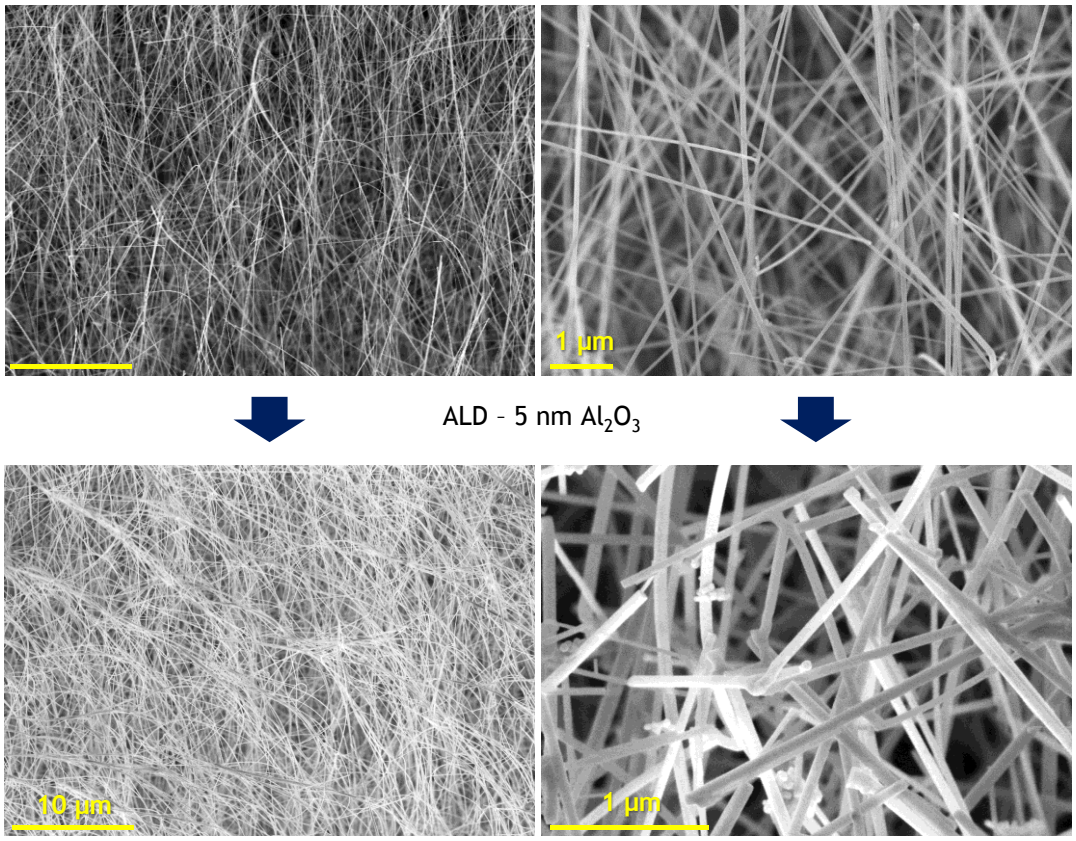


Figure II.B-5 : images de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de nano-fils de silicium crus à partir d'un film mince de 4 nm d'or et de 50 µm de long, avant et après dépôt de 5 nm d'Al_2O_3 par ALD

II.C. Imagerie MET et cartographies EDX

Une étude par microscopie électronique en transmission permet d'observer plus précisément la morphologie du dépôt. Des images de microscopie électronique à balayage en transmission à haute résolution (HR-MEBT), ainsi que des mesures de spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX) ont été conduites sur un microscope électronique en transmission Titan Themis opéré sous une tension d'accélération de 200 kV, et équipé de quatre détecteurs EDX SuperX. Les échantillons ont été préparés par dépôt d'une goutte de solution extrêmement diluée d'isopropanol contenant des nano-fils détachés de leur substrat par sonication, sur une grille de cuivre recouverte de carbone. Les mesures HR-MEBT ont été effectuées grâce à un détecteur annulaire grand angle en champs sombre (HAADF), avec un demi-angle de convergence de 18 mrad et 60 pA de courant de faisceau. Ce dernier paramètre a été augmenté jusqu'à 300 pA pour les mesures EDX afin d'améliorer le rapport signal sur bruit des cartographies élémentaires.

Des images MET à haute résolution de la surface de nano-fils de silicium recouverts de 1, 3 et 5 nm d'alumine sont décrites en **Figure II.C-6**. Pour les nano-fils recouverts via 33 et 54 cycles d'ALD, on observe une couche amorphe d'épaisseur correspondant environ aux épaisseurs attendues (3 et 5 nm) à la surface des nano-fil monocristallins. En revanche, il est difficile d'observer précisément la couche présente

sur le nano-fil recouvert par 11 cycles d'ALD, même si l'on semble distinguer une légère couche amorphe d'une épaisseur de l'ordre de 1 nm. L'analyse par cartographie EDX des clichés pour 3 et 5 nm d'Al_2O_3, dont un exemple sera traité par la suite, permet de confirmer la composition de cette couche amorphe, composée majoritairement d'oxygène et d'aluminium. Par conséquent, l'épaisseur de la couche d'Al_2O_3 mesurée varie de façon relativement linéaire avec le nombre de cycles d'ALD opérés (cf. **Figure II.C-6 d)**), même si ce résultat doit être tempéré par la faiblesse de la mesure pour 11 cycles d'ALD.

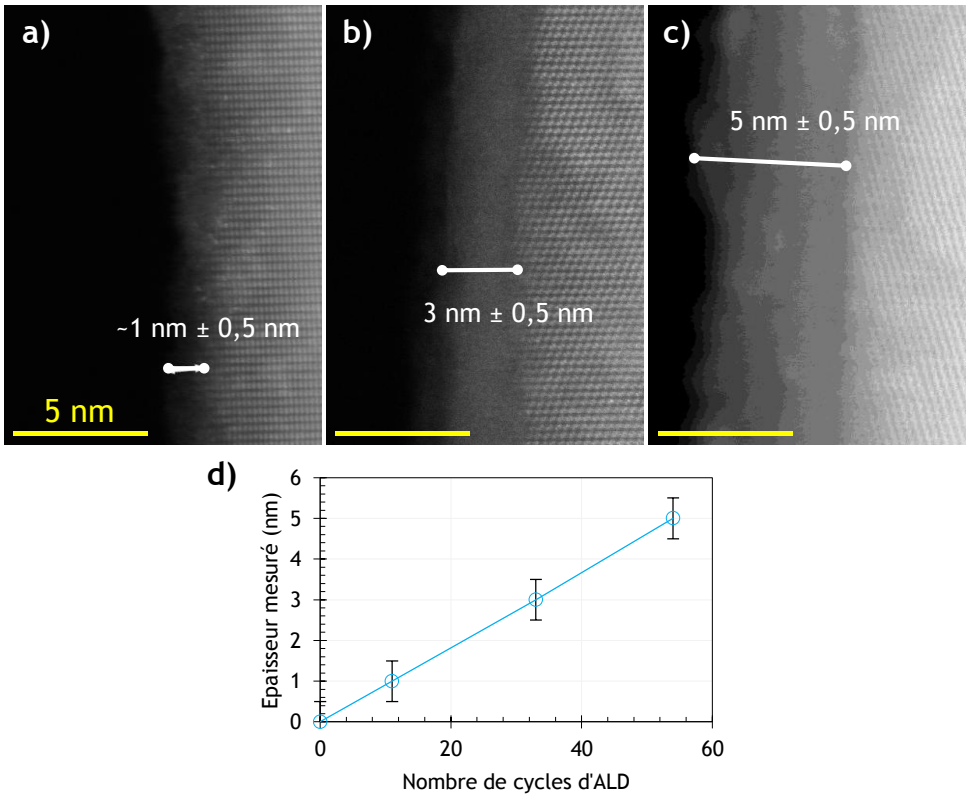


Figure II.C-6 : images de microscopie électronique à balayage en transmission mesurées au détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) de nano-fils désoxydés après **a)** 11 cycles, **b)** 33 cycles et **c)** 54 cycles de dépôt d'Al_2O_3 par ALD ; **d)** tendance tracée à partir de l'épaisseur de la couche amorphe observée en surface des nano-fils.

Des cartographies EDX ont été conduites sur chaque type d'échantillons décrits sur les images TEM de la **Figure II.C-6**. L'analyse a été conduite en plusieurs zones des nano-fils détachés de leur substrat afin d'étudier l'évolution de l'épaisseur du dépôt le long du nano-fil. La **Figure II.C-7** présente les résultats de cartographies obtenues pour un nano-fil d'environ 50 nm de diamètre, recouvert de 3 nm d'Al_2O_3, aux deux extrémités et au centre du nano-fil. On constate dans un premier temps la présence de la couche amorphe déjà observée précédemment, dont l'épaisseur reste à peu près constante et égale à 3 nm quelle que soit le zone étudiée. Les cartographies EDX permettent de confirmer que cette couche en surface est bien constituée d'un oxyde d'aluminium, avec une prééminence des signaux de l'aluminium et de l'oxygène, et une absence du signal correspondant au silicium. Les profils élémentaires intégrés sur l'épaisseur des nano-fils offrent une comparaison facilitée entre les trois zones du nano-fil observées, avec des maxima d'intensité EDX de l'aluminium et de l'oxygène sur le pourtour du nano-fil, d'une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 3 à 4 nm, et un signal à peu près constant dans le centre du nano-fil. Au contraire, le signal du silicium est minimal sur le pourtour du nano-fil, et augmente progressivement pour être maximal vers le milieu du nano-fil, où la proportion du silicium est maximale dans l'épaisseur sondée par le faisceau d'électrons. La constance de l'épaisseur de la couche d'Al_2O_3 quelle que soit la position sur nano-fil constitue un argument en faveur d'une bonne conformité du dépôt d'alumine, qui recouvre uniformément le nano-fils. Ce dépôt conforme et sans aspérités permet de passiver la surface du silicium, et remplace la couche d'oxyde natif de silicium, en empêchant sa reformation au contact de l'atmosphère.

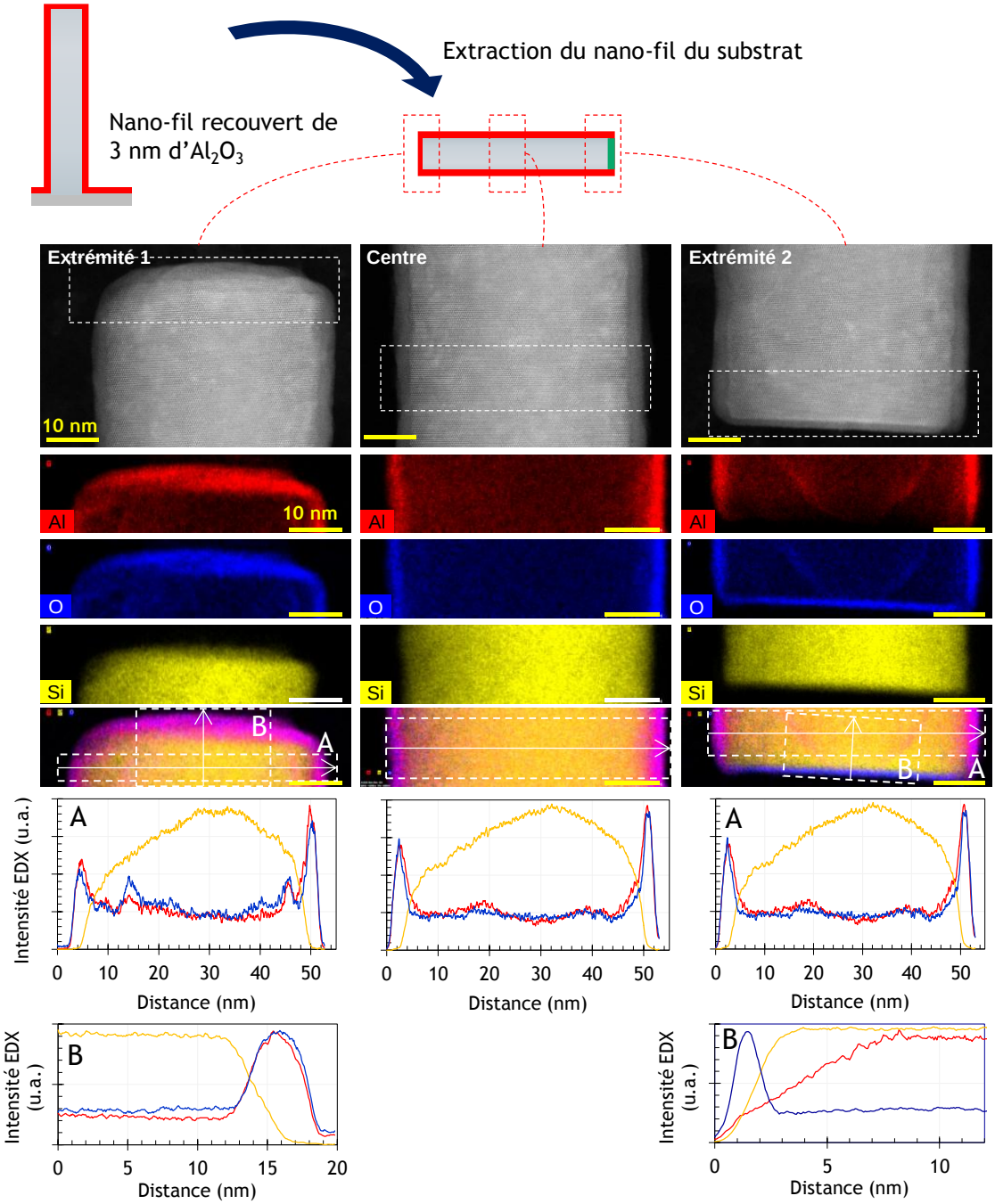


Figure II.C-7 : images de microscopie électronique à balayage en transmission mesurées au détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field), et cartographies dispersives en énergie (EDX) correspondantes obtenues en trois points distincts d'un nano-fil d'environ 50 nm de diamètre recouvert de 3 nm d'alumine par ALD. Les profils élémentaires correspondants aux zones en pointillés sur les cartographies EDX sont indiqués.

Les profils élémentaires selon des directions parallèles au nano-fil ont été tracés aux extrémités de celui-ci (correspondant aux zones « B » notées sur les cartographies combinées de la **Figure II.C-7**). On observe que pour l'extrémité 1, soumise au dépôt d'Al_2O_3 par ALD, les signaux de l'oxygène et de l'aluminium présentent des maxima quasi confondus, alors que pour l'extrémité 2, seul l'oxygène présente un pic, en l'absence d'aluminium. En effet, pour l'extrémité 2, raccordée au substrat lors du dépôt ALD, aucun dépôt d'Al_2O_3 n'est intervenu sur la section du nano-fil, celle-ci s'est donc oxydée après détachement du nano-fil sous air, d'où le profil mesuré, correspondant à la couche d'oxyde natif formée sur la section. Au contraire, l'extrémité 1 étant exposée au dépôt d'ALD, un dépôt conforme d'Al_2O_3 y est

intervenu, empêchant la reformation de l'oxyde natif de la même manière que sur le reste de la paroi du nano-fil.

Des cartographies et profils élémentaires similaires ont été conduits sur des nano-fils recouverts de 1 et 5 nm d'Al_2O_3, dont des exemples représentatifs sont décrits en **Figure II.C-8**. Concernant les Si-NWs / 5 nm Al_2O_3, des résultats sensiblement comparables à ceux des nanofils recouverts de 3 nm d'alumine sont obtenus (outre l'épaisseur plus importante d'alumine visible sur les cartographies). En revanche, pour ceux recouverts de 1 nm d'Al_2O_3, la faiblesse de l'épaisseur de la couche d'alumine ne permet pas d'observer de pics nets d'intensité pour les signaux de l'aluminium et de l'oxygène en surface des nano-fils. Le signal de l'aluminium semble recouvrir à peu près uniformément la surface du nano-fils, cependant l'allure différente des pics de l'oxygène laisse envisager la présence d'oxyde de silicium sur la surface.

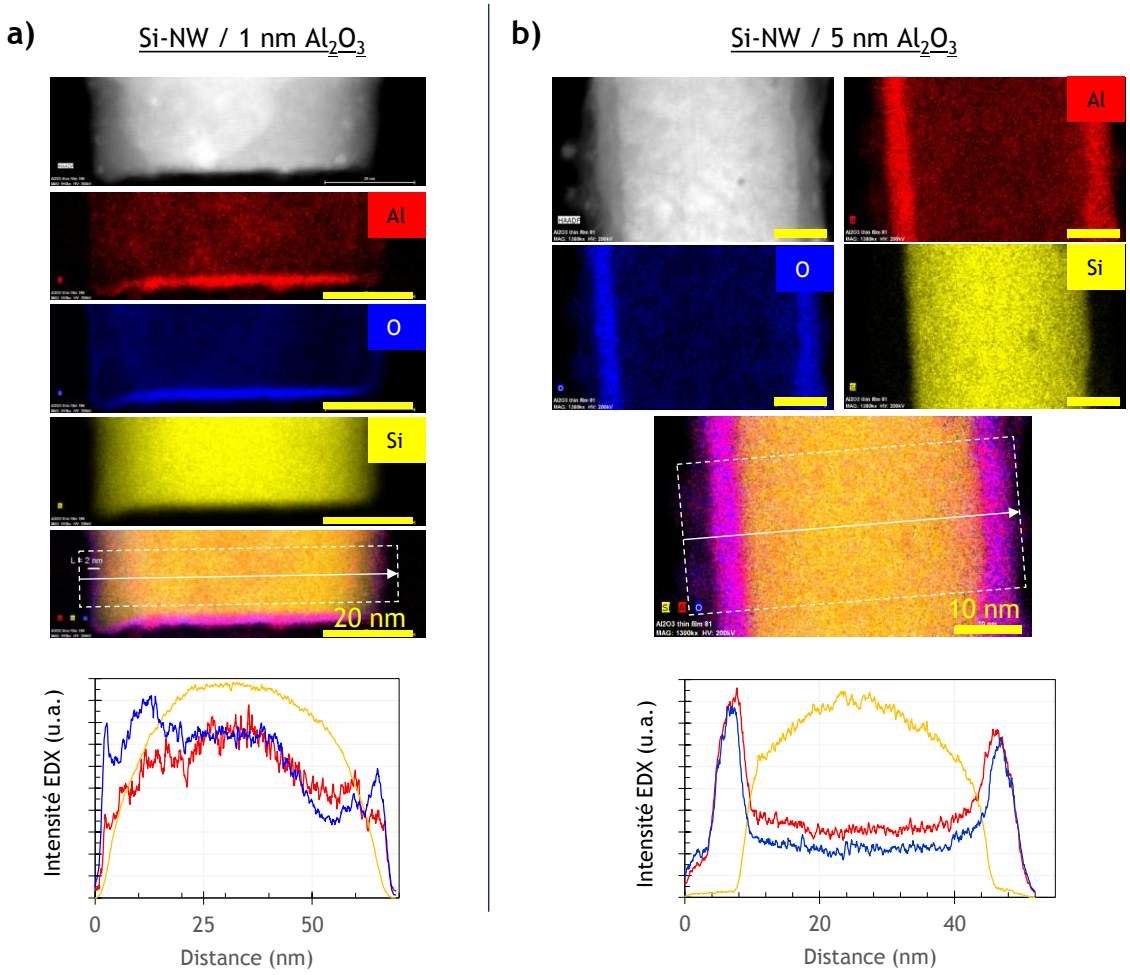


Figure II.C-8 : images MET, cartographies élémentaires et profils tracés pour des nano-fils de silicium recouverts de 1 et 5 nm d'Al_2O_3.

Un modèle simple a été conçu afin de rendre compte de l'allure des profils élémentaires mesurés sur la paroi des nano-fils. Ce modèle, décrit sur la **Figure II.C-9**, suppose une intégration linéaire du signal EDX de chaque élément, sur une tranche d'épaisseur infinitésimale du nano-fil recouvert d'Al_2O_3, dont la géométrie est assimilée à un cylindre de silicium de rayon R, entouré d'une coquille d'alumine d'épaisseur constante e. Ce modèle donne des signaux correspondants à ceux décrits sur la **Figure II.C-9 b)** sur le profil d'un nano-fil, en partant de son centre, selon l'épaisseur d'alumine déposée. L'intensité du signal EDX mesurée selon ce modèle présente une allure relativement proche de celle des profils déjà décrits sur la **Figure II.C-7** et la **Figure II.C-8**, avec un pic de largeur croissante avec l'épaisseur d'Al_2O_3 déposée pour le signal de l'oxygène et de l'aluminium sur le pourtour du nano-fil, et un maximum de

l'intensité du signal du silicium au centre du nano-fil. Ce modèle suppose cependant une intégration du signal sur une tranche d'épaisseur infinitésimale, qui ne prend donc pas en compte la largeur du faisceau d'électrons utilisée ainsi que les divers phénomènes de diffraction ou la résolution du détecteur. Ce modèle a donc été affiné par convolution avec un filtre de Hamming, permettant de prendre en compte ces divers phénomènes. La convergence du modèle ainsi affiné permet d'interpoler de façon très précise le signal obtenu, comme on peut l'observer sur les **Figure II.C-9 c)**, **d)** et **e)**, où la courbe verte correspond à la modélisation du signal du modèle correspondant à un nano-fil de 42 nm de diamètre, recouvert de 5 nm d'alumine, convolué avec un filtre de Hamming de 3 nm de largeur à mi-hauteur.

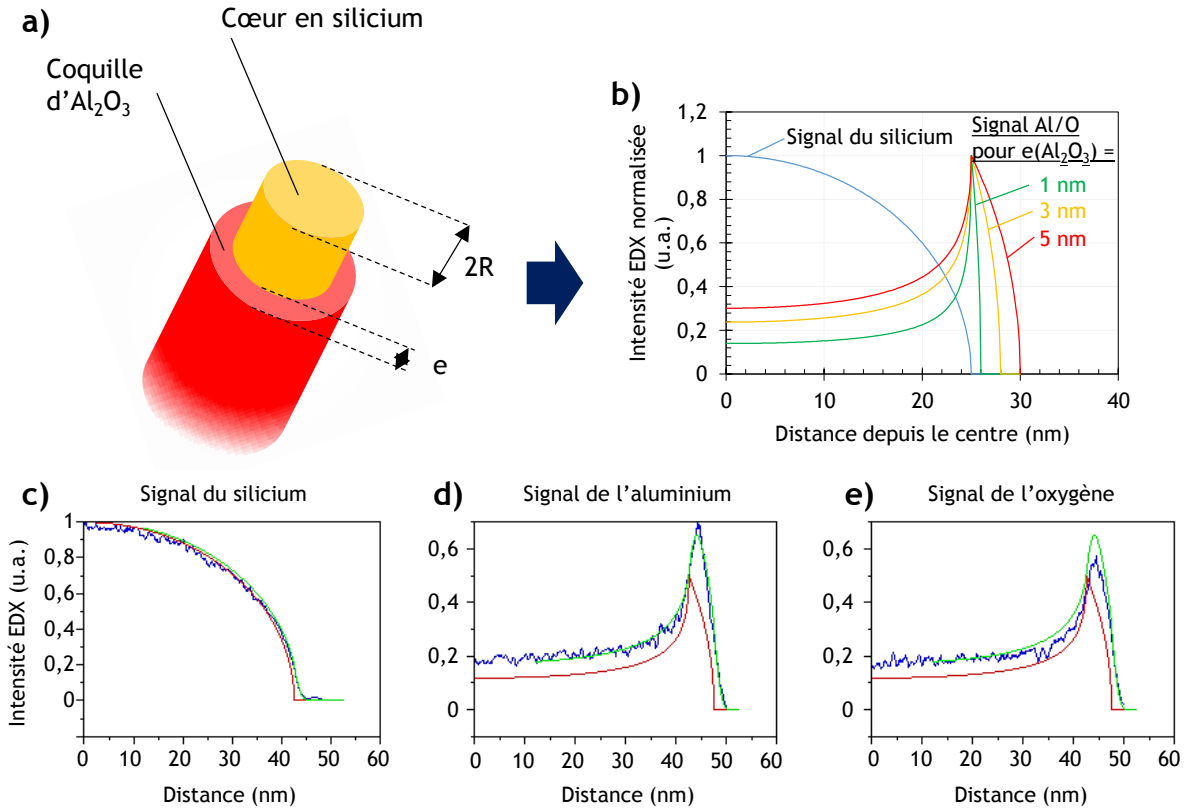


Figure II.C-9 : modèle du signal mesuré en EDX, intégré selon le profil décrit en **a)** ; **b)** interpolation théorique idéale pour plusieurs épaisseurs d'alumine déposée sur un nano-fil de 25 nm de rayon ; **c)**, **d)** et **e)** interpolation sur le profil EDX mesuré sur un nano-fil de 42 nm de rayon recouvert de 5 nm d'alumine (courbe bleue). L'interpolation avec (courbe verte) et sans (courbe rouge) prise en compte de l'ouverture angulaire du détecteur, de la largeur du faisceau d'électrons et de la diffraction sont figurées. Cette prise en compte s'effectue par convolution du modèle avec un filtre de Hamming de largeur à mi-hauteur de 3 nm.

La caractérisation morphologique et élémentaire du dépôt nous a permis de constater la très bonne conformité du dépôt d'alumine sur la surface des nano-fils, qui, pour des épaisseurs de 3 et 5 nm, se présente sous la forme d'une couche uniforme, dépourvue d'aspérité, suivant parfaitement la surface du nano-fil sous-jacent. L'excellente stabilité chimique de l'alumine peut apporter une passivation des nanostructures, en remplaçant une couche d'oxyde native peu stable, passivation dont l'influence sur les propriétés électrochimiques des électrodes sera étudiée dans le paragraphe suivant.

III. Performances électrochimiques d'électrodes de silicium fonctionnalisé par Al_2O_3

On conduit des mesures électrochimiques en demi-cellule et en dispositif supercondensateur sur des électrodes de silicium plan, des nano-fils « 0 » de 50 µm de long (voir nomenclature du chapitre III), et des nano-arbres de silicium. Les études préliminaires sur silicium plan décriront dans un premier temps l'effet de la couche d'alumine déposée sur le silicium sur les performances électrochimiques des électrodes, puis les résultats sur les nano-fils et les nano-arbres permettront d'observer si les effets constatés sur silicium plan sont transposables pour des électrodes possédant des surfaces spécifiques beaucoup plus importantes.

III.A. Résultats sur silicium plan

III.A.1. Étude en demi-cellule

Une caractérisation complète d'électrodes de silicium plan oxydé nativement, et recouvert de 1, 2, 3 et 5 nm d'Al_2O_3 a été conduite suivant le protocole décrit au chapitre III. Les échantillons de silicium (111), fortement dopés n afin d'assurer une bonne conduction électronique, ont été préalablement préparés selon les procédures standard de nettoyage du silicium, et ceux soumis au dépôt par ALD ont été désoxydés avant de procéder au dépôt ALD. La fenêtre électrochimique des électrodes a été mesurée par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage relativement élevée (1 et 10 $V.s^{-1}$) car, ainsi qu'observé dans le chapitre précédent, des phénomènes de courants de fuite ou de résistivité viennent parasiter la mesure à plus faible vitesse de balayage. De plus, les électrodes planes possèdent une capacité modeste (de l'ordre de 2 à 5 $\mu F.cm^{-2}$), donnant des courants capacitifs à faible vitesse de balayage extrêmement faibles, difficiles à mesurer avec les appareils d'électrochimie du laboratoire. La **Figure III.A-10 a)** présente l'étude de la fenêtre électrochimique d'une électrode de silicium recouvert de 5 nm d'alumine. On constate que cette fenêtre peut être sensiblement accrue, de façon symétrique vers les potentiels négatifs et positifs jusqu'à -3,5 et 2,5 V vs. Ag/Ag^+, sans apparition de pics redox pouvant signaler une dégradation de l'électrolyte. Cette fenêtre électrochimique extrêmement large de 6 V surpasse la fenêtre de stabilité électrochimique de l'EMI-TFSI mesurée sur électrode de platine ou de carbone vitreux, de l'ordre d'au maximum 4,7 V.[45][46] L'étude, reproduite sur des électrodes recouvertes de 1, 2 et 3 nm permet de tracer la tendance décrite en **Figure III.A-10 b)**, montrant une augmentation sensible de la plage de stabilité de l'électrolyte avec l'épaisseur d'alumine, dépassant 5 V pour des épaisseurs d'alumine supérieures ou égales à 2 nm.

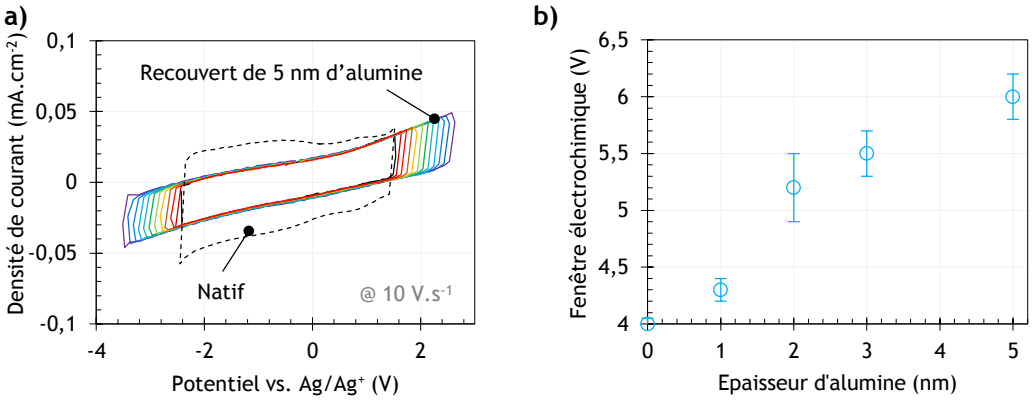


Figure III.A-10 a) CV à 10 $V.s^{-1}$ d'un échantillon plan de silicium (111) fortement dopé n, recouvert de 5 nm d'alumine par ALD après désoxydation, pour une fenêtre électrochimique croissante de 4 à 6 V par pas de 0,2 V (de -2,5 ; +1,5 V vs. Ag/Ag^+ à -3,5 ; +2,5 V vs Ag/Ag^+) ; en pointillés noir, la réponse du silicium natif à 10 $V.s^{-1}$, entre -2,5 et +1,5 V vs. Ag/Ag^+ ; **b)** évolution de la fenêtre électrochimique du silicium plan, selon l'épaisseur déposée d'alumine par ALD, mesurée par CV dans EMI-TFSI à des vitesses de balayage de 1 et 10 $V.s^{-1}$.

Cependant, on constate une diminution de la capacité concomitante à l'augmentation de la fenêtre électrochimique, avec des courants capacitifs diminuant lorsque l'épaisseur d'alumine déposée sur le silicium augmente. L'origine et l'étendue de cette variation seront décrites plus en détail par la suite.

III.A.2. Étude en dispositifs

Des supercondensateurs symétriques ont été assemblés à partir de ces électrodes de silicium plan recouverts d'une épaisseur variable d'alumine. Les caractérisations électrochimiques des dispositifs ainsi formés suivent un protocole similaire à celui décrit au chapitre III. La **Figure III.A-11** détaille les résultats obtenus en spectroscopie d'impédance électrochimique, et au cours du cyclage galvanostatique des dispositifs, durant un million de cycles à ± 1 mA.cm^{-2} entre 0 et 4 V. On constate premièrement l'allure quasi idéale des diagrammes de Bode des dispositifs, avec des angles de phase très proches de -90 ° pour des fréquences inférieures à 10 kHz. Ce comportement capacitif à très haute fréquence s'explique par la relative faiblesse de la capacité des dispositifs, due à l'absence de rugosité de surface, contrairement aux électrodes nanostructurées. Ainsi, la surface spécifique des électrodes est, si l'on néglige les aspérités de la surface du silicium plan,[1] égale à la surface géométrique des électrodes donnant des valeurs de capacité de l'ordre de 1,25 µF.cm^{-2} à 1 Hz pour un supercondensateur symétrique utilisant des électrodes de silicium oxydé nativement. La capacité diminue drastiquement avec l'ajout d'alumine par ALD, avec des valeurs de 0,75 ; 0,62 ; 0, 5 et 0,35 µF.cm^{-2} respectivement pour 1, 2, 3 et 5 nm d'Al_2O_3 déposé. De façon très intéressante, si l'on trace l'inverse de ces capacités en fonction de l'épaisseur d'alumine, on observe une évolution relativement linéaire, ainsi qu'exposé en **Figure III.A-11 c)**.

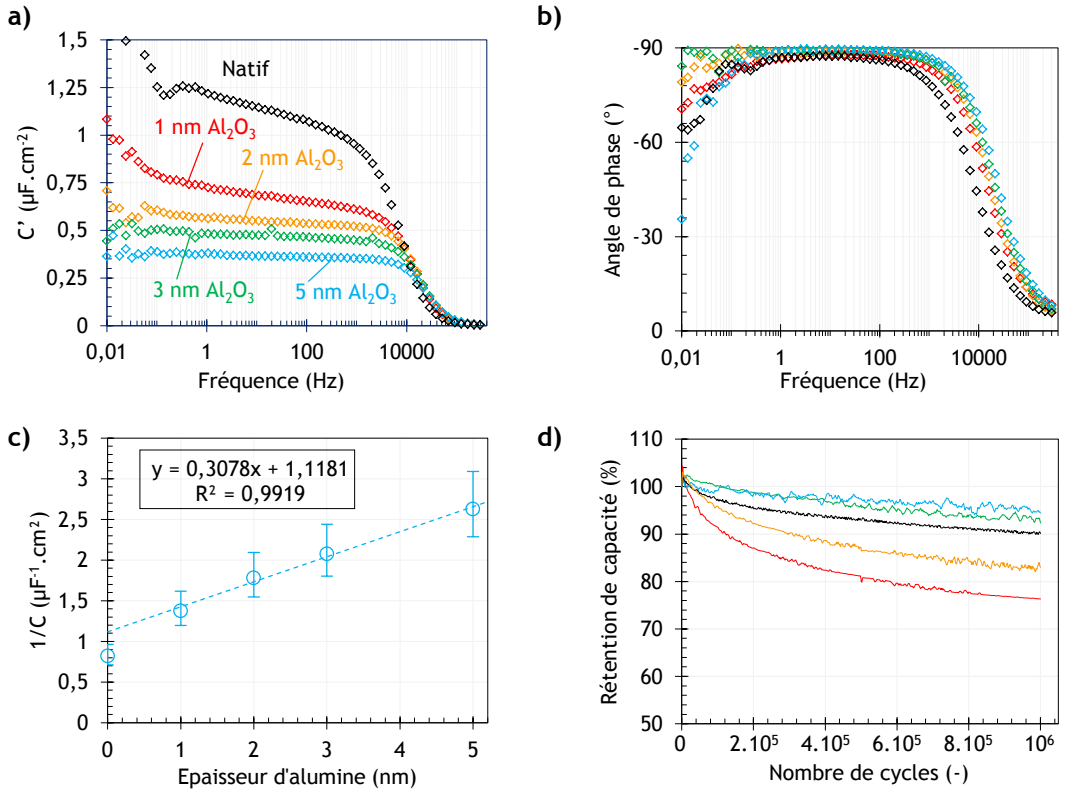


Figure III.A-11 a) et **b)** diagramme de Bode (partie réelle de la capacité et angle de phase) de dispositifs supercondensateurs symétriques utilisant des électrodes de silicium plan recouverts d'alumine ; **c)** inverse de la capacité mesurée sur les diagrammes de Bode à 1 Hz, en fonction de l'épaisseur d'alumine déposée ; **d)** évolution de la capacité au cours d'un million de cycles de charge/décharge galvanostatiques à ± 1 mA.cm^{-2} entre 0 et 4 V selon l'épaisseur d'alumine déposée.

[1] Le fabriquant du wafer de silicium estime la rugosité moyenne à moins de 2 nm RMS. Il est possible que cette rugosité varie suite aux traitements chimiques conduits sur l'échantillon, pouvant graver le silicium et donc accroitre la surface développée.

Ainsi qu'exposé sur la **Figure I.C-2**, l'ajout d'une couche d'alumine à la surface des électrodes revient à déposer un diélectrique entre l'électrode conductrice électronique, et l'électrolyte conducteur ionique, transformant la structure de la double couche électrochimique à l'interface. Si l'on suit une description « Helmholtzienne » de la double couche électrochimique, la formule **(I.B-3)** du chapitre I devient :

$$\frac{1}{C}\ \alpha\ \frac{e_{Al_2O_3}}{\varepsilon_{Al_2O_3}.\ S}+\frac{e_{DCE}}{\varepsilon_{DCE}.S} \qquad \textbf{(III.A-3)}$$

où $e_{Al_2O_3}$ et e_{DCE} sont les épaisseurs respectives d'alumine et de la double couche électrochimique dans l'électrolyte, $\varepsilon_{Al_2O_3}$ et ε_{DCE} les permittivités diélectriques de l'alumine et de la double couche électrochimique, et S la surface développée par l'électrode. Cette équation, valable pour une unique interface « électrode / alumine / électrolyte », peut être étendue à un supercondensateur symétrique en considérant la possible asymétrie existant entre les deux électrodes, on obtient alors une dépendance de la capacité totale du dispositif C_{tot} sous cette forme :

$$\frac{1}{C_{tot}}\ \alpha\ \gamma_1\left(\frac{e_{Al_2O_3}}{\varepsilon_{Al_2O_3}.\ S}+\frac{e_{DCE}}{\varepsilon_{DCE}.S}\right)+\gamma_2\left(\frac{e_{Al_2O_3}}{\varepsilon_{Al_2O_3}.\ S}+\frac{e_{DCE}}{\varepsilon_{DCE}.S}\right) \qquad \textbf{(III.A-4)}$$

où γ_1 et γ_2 constituent les coefficients d'asymétrie entre les capacités des électrodes. Ce modèle extrêmement simplifié ignore complètement l'influence du matériau d'électrode sur la capacité (assimilé dans ce modèle à un conducteur électrique parfait, ce qui n'est évidemment pas le cas pour le silicium), et suppose une absence d'influence de la couche d'alumine sur l'épaisseur et la permittivité diélectrique de la double couche électrochimique. Ce modèle linéaire permet cependant de postuler une dépendance de l'inverse de la capacité des électrodes ou des dispositifs avec l'épaisseur d'alumine déposée sur le matériau, dépendance qui semble vérifiée expérimentalement.

Si l'on suppose une parfaite symétrie des électrodes, avec $\gamma_1 = \gamma_2$ et que la surface développée S est égale à la surface géométrique des électrodes (1 cm^2), on peut calculer la valeur de la permittivité diélectrique de l'alumine grâce à la pente obtenue sur la courbe de la **Figure III.A-11 c)**. Le calcul donne une valeur de permittivité relative de 7,3, remarquablement en accord avec les valeurs classiques de permittivité relatives de l'alumine déposée par ALD (généralement comprises entre 7 et 9)[24], ce qui permet de confirmer la pertinence du modèle utilisé. Les valeurs de permittivité à l'interface électrode/électrolyte et l'épaisseur de la double couche électrochimique dans EMI-TFSI n'étant pas connues, il est difficile d'extraire des informations fiables de l'ordonnée à l'origine de la modélisation. En revanche, on constate que la capacité des dispositifs utilisant des électrodes oxydées nativement est largement supérieure à celle des supercondensateurs utilisant un dépôt d'Al_2O_3. Cette valeur est même supérieure à celle qui serait observée pour une épaisseur nulle d'alumine, si l'on extrapole à partir du modèle (!). On peut donc supposer que la couche d'oxyde de silicium à une influence non négligeable sur la capacité de double couche observée.

Lors des tests de vieillissement des dispositifs, via un million de cycles de charge/décharge (**Figure III.A-11 c)**) on constate, pour le dispositif utilisant des électrodes de silicium natif, une tendance relativement comparable avec celle obtenue précédemment sur les échantillons de nano-fils et de nano-arbres de silicium, avec une chute d'environ 10 % de la capacité au cours du cyclage. Très curieusement, les dispositifs possédant 1 et 2 nm d'alumine déposée en surface se comportent moins bien lors du vieillissement, avec respectivement 24 et 16 % de pertes de capacité. Concernant les échantillons recouverts de 1 nm d'Al_2O_3, on a vu aux paragraphes précédent que la couverture d'alumine n'était que parcellaire sur le silicium, avec l'existence d'oxyde de silicium en surface, ce qui peut expliquer cette passivation incomplète, voire inférieure à celle de l'oxyde natif non modifié. Il est possible que la passivation apportée par 2 nm d'alumine suive une tendance comparable. Pour des épaisseurs plus importantes d'alumine, une passivation remarquable semble intervenir, avec des réductions de 5 et 7 % de la capacité pour 5 et 3 nm d'Al_2O_3. L'ajout d'une couche d'alumine d'épaisseur supérieure à 2-3 nm permet ainsi de réduire sensiblement la dégradation de la capacité des dispositifs durant le cyclage.

L'étude de la gamme de potentiels utilisable en fonction de l'épaisseur d'alumine a été conduite par CV à 1 $V.s^{-1}$, ainsi que mis en image **Figure III.A-12**. On constate ainsi une tendance similaire à celle observée en demi-cellule, avec une large augmentation de la fenêtre d'utilisation des supercondensateurs, passant de 4 V pour du silicium natif, à 4,3 ; 5,1 ; 5,4 et 6 V pour des échantillons recouverts de respectivement 1, 2, 3 et 5 nm d'Al_2O_3. Cette amélioration extrêmement importante du potentiel de cellule imposable au dispositif peut être expliquée par la passivation apportée par la couche de diélectrique en surface des électrodes. On peut émettre l'hypothèse que cette couche de diélectrique va apporter une barrière au transfert d'électron à travers l'interface électrode/électrolyte, qui va générer des surtensions à la dégradation de l'électrolyte, dont l'amplitude va croitre avec l'épaisseur de diélectrique. Ces surtensions vont permettre de réduire drastiquement la cinétique de dégradation de l'électrolyte à des potentiels très élevés, donnant des valeurs de courants faradiques relativement modérés alors qu'une différence de potentiel très importante (jusqu'à 8 V !) est imposé entre les deux électrodes du dispositif (**Figure III.A-12 b)**). Ainsi, ces barrières cinétiques à la dégradation de l'électrolyte vont permettre d'atteindre des valeurs de tensions largement supérieures à la gamme de stabilité électrochimique de l'électrolyte, mesurée sur électrode de platine. En revanche, cette augmentation de la fenêtre électrochimique intervient au détriment de la capacité des dispositifs, qui se retrouve diminuée par l'intercalation d'une couche de diélectrique, augmentant l'épaisseur de la double couche électrochimique.

L'ajout d'une couche diélectrique d'épaisseur restreinte apporte un fonctionnement de type « condensateur électrolytique diélectrique » au dispositif. En effet, une partie de la chute de potentiel à l'interface électrode/électrolyte intervient au sein du diélectrique plutôt que dans la double couche seule (cas d'un pur EDLC). Cependant, l'épaisseur extrêmement réduite de cette couche de diélectrique, de quelques nanomètres, semble permettre de conserver un caractère supercapacitif au dispositif, puisqu'on n'observe aucune diminution brutale de la capacité entre silicium natif et les électrodes ainsi modifiées. On obtient ainsi des dispositifs présentant un comportement intermédiaire entre le supercondensateur et le condensateur électrolytique. Des analyses par simulation numérique permettraient une meilleure compréhension de cette transition, notamment en permettant d'évaluer la part de la capacité provenant du diélectrique et celle provenant de la double couche.

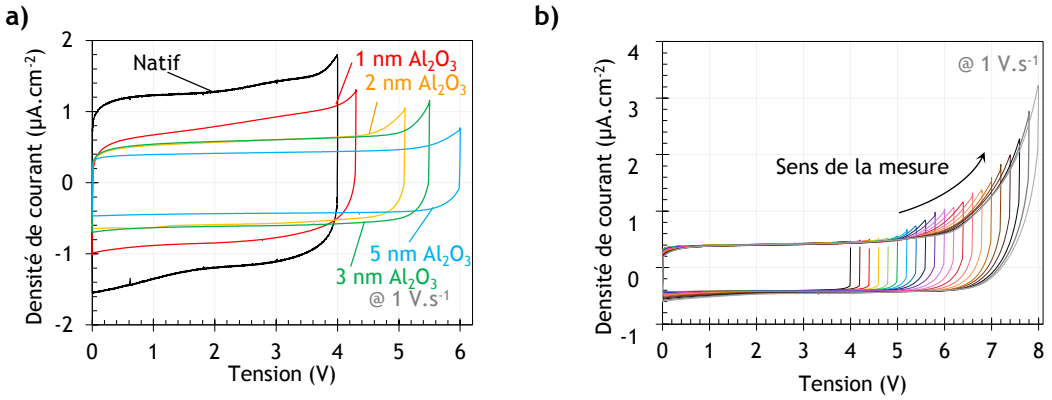


Figure III.A-12 a) cyclo-voltampérogrammes des dispositifs à électrodes de silicium plan, après 1 million de cycles de charge/décharge, à la fenêtre électrochimique maximale observée ; **b)** étude de la fenêtre de potentiels admissibles pour un dispositif symétrique à électrodes de silicium plan recouvert de 5 nm d'Al_2O_3

Un élément relativement curieux fut observé lors des analyses de la fenêtre électrochimique des dispositifs. En effet, l'étude a été conduite en augmentant progressivement la borne supérieure du potentiel en CV à 1 $V.s^{-1}$ (mesure « aller »), puis en réalisant plusieurs cycles entre 0 V et la borne maximale, et enfin en réduisant progressivement la borne supérieure pour retourner à une fenêtre de 4 V (mesure « retour »), ainsi que mis en image **Figure III.A-13** pour un dispositif utilisant des électrodes recouvertes de 5 nm d'Al_2O_3. Une évolution très importante de l'allure des voltampérogrammes est observée entre la mesure « aller » et la mesure « retour », avec une réduction sensible des pics à forts potentiels. Le balayage à très forte différence de potentiel réduit progressivement l'intensité des pics

obtenus, améliorant la réponse électrochimique sans dégradation apparente des propriétés supercapacitives des électrodes.

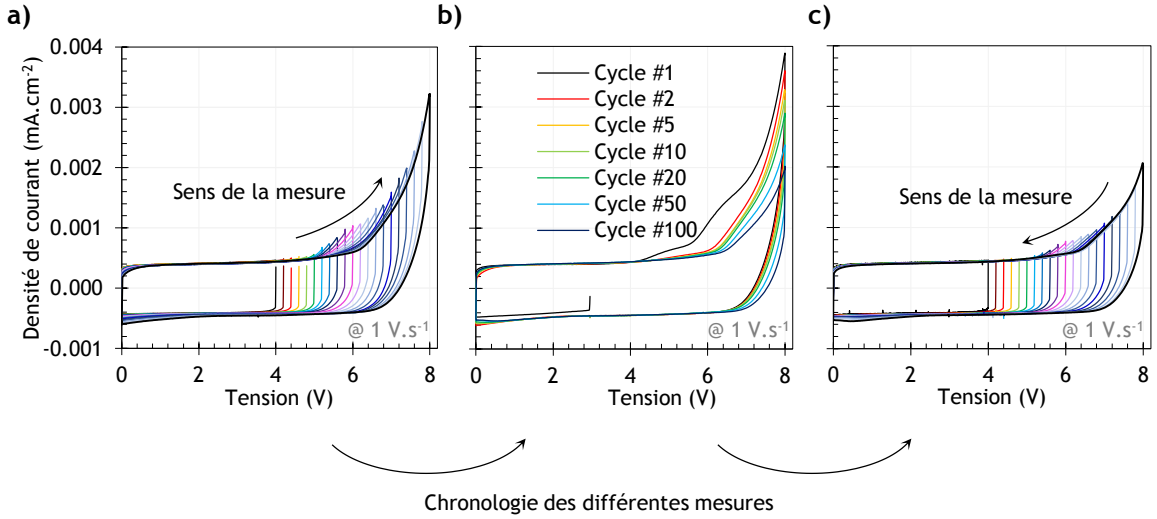


Figure III.A-13 : étude de la gamme de potentiels utilisables pour un dispositif symétrique à électrodes de silicium plan recouvert de 5 nm d'Al_2O_3, après un million de cycles de charge/décharge galvanostatiques sous ± 1 mA.cm^{-2}, entre 0 et 4 V : **a)** premières CV après cyclage, avec augmentation progressive de la borne supérieure de potentiel de 4 à 8 V par pas de 0,1 V (une courbe sur deux a été omise sur cette figure, par soucis de clarté) ; **b)** 100 cycles de CV à 1 V.s^{-1}, entre 0 et 8 V ont ensuite été conduits ; **c)** enfin, des CV dont la borne supérieure de potentiel a été diminuée de 8 à 4 V par pas de 0,1 V ont été conduites sur le dispositif.

Ce phénomène peut être dû à l'apparition d'une structuration de la double couche électrochimique à des potentiels importants, structuration perdurant pendant un laps de temps suffisant pour affecter les cycles de CV suivants, réalisés à des potentiels plus faibles. Il peut aussi s'agir d'une consommation d'espèces réactives présentes en surface, dont l'élimination permet d'améliorer l'allure de la réponse en CV. Cette dépendance de la réponse électrochimique en CV aux traitements antérieurs appliqués au dispositif rend difficile une détermination absolue de la fenêtre de stabilité électrochimique, les paramètres utilisés pour déterminer la limite de stabilité dépendant fortement des traitements et caractérisations conduites précédemment.

L'autodécharge des dispositifs a été étudiée par charge potentiostatique sous 4 V durant 60 s et auto-décharge en circuit ouvert, suivi durant 10 minutes. Ces tests ont été conduits avant cyclage et les résultats obtenus sont décrits en **Figure III.A-14**.

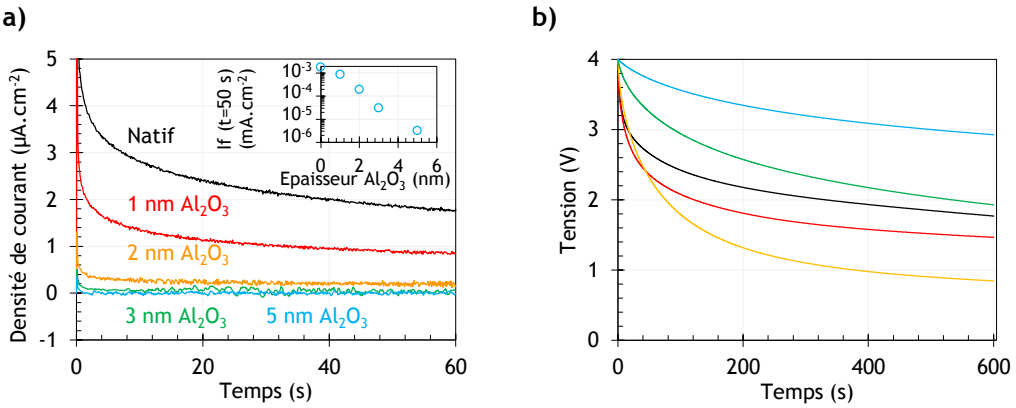


Figure III.A-14 a) charge potentiostatique sous 4 V pendant 60 secondes de supercondensateurs à électrodes de silicium plan selon l'épaisseur d'alumine déposée (en insert : courant final mesuré sur les 10 dernières secondes de la charge, selon l'épaisseur d'alumine déposée ; **b)** autodécharge des supercondensateurs à la suite de la charge potentiostatique précédente, mesurée durant 10 minutes.

Lors de la charge, le courant diminue plus rapidement lorsque l'épaisseur d'alumine déposée sur les électrodes augmente, avec un courant moyen mesuré sur les 10 dernières secondes de la charge suivant une décroissance quasi exponentielle avec l'épaisseur d'Al_2O_3. La charge intervenant durant les premiers tests conduits sur les dispositifs (avant d'effectuer 1 million de cycles de charge/décharge entre 0 et 4 V), il est possible que la passivation de surface apportée par l'oxyde natif soit encore imparfaite, générant un courant de fuite important lorsqu'une différence de potentiel de 4 V est imposée entre les bornes des dispositifs. Au contraire, la résistance au transfert d'électron apportée par des couches d'alumine permet de réduire drastiquement les courants de fuites à 4 V, limitant vraisemblablement la dégradation de l'électrolyte ou d'impuretés présentes dans l'électrolyte, et les courants permettant de renforcer l'oxyde natif.

Les résultats obtenus pour l'autodécharge sont en revanche légèrement différents de ceux attendus. En effet, l'autodécharge des supercondensateurs avec 1 et 2 nm d'Al_2O_3 est plus rapide que pour celui utilisant des électrodes de silicium natif. 75 % de la tension initiale est ainsi perdue au cours de 10 minutes d'autodécharge pour le supercondensateur présentant des électrodes recouvertes de 2 nm d'Al_2O_3, pour 50 % pour l'échantillon natif. Cette très forte autodécharge, malgré la réduction des courants de fuite apportée par l'alumine, ne peut intervenir du fait de la redistribution de charge au sein de la porosité, puisque les électrodes sont planes. A priori cette autodécharge provient donc de la diffusion des ions de la double couche électrochimique vers l'électrolyte massif, diffusion facilité lorsqu'une couche de diélectrique réduit la force des interactions électrostatiques entre l'électrode et les ions de l'électrolyte. En revanche, l'autodécharge obtenue avec 3 et 5 nm d'Al_2O_3 est moins rapide, avec une perte respective de 50 et 25 % de la différence de potentiel initiale après 10 minutes. Ce résultat est en contradiction avec celui obtenu pour 1 et 2 nm d'Al_2O_3, signifiant l'existence de phénomènes antagonistes à l'œuvre lors de l'autodécharge, phénomènes dont l'étude n'a pu être conduite plus avant faute de données et de moyens d'analyse précis, telle qu'une étude par modélisation moléculaire de la double couche.

En conclusion, l'étude des performances électrochimiques des électrodes de silicium plan recouvert d'Al_2O_3 en demi-cellule et en dispositif supercondensateur a permis d'observer plusieurs phénomènes :

- Une augmentation de la fenêtre électrochimique des électrodes et des dispositifs avec l'épaisseur d'alumine, concomitante à une réduction de la capacité selon une relation en $1/C \propto e(Al_2O_3)$, cette dernière étant en accord avec une description de la double couche électrochimique de type Helmholtzienne.
- Une amélioration de la stabilité au cyclage pour des épaisseurs supérieures ou égales à 3 nm d'Al_2O_3.
- L'influence de la réponse électrochimique en CV aux caractérisations précédemment conduites, l'imposition d'une différence de potentiel élevé améliorant sensiblement la réponse par la suite.
- Une réduction des courants de fuite avec l'épaisseur d'alumine, avec des effets variables sur l'autodécharge des supercondensateurs.

Le paragraphe suivant permettra d'observer si les effets observés du dépôt d'Al_2O_3 par ALD sur silicium plan sont conservés sur des nanostructures de silicium crues par CVD. En effet, malgré l'excellente conformité du dépôt par ALD, il n'est pas nécessaire que celui-ci puisse recouvrir l'ensemble de la surface spécifique des électrodes pour apporter la passivation des nanostructures. De plus, la chimie de surface des nano-fils de silicium peut interférer avec le dépôt, le rendant moins efficace sur les nano-fils de silicium que sur le silicium plan.

III.B. Nano-fils de silicium

L'ensemble de cette étude a été conduite sur des nano-fils « 0 » de 50 µm de long, préalablement désoxydés par immersion dans de l'acide fluorhydrique avant dépôt de 1, 2, 3 et 5 nm d'Al_2O_3. La reproductibilité des phénomènes observée a été étudiée par répétition de l'ensemble des expériences sur deux lots d'échantillons de nano-fils obtenus dans les mêmes conditions. De la même manière que pour le silicium plan, la caractérisation électrochimique en demi-cellules et en supercondensateurs des échantillons suivent des procédures similaires à celles décrites dans le chapitre III.

III.B.1. Etude en demi-cellule

Les échantillons de nano-fils de silicium natifs ou recouverts d'alumine ont été soumis dans un premier temps à 100 cycles de CV à 1 V.s^{-1} entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag$^+$, livrant les résultats décrits en **Figure III.B-15**. On remarque la diminution très sensible de l'intensité des pics en oxydation et en réduction intervenant durant les premiers cycles de CV, avec l'épaisseur d'alumine déposée. Cela permet de constater l'amélioration de la passivation de surface du silicium recouvert d'Al_2O_3, avec la disparition des pics attribués à l'oxydation du silicium par les traces d'eau et d'oxygène présentes dans le liquide ionique, ou encore dues aux impuretés du liquide ionique (halogènes, métaux…) ou aux défauts de surface du silicium. La disparition complète de ces courants pour des épaisseurs supérieures ou égales à 3 nm montre l'absence de contact entre le silicium (oxydé ou non) et le liquide ionique, dénotant l'excellente conformité du dépôt sur toute la surface des nano-fils.

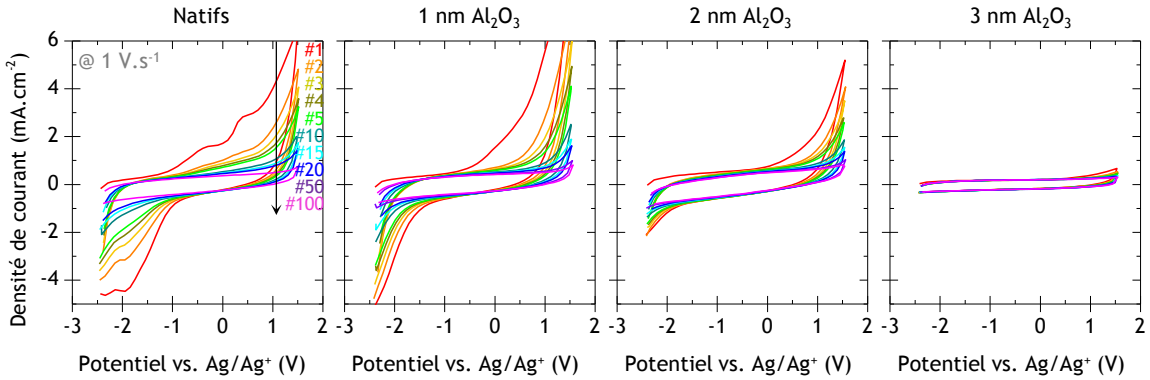


Figure III.B-15 : évolution des cent premiers cycles de CV à 1 V.s^{-1} entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag$^+$ d'électrodes de nano-fils « 0 » de 50 µm de long en demi-cellule, selon l'épaisseur d'alumine déposée. Les échelles en abscisse et en ordonnée des courbes sont identiques.

En revanche, ainsi que déjà observé précédemment, l'ajout d'alumine entraine une diminution de la capacité des électrodes étudiées, ainsi qu'on peut le voir décrit sur la **Figure III.B-16**. Contrairement au silicium plan, la capacité des nano-fils de silicium natif est proche de celle obtenue pour ceux recouverts de 1 nm d'Al_2O_3, ce qui laisserait envisager que l'effet de l'oxyde natif (dont l'épaisseur est de l'ordre de 2 nm) sur la capacité est équivalent à celui d'un nm d'Al_2O_3. L'allure des voltampérogrammes obtenus s'améliore avec l'épaisseur d'alumine déposée, notamment avec une réduction des courants de fuite des dispositifs, visibles par la réduction de l'inclinaison des voltampérogrammes de la **Figure III.B-16 a)**. De la même manière qu'observée au chapitre III, la capacité diminue de façon assez importante avec la vitesse de balayage (voir **Figure III.B-16 c)**), cependant cette diminution semble moins marquée pour les électrodes recouvertes de 3 et 5 nm d'alumine, un effet pouvant découler de la réduction des courants de fuite à faible vitesse de balayage, courants de fuite parasitant la mesure de la capacité à ces vitesses.

La **Figure III.B-16 d)** détaille l'évolution de l'inverse de la capacité des électrodes avec l'épaisseur d'alumine déposée, déterminée à plusieurs vitesses de balayage. On constate une tendance relativement linéaire de la même manière qu'au paragraphe **III.A**, ce qui confirme la pertinence du modèle développé. Grâce à ces courbes, il est possible d'extraire la surface spécifique S développée par les électrodes si l'on suppose la permittivité diélectrique de la couche d'alumine égale à celle précédemment déterminée (étant évaluée à 7,3). Suivant l'équation **(III.A-3)**, et connaissant la pente des courbes observées (1,1-1,2.10^{-3} µF^{-}

^{1}.cm²), on obtient une surface développée de 140 cm² par cm² géométriques. Cette augmentation d'un facteur 140 par la nano-structuration correspond au double de la valeur déterminée précédemment à partir de l'augmentation de la capacité (voir chapitre **III, III.B.2**.), ce qui peut indiquer un effet non-linéaire de la nanostructuration sur la capacité, ou encore une différence dans le dépôt d'Al_2O_3 sur silicium plan ou sur les nano-fils, différence expliquant ce facteur deux obtenu (avec par exemple une constante diélectrique différente).

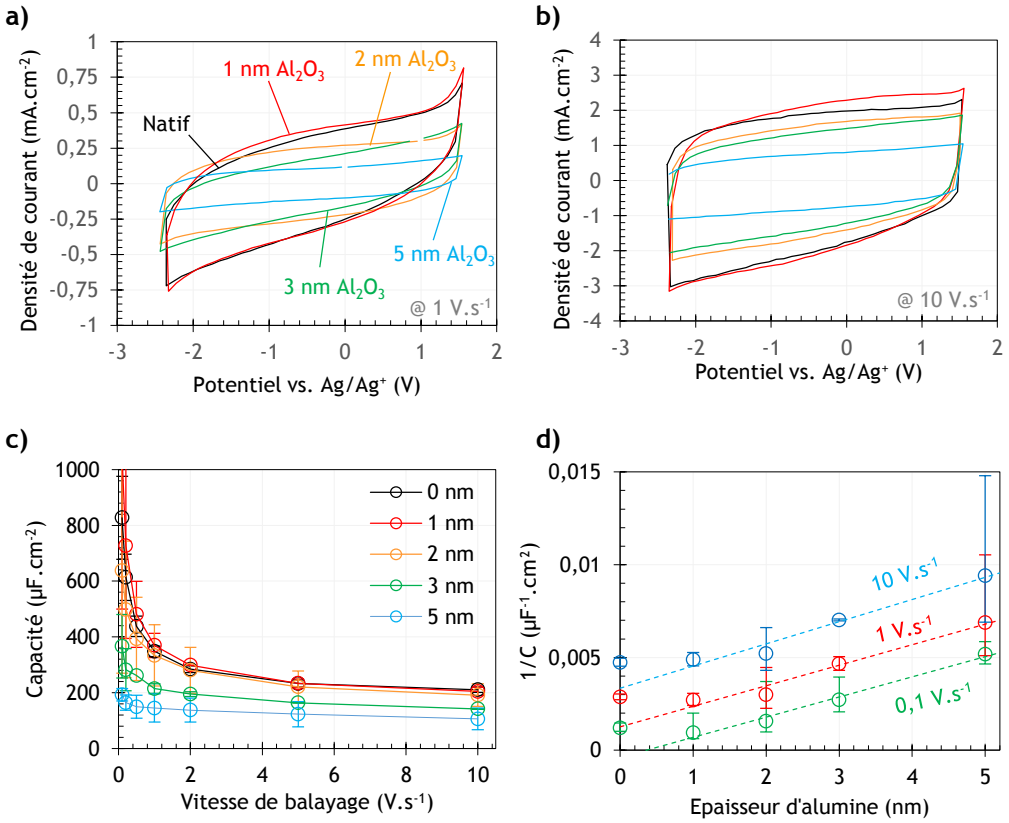


Figure III.B-16 a) et **b)** : CV d'électrodes de nano-fils de silicium modifiées ou non par dépôt d'Al_2O_3, respectivement mesurées à 1 et 10 V.s^{-1}. Ces voltampérogrammes ont été mesurés après prétraitement des électrodes par 100 cycles de CV à 1 V.s^{-1}, entre -2,5 et +1,5 V vs. Ag/Ag$^+$; **c)** évolution de la capacité mesurée des électrodes par CV, selon la vitesse de balayage employée, pour différentes épaisseurs d'alumine déposées ; **d)** inverse des capacités mesurées à 0,1 ; 1 et 10 V.s^{-1}, selon l'épaisseur d'alumine déposée.

La fenêtre électrochimique des électrodes a été étudiée par CV à 1 et 10 V.s^{-1} livrant, pour le premier cas, les courbes de la **Figure III.B-17**. On constate une nette réduction des courants faradiques intervenant aux potentiels extrêmes avec l'augmentation de l'épaisseur d'alumine déposée, ce qui permet d'atteindre des fenêtres de stabilité électrochimiques étendues, de respectivement 4,2 ; 4,6 ; 5 et 5,8 V pour les nano-fils recouverts de 1, 2, 3 et 5 nm d'Al_2O_3. Ces augmentations, bien que légèrement inférieures à celles décelées sur silicium plan, restent exceptionnelles, avec des plages de stabilités du couple électrode/électrolyte en dehors de celles déterminées sur électrode de platine pour des épaisseurs d'alumines supérieures à 2 nm. De plus, l'augmentation des courants faradiques en bordure de fenêtre électrochimique est beaucoup moins abrupte pour les échantillons recouverts d'alumine. Cet « aplatissement » des pics de dégradation de l'électrolyte provient des surtensions apportées par l'alumine, surtensions limitant drastiquement les courants faradiques irréversibles intervenant à des potentiels extrêmes, permettant de réduire la cinétique de dégradation de l'électrolyte à ces potentiels. Ainsi, la passivation des électrodes, permet d'atteindre une fenêtre électrochimique en dehors des limites thermodynamiques de stabilité de l'électrolyte, pas réduction de la cinétique de dégradation de celui-ci.

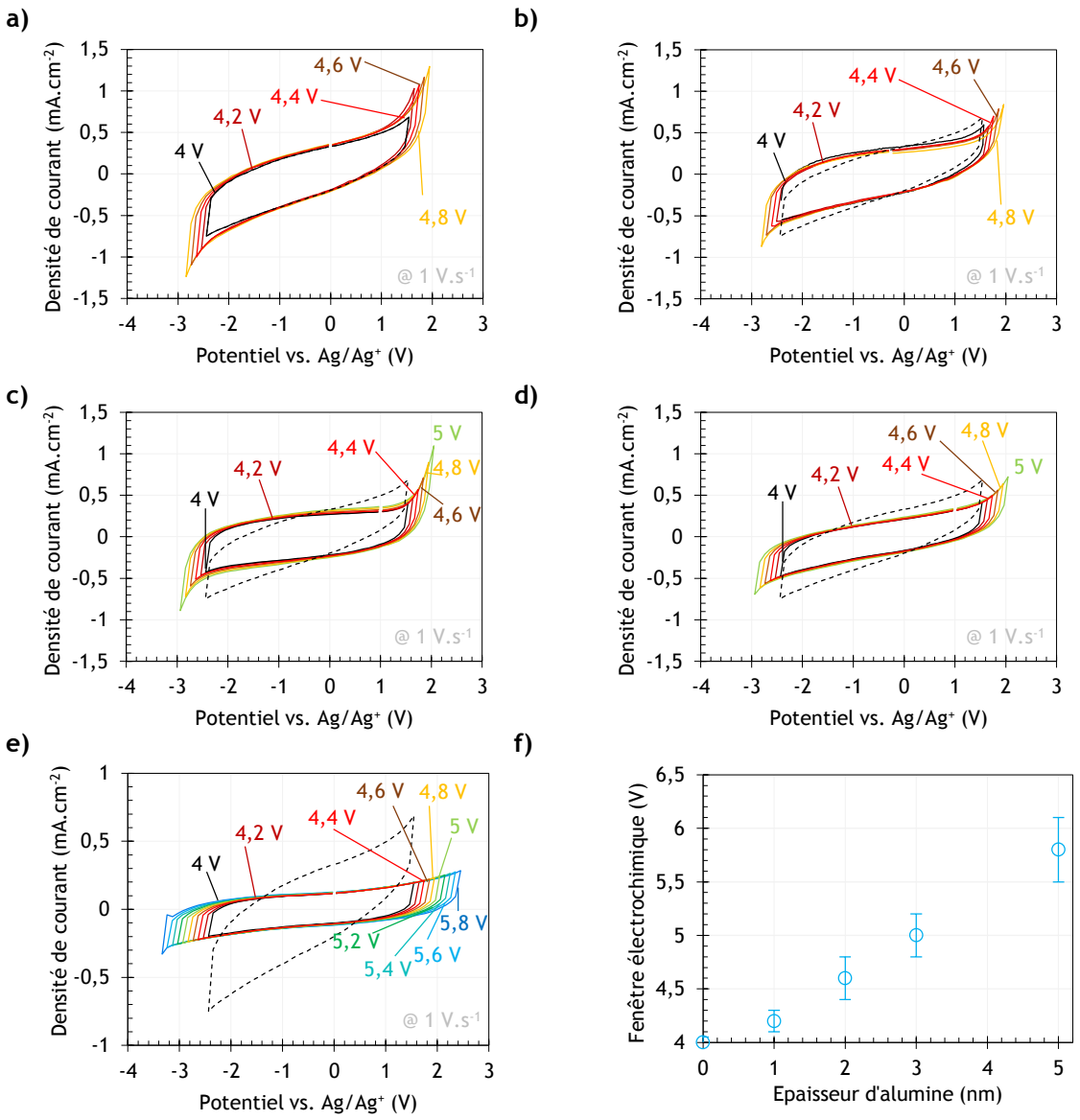


Figure III.B-17 : étude par CV à 1 V.s^{-1} de la fenêtre électrochimique d'électrodes de nano-fils de silicium « 0 » de 50 µm de long, oxydés nativement (**a)**), et recouverts de 1, 2, 3 et 5 nm (respectivement **b)**, **c)**, **d)** et **e)**). La courbe en pointillés figure la réponse en CV des nano-fils natifs, entre -2,5 et +1,5 V vs. Ag/Ag$^+$; **f)** évolution de la fenêtre électrochimique des électrodes selon l'épaisseur d'alumine déposée.

La **Figure III.B-18** décrit la réponse des électrodes sur la gamme de potentiels la plus large obtenue dans l'étude. On constate que l'élargissement de la fenêtre électrochimique permet de compenser la chute de la capacité des électrodes, donnant des réponses supercapacitives sur une gamme de potentiel largement supérieure à tous les résultats explorés dans la littérature. Ainsi, l'obtention d'une plage de fonctionnement en tension d'une électrode supercapacitive de 6 V surpasse d'un facteur 6 à 10 les électrodes en milieu aqueux, d'un facteur 2 à 3 celles en milieu organique, et représente une amélioration d'un facteur 1,5 des meilleurs électrodes en liquide ionique publiées dans la littérature. Sachant que les densités d'énergie et de puissance dépendent du carré de la tension de fonctionnement du supercondensateur, on peut espérer que le gain en tension de fonctionnement surpasse la perte de capacité apportée par l'ajout d'une couche d'alumine.

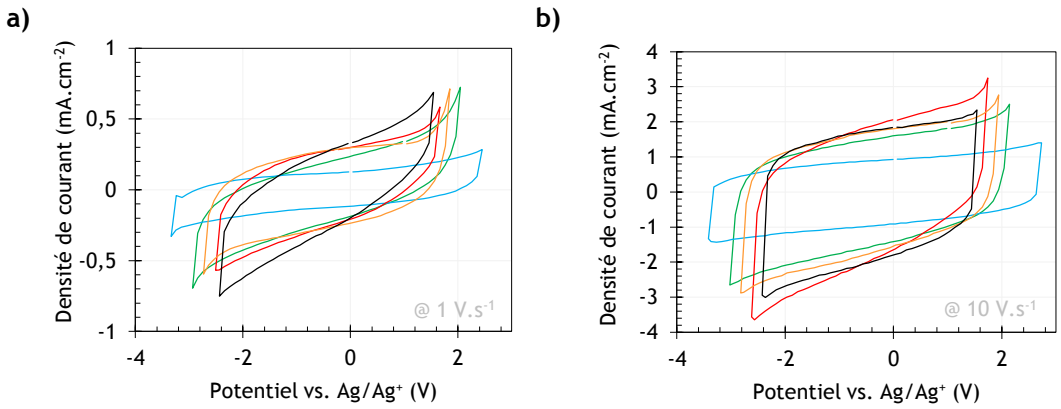


Figure III.B-18 Réponse voltampérométriques des électrodes à leur fenêtre électrochimique maximale, à des vitesses de balayage de 1 $V.s^{-1}$ et 10 $V.s^{-1}$.

La stabilité au cyclage des électrodes a été étudiée par CV à 1 $V.s^{-1}$ entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^+, après 100 cycles de prétraitement (décrits à la **Figure III.B-15**). Les évolutions de la capacité ainsi que de l'allure des CV avant et après cyclage sont décrites en **Figure III.B-19**. On constate ainsi une baisse importante (d'environ 20 %) de la capacité pour les électrodes recouvertes de 1 et 2 nm d'alumine, alors que celles recouvertes de 3 et 5 nm voient une diminution modérée de quelques pourcents, au cours de plus de 5000 cycles dans ces conditions. La chute observée pour 1 nm est beaucoup plus abrupte que celle observée pour 2 nm, ce qui indique une cinétique de dégradation de l'électrolyte sur l'électrode 2 nm plus lente que pour celle avec 1 nm, mais aboutissant après un temps long à une chute sensiblement comparable de la capacité. En revanche, la passivation apportée par 5 et 3 nm semble permettre de conserver une capacité quasi-constante durant le vieillissement des électrodes. La **Figure III.B-19 b)** permet d'observer les CV avant et après cyclage des électrodes recouvertes d'1 et 5 nm d'Al_2O_3. On constate que l'électrode possédant 5 nm d'alumine en surface ne subit quasiment aucune variation de sa réponse en CV après vieillissement, alors que celle recouverte d'1 nm voit une réduction de l'intensité des courants capacitifs observés. La source de cette réduction de la capacité reste encore mystérieuse, mais l'on peut supposer que la passivation apportée par 1 nm d'Al_2O_3 couvrant imparfaitement la surface des nano-fils (ainsi qu'observé sur les résultats d'XPS) peut permettre la ré-oxydation du silicium par les traces d'eau et d'oxygène présentes dans le liquide ionique, ou encore des réactions faradiques avec les défauts de surface présents dans les interstices du dépôt par ALD. On peut cependant penser qu'une couche d'au moins 3 nm d'épaisseur d'alumine est nécessaire à l'obtention d'une passivation satisfaisante des électrodes.

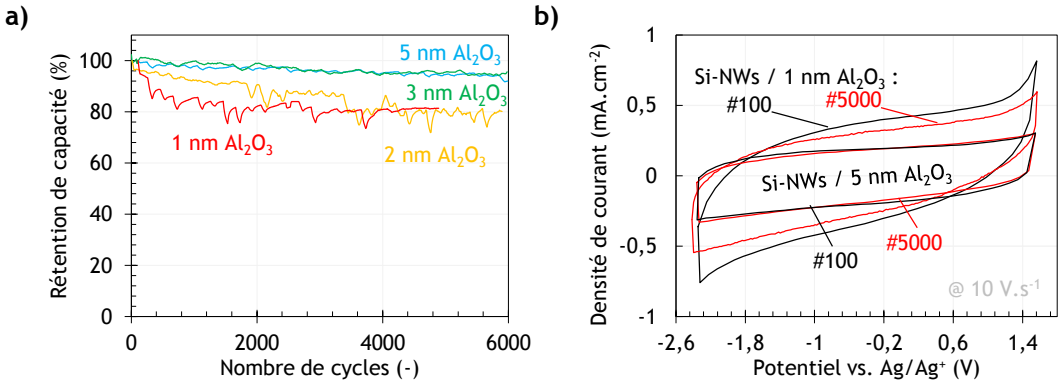


Figure III.B-19 a) évolution de la capacité mesurée des électrodes par cyclage voltampérométrique à 1 $V.s^{-1}$, entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag^+, selon l'épaisseur d'alumine déposée. L'allure des courbes pour 1 et 2 nm Al_2O_3 provient d'artéfacts de mesure du potentiostat/galvanostat ; **b)** voltampérogrammes des électrodes de nano-fils recouverts de 1 et 5 nm d'Al_2O_3 avant (courbe noire) et après (courbe rouge) cyclage prolongé par CV.

III.B.2. Etude en dispositifs supercondensateurs

Des dispositifs supercondensateurs symétriques ont été assemblés à partir des électrodes de nano-fils recouverts d'alumine décrites précédemment. La **Figure III.B-20** décrit les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique déterminés pour les dispositifs avant tout autre caractérisation ultérieure. On constate encore une fois l'allure quasi-idéale des réponses observées, avec des angles de phase très proches de -90 ° à basse fréquence. L'évolution de la capacité avec l'épaisseur d'alumine déposée suit une tendance rigoureusement identique à celle déterminée dans l'étude en demi-cellule, avec une réduction progressive de la capacité des supercondensateurs, d'environ 69, 47, 37 et 29 µF.cm^{-2} mesurée à 1 Hz pour des nano-fils recouverts de 1, 2, 3 et 5 nm d'alumine. Le supercondensateur utilisant des nano-fils recouverts de 1 nm d'alumine présente une capacité supérieure à celle de l'échantillon utilisant des nano-fils natifs, avec 63 µF.cm^{-2} pour ce dernier, ce qui semble suggérer qu'une couche d'un nanomètre d'alumine à un effet moins important sur la capacité du dispositif qu'une couche d'oxyde natif de silicium (d'épaisseur de l'ordre de 2 nm).

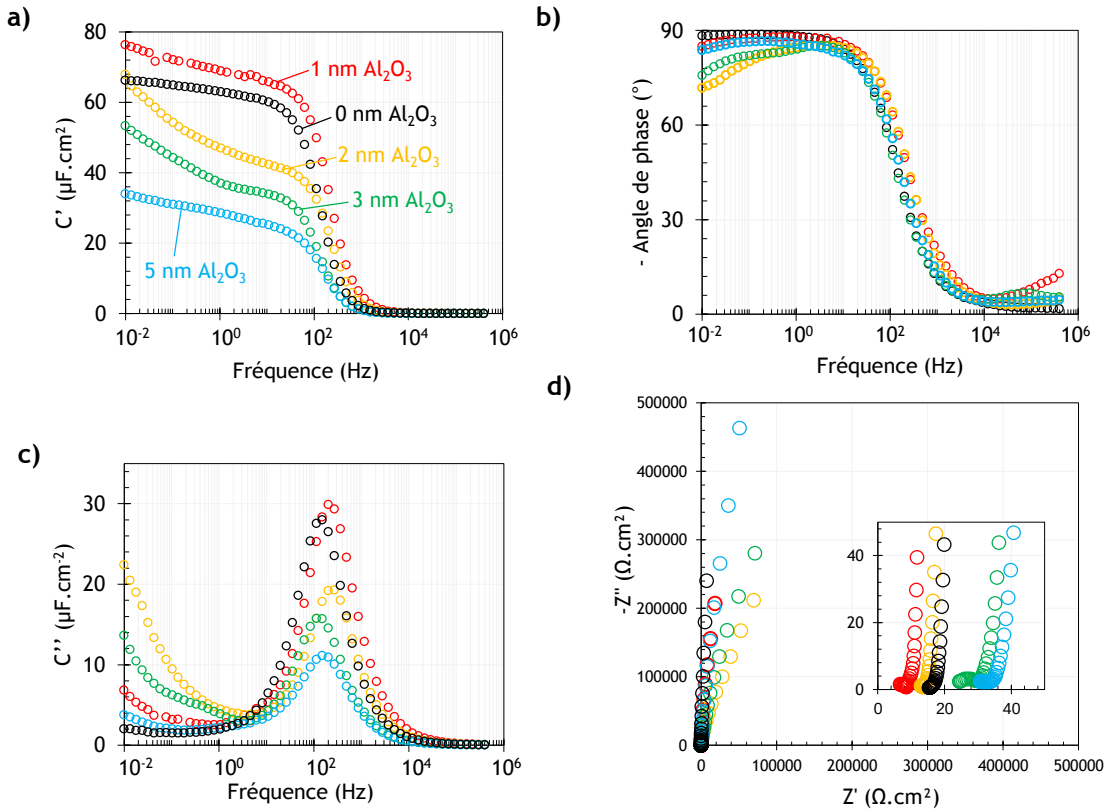


Figure III.B-20 : résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique mesurée à 0 V, entre 10 mHz et 400 kHz : **a)**, **b)** et **c)** : diagramme de Bode et **d)** : diagramme de Nyquist obtenus pour des supercondensateurs symétriques utilisant des électrodes de nano-fils oxydés nativement (noir) ou recouverts de 1, 2, 3 ou 5 nm d'Al_2O_3 (respectivement marques rouges, oranges, vertes et bleues).

Les évolutions de l'ESR et de la fréquence de coupure des supercondensateurs, ainsi que celle de l'inverse de la capacité mesurée des dispositifs sont indiquées en **Figure III.B-21**. De façon assez curieuse, on observe dans un premier temps une diminution de la valeur de l'ESR des électrodes par rapport à celles recouvertes l'oxyde natif, puis une augmentation avec l'épaisseur d'alumine déposée. Il est possible que cette diminution soit due à la diminution de la résistance de l'interface électrode/électrolyte entre la couche d'oxyde natif et une couche de 1 à 2 nm d'épaisseur d'Al_2O_3, résistance qui augmente ensuite progressivement avec l'épaisseur d'alumine déposée. La fréquence de coupure des dispositifs suit une tendance inverse, ce qui est assez paradoxal lorsqu'on considère la baisse de la capacité induite par l'ajout d'une couche d'alumine d'épaisseur croissante. Ainsi, l'effet de l'augmentation de l'ESR semble surpasser celui de la baisse de la capacité dans l'expression de la fréquence de coupure, qui en première approximation doit suivre une relation en fc α 1/(ESR.C). Le temps caractéristique des dispositifs reste

cependant relativement faible, avec des valeurs de respectivement 4 ; 3,8 ; 7 et 5,5 ms pour les dispositifs utilisant des Si-NWs recouverts de 1, 2, 3 et 5 nm d'Al_2O_3, du même ordre que les 6,5 ms obtenues pour le dispositif utilisant des nanofils non modifiés. De la même manière que pour les électrodes en demi-cellules, l'inverse de la capacité des dispositifs semble être proportionnel à l'épaisseur d'alumine déposée, l'effet de l'oxyde natif sur la capacité étant comparable à celui induit par une couche d'une épaisseur comprise entre 1 et 2 nm d'Al_2O_3. On retrouve, à partir de la pente de la courbe de tendance linéaire, une surface développée de 86 cm² par cm² géométrique, ce qui est quasiment deux fois inférieur à la valeur trouvée en demi-cellule. Cette différence peut provenir d'une asymétrie existant entre les deux électrodes, rendant caduque le calcul décrit dans l'équation (III.A-4), avec $\gamma_1 \neq \gamma_2$.

La diminution de la capacité induite par le cyclage des dispositifs entraine une modification assez importante de la pente de l'interpolation linéaire. Cette diminution, peut intervenir par exemple du fait d'une augmentation de l'épaisseur de la couche de diélectrique présente pour des épaisseurs d'alumines inférieures à 2 nm, avec une sur-oxydation en surface, ou encore la formation et l'augmentation de l'épaisseur d'une couche d'oxyde de silicium sur la surface imparfaitement couverte par l'alumine.

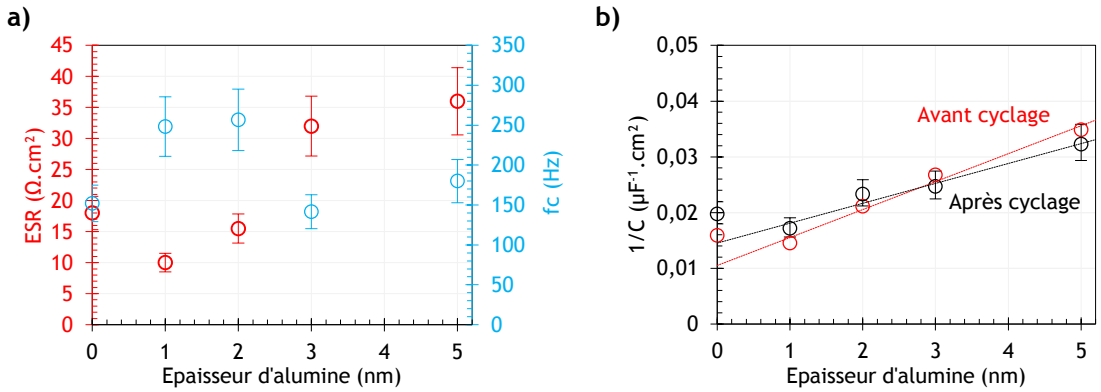


Figure III.B-21 a) valeurs de l'ESR et de la fréquence de coupure mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique avant cyclage (voir **Figure III.B-20**) pour les dispositifs supercondensateurs, selon l'épaisseur d'alumine déposée par ALD ; **b)** évolution de l'inverse de la capacité mesurée par SIE à 1 Hz, avant et après un million de cycles de charge/décharge

Avant de procéder au vieillissement des dispositifs, on réalise un prétraitement de 100 cycles de CV à 1 $V.s^{-1}$, dont les courbes obtenues pour les dispositifs natifs et recouverts de 3 nm d'alumine sont décrites en **Figure III.B-22**. Une importante réduction des courants irréversibles observés durant ces premiers cycles est visible avec l'ajout d'une couche d'alumine, cependant l'intensité des pics reste élevée, malgré l'ajout de la couche de diélectrique, dans des proportions supérieures à ce qui pourrait être envisagé d'après les résultats obtenus dans les mêmes conditions en demi-cellule. Le commencement des pics électrochimiques intervient de plus à peu près au même potentiel (environ 2 V), l'ajout d'alumine atténuant l'augmentation de la densité de courant observée. L'intensité de ces pics peut dénoter soit une imparfaite passivation des électrodes par Al_2O_3, en contradiction avec les résultats observés en demi-cellule, ou alors l'existence d'autres phénomènes faradiques irréversibles n'étant pas influencés par l'ajout du diélectrique. Des études complémentaires précises des phénomènes intervenant durant les premiers cycles à chacune des électrodes permettraient une meilleure compréhension des processus à l'œuvre à l'interface électrode/électrolyte.

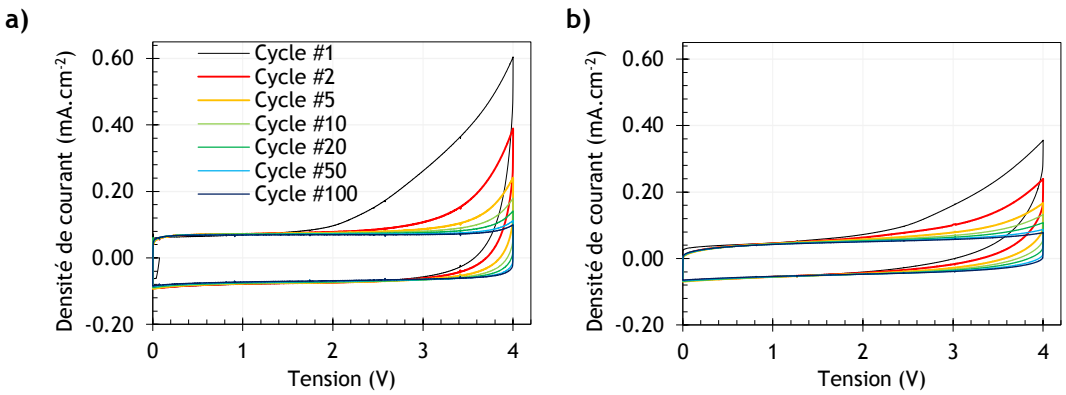


Figure III.B-22 Cent premiers cycles de CV à 1 V.s^{-1} entre 0 et 4 V, pour des supercondensateurs utilisant des électrodes de nano-fils natifs (**a)**) et recouverts de 3 nm d'alumine (**b)**)

Les courbes décrivant l'évolution de la capacité des supercondensateurs soumis à un million de cycles de charge décharge galvanostatiques sous ± 1 mA.cm-2, entre 0 et 4 V sont décrites en **Figure III.B-23**. Les résultats obtenus sont globalement comparables à ceux acquis avec des supercondensateurs à électrodes de silicium plan, avec une diminution de la capacité supérieure à 20 % pour les nano-fils 1 nm Al_2O_3, plus importante que celle constatée sur les nano-fils non-modifiés, et une amélioration de la rétention de capacité pour des épaisseurs plus grandes d'alumine, avec 15 %, 5 et 3 % obtenus respectivement pour les nano-fils recouverts de 2, 3 et 5 nm d'Al_2O_3.

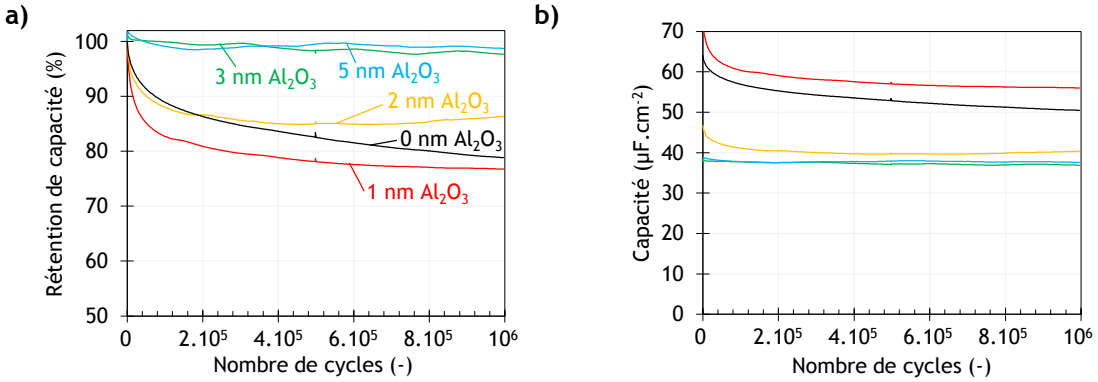


Figure III.B-23 : **a)** et **b)** : évolutions relatives et absolues respectivement de la capacité des dispositifs supercondensateurs utilisant des nano-fils de silicium natif ou recouvert d'alumine, lors de un million de cycles de charge/décharge galvanostatiques sous ±1 mA.cm^{-2}, entre 0 et 4 V.

Cette diminution substantielle de la capacité des électrodes non-modifiées ou modifiées avec seulement 1 nm d'alumine permet de réduire l'écart de capacité entrainé par l'ajout d'épaisseurs plus importantes d'alumine. Ainsi, alors qu'avant cyclage, le supercondensateur utilisant 3 nm d'Al_2O_3 possédait une capacité 40 % inférieure à celle du dispositif à électrodes non-modifiées, cet écart tombe à 27 % après cyclage, du fait de la baisse de capacité du second, et de l'absence de dégradation du premier. Ainsi, la chute de capacité due à la couche d'Al_2O_3, rédhibitoire au premier abord, est atténuée par la plus grande stabilité obtenue au cyclage. Cette stabilité des dispositifs, avec moins de 5 % de perte de capacité après un million de cycles de charge/décharge jusqu'à la différence de potentiel de 4 V, constitue une performance remarquable pour un supercondensateur, et permet d'espérer des durées de vie au cyclage dépassant plusieurs dizaines de millions de cycles de charge/décharge, accroissant considérablement la durée de vie des composants. Ainsi, la fonctionnalisation par couches minces d'Al_2O_3 déposées par ALD est un moyen effectif de passiver la surface de nano-fils de silicium, afin d'en prolonger la durée de vie.

Un autre avantage de l'ajout de la couche d'alumine est l'accroissement de la fenêtre de potentiels utilisables par le supercondensateur. Les dispositifs utilisant des nano-fils recouverts d'alumine voient la gamme de potentiels passer de 4 V à près de 5,5 V après dépôt de 5 nm d'Al_2O_3, de façon comparable aux résultats en demi-cellule et sur silicium plan. L'étude a été conduite identiquement à celle effectuée sur

silicium plan, permettant d'obtenir par exemple les courbes de la **Figure III.B-24** pour les électrodes natives et recouvertes de 3 nm d'Al_2O_3. On constate ainsi une réduction considérable des courants faradiques intervenant pour une différence de potentiels supérieure à 4 V lorsqu'une couche d'alumine est ajoutée en surface.

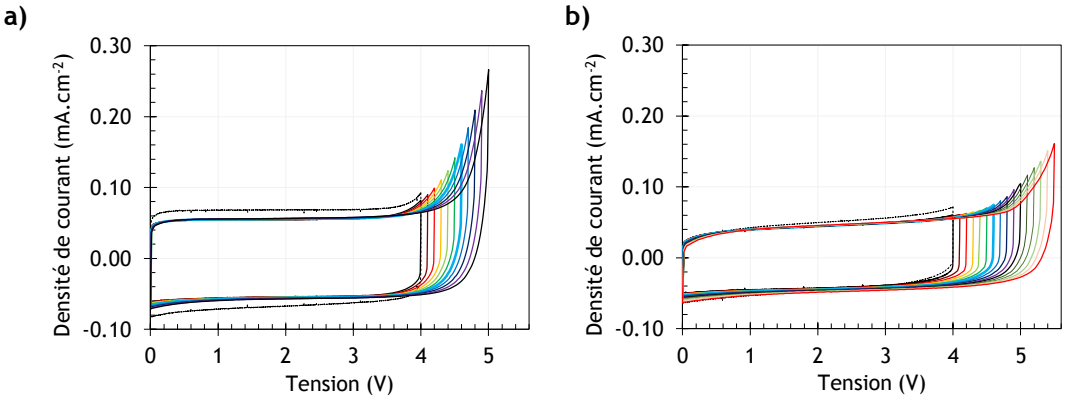


Figure III.B-24 : étude de la fenêtre de potentiels utilisable pour les supercondensateurs à base de nano-fils natifs (**a)**) et recouverts de 3 nm d'alumine (**b)**), par CV à 1 $V.s^{-1}$, après un million de cycles de charge/décharge. A titre de comparaison, le cyclovoltampérogramme obtenu pour les dispositifs avant cyclage est indiqué en pointillé noirs.

Les réponses obtenues en CV et en cyclage galvanostatique pour les gammes de potentiels maxima déterminés par les CV précédente livre les résultats décrits en **Figure III.B-25**. On constate que, malgré l'augmentation de la borne supérieure de différence de potentiel des dispositifs, les réponses en CV et en charge/décharge galvanostatiques restent proches de l'idéalité. L'augmentation de la fenêtre électrochimique apparait dès l'ajout d'un nanomètre d'alumine, et permet de conserver, voire d'améliorer les densités de puissances et d'énergie obtenues malgré la diminution de la capacité induite par l'ajout d'alumine (voir **Figure III.B-25 d)**). Ainsi, la densité d'énergie calculée pour un dispositif utilisant des électrodes recouvertes de 3 nm d'Al_2O_3 est de près de 0,5 $mJ.cm^{-2}$, alors qu'elle est de 0,4 $mJ.cm^{-2}$ pour le dispositif utilisant des électrodes non-modifiées. La baisse de 27 % de la capacité due à l'ajout d'alumine est compensée par l'augmentation de la fenêtre de potentiel de 1,1 V, livrant une densité d'énergie légèrement supérieure. Ces valeurs de densités d'énergie ont été obtenues à des densités de puissances relativement comparables, autour de 2 à 3 $mW.cm^{-2}$.

L'ensemble des paramètres électrochimiques mesurés sur les dispositifs ont été résumé au sein du **Tableau III.B-1**. Outre les données déjà énoncées précédemment (augmentation de la fenêtre de potentiels, évolution de l'ESR, conservation de la densité d'énergie, pertes lors du cyclage…), on remarque une tendance à l'amélioration de l'efficacité Coulombique obtenue durant le cyclage entre 0 et 4 V sous ± 1 $mA.cm^{-2}$ avec l'épaisseur d'alumine déposée. Cette amélioration peut provenir de la réduction des courants de fuite intervenant durant le cyclage, par exemple avec une dégradation de l'électrolyte ou des réactions parasites dues aux impuretés présentes dans le liquide ionique. Ainsi, une efficacité Coulombique extrêmement élevée de 99,97 % a été mesurée pour le dispositif avec 3 nm d'Al_2O_3, signifiant l'absence de phénomènes irréversibles intervenant durant le cyclage.

La densité de puissance maximale P_{max} des dispositifs varie fortement, du fait de l'augmentation de U_{max}, mais aussi de l'ESR. Ainsi un maximum est obtenu pour le dispositif avec 1 nm d'alumine, qui permet d'atteindre une valeur de 690 $mW.cm^{-2}$, très largement supérieure à celle obtenue pour les électrodes non-modifiées ou sur lesquelles une épaisseur plus importante d'alumine est déposée. Malgré le fait que le paramètre P_{max} peut être éloigné de réalités pratiques (voir pour cela le chapitre II), il s'agit d'un marqueur permettant de quantifier la capacité des dispositifs à fonctionner sous de fortes densités d'énergie et de puissance, l'utilisation d'une très fine couche d'alumine déposée par ALD peut ainsi permettre de quasiment doubler ce paramètre par rapport à un dispositif à électrodes non-modifiées. En revanche, P_{max} diminue pour des épaisseurs plus importantes d'alumine, même si cette valeur reste en général légèrement supérieure à celle obtenue pour le dispositif sans alumine.

A la vue des densités d'énergie obtenue, le dispositif utilisant des nano-fils recouverts de 3 nm d'alumine semble être le meilleur compromis entre augmentation de la fenêtre électrochimique, amélioration de la tenue au cyclage, et diminution de la capacité due à l'ajout de la couche de diélectrique.

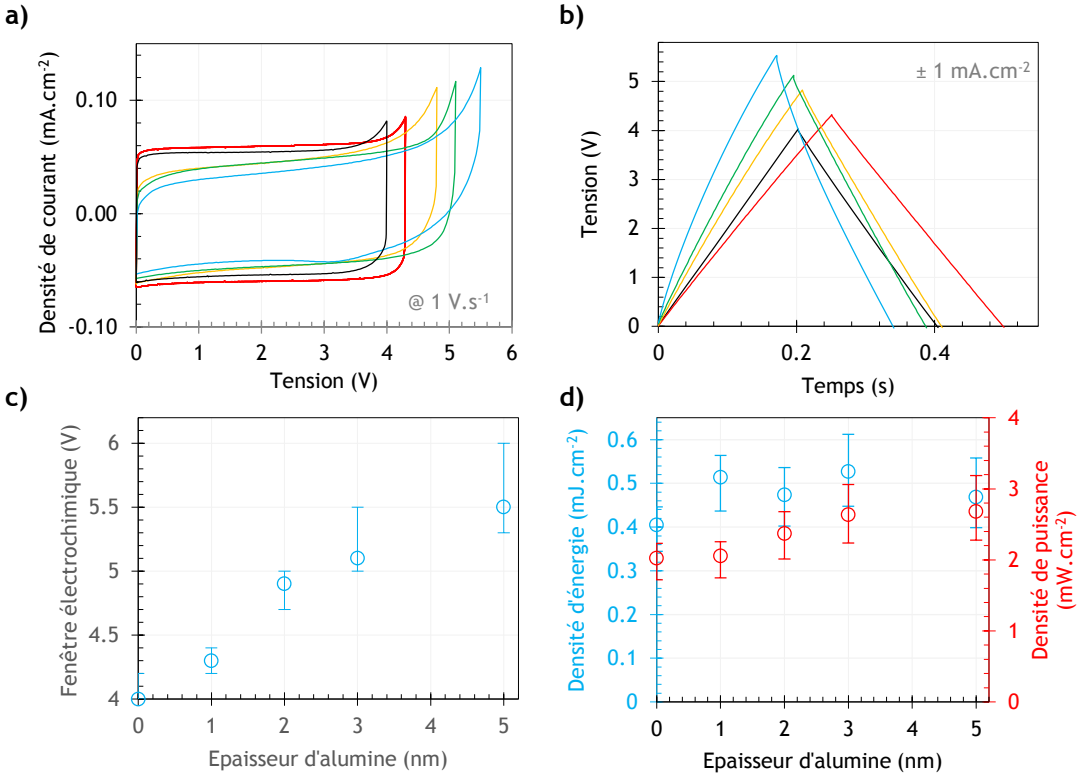


Figure III.B-25 a) CV et **b)** charge/décharge galvanostatique des supercondensateurs modifiés par ALD, mesurée sur la fenêtre électrochimique maximale ; **c)** évolution de la fenêtre de potentiels électrochimiques utilisables, en fonction de l'épaisseur d'alumine déposée ; **d)** évolution des densités d'énergie et de puissance des supercondensateurs en fonction de l'épaisseur d'alumine déposée, calculées en prenant en compte les valeurs de capacité mesurées après 1 million de cycles de charge/décharge, et la fenêtre électrochimique maximale.

Epaisseur Al_2O_3 (nm)	ESR[a] (Ω.cm²)	U_{max}[b] (V)	C (µF.cm⁻²) Initiale	C (µF.cm⁻²) Après cyclage	Diminution de C[c] (%)	P_{max}[d] (mW.cm⁻²)	E[e] (mJ.cm⁻²)	Efficacité Coulombique[f] (%)
natif	18	4	63	50,5	19,8	250	0,40	99,92
1	6,7	4,3	73	56,1	23,2	690	0,52	99,94
2	13	4,7	46,1	40,4	12,4	420	0,45	99,89
3	24	5,1 - ***5,5***	38,3	37,0	3,4	270 – ***320***	0,48 - ***0,56***	99,97
5	31	5,5 - ***6***	28,7	27,8	3,1	240 – ***290***	0,42 - ***0,50***	99,95

[a] dérivée de la partie haute fréquence de la spectroscopie d'impédance électrochimique, mesurée avant cyclage; [b] dérivée à partir des CV à 1 V.s⁻¹ après cyclage sous ±1 mA.cm⁻², 4 V; ***en gras et italique***: différence de potentiel maximale testée durant le cyclage sans modification significative de la capacité de la cellule, [c] après 10^6 cycles de charge/décharge galvanostatiques sous ±1 mA.cm⁻² entre 0 et 4 V, [d] calculé à partir de l'ESR et de U_{max}, [e] calculé à partir de la valeur de U_{max} et la capacité après cyclage à ±1 mA.cm⁻², [f] moyenne de l'efficacité Coulombique pour les 100 000 derniers cycles durant le cyclage sous ±1 mA.cm⁻², 0-4 V.

Tableau III.B-1 : Paramètres mesurés pour les dispositifs supercondensateurs utilisant des nano-fils « 0 » de 50 µm de long, natifs ou recouverts de 1 à 5 nm d'alumine par ALD.

Afin de vérifier la stabilité des dispositifs à fort potentiels, on effectue un vieillissement des dispositifs par cyclage sous ±1 mA.cm⁻², entre 0 V et une borne U_{max} supérieure à 4 V, pour 100 000 cycles pour chaque valeur de U_{max} choisie, qu'on augmente par pas de 0,1 V. Les résultats obtenus pour les dispositifs à nano-fils natifs et recouverts de 3 nm d'alumine sont décrits **Figure III.B-26**. On remarque

que pour le dispositif utilisant des nano-fils natifs, la décroissance de la capacité, déjà importante après un million de cycles entre 0 et 4 V, se poursuit voire s'accentue à des potentiels plus importants. De même, l'efficacité Coulombique chute rapidement partant de 99,9 % à 4 V pour décroite en deça de 99,7 % à 4,5 V. En revanche, la capacité mesurée pour le dispositif utilisant 3 nm d'alumine reste constante même après cyclage entre 0 et 5,5 V. De plus, l'efficacité Coulombique reste supérieure à 99,8 jusqu'à 5 V, et est encore de plus de 99,6 % à 5,5 V, ce qui montre l'absence de réactions faradiques parasites, même à ces tensions extrêmement élevés. Il semble ainsi que le dispositif ne subisse pas de dégradation de ses propriétés électrochimiques malgré l'utilisation d'une gamme de tensions plus élevées que les 5,1 V déterminés par CV précédemment.

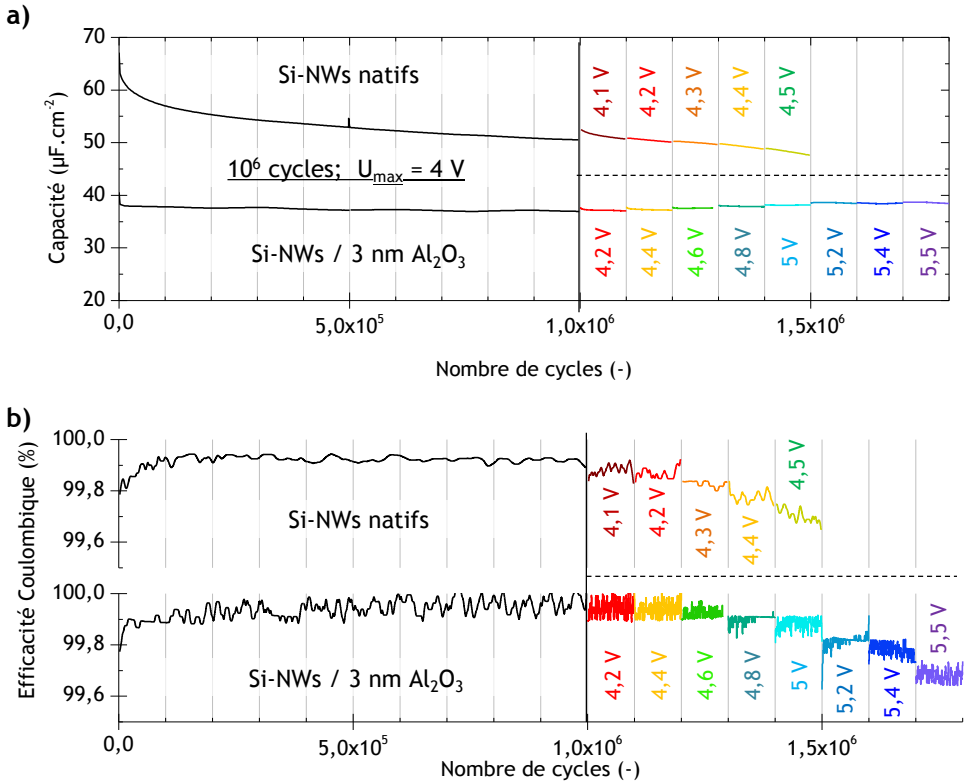


Figure III.B-26 évolution de la capacité (**a)**) et de l'efficacité Coulombique (**b)**) au cours du cyclage galvanostatique de supercondensateurs symétriques utilisant des électrodes de nano-fils de silicium natif, et recouvert de 3 nm d'Al_2O_3. Le cyclage est effectué à une densité de courant de ± 1 mA.cm^{-2}, entre 0 V et une borne U_{max} allant de 4 à 5,5 V.

L'allure des cycles de charge/décharge rencontrés durant le cyclage entre 0 et 5,1 V et entre 0 et 5,5 V est décrite en **Figure III.B-27 a)**. On constate que la réponse reste parfaitement idéale, même au-dessus de 5 V, démontrant la possibilité d'employer le dispositif à ces tensions. De façon extrêmement curieuse, au lieu de dégrader la réponse du supercondensateur, le cyclage à ces tensions très élevées améliore la forme des voltampérogrammes, ainsi qu'on peut l'observer en **Figure III.B-27 b)**. Le léger pic visible aux alentours de 5 V après cyclage entre 0 et 4 V disparait progressivement après cyclages entre 0 et 5 V puis entre 0 et 5,5 V, sans qu'aucune modification de l'allure de la réponse quasi-idéale du supercondensateur n'intervienne. On peut donc conclure que, non seulement 5,5 V constitue un potentiel jusqu'auquel le dispositif peut être chargé et déchargé sans entrainer de vieillissement accéléré du dispositif, mais qu'en plus le cyclage jusqu'à ce potentiel améliore la réponse du supercondensateur. La source de cette amélioration contre-intuitive reste encore à déterminer. S'agit-il d'une consommation des défauts de surface ou d'impuretés de l'électrolyte ? L'imposition d'un potentiel élevée peut-elle entrainer une modification temporaire de l'électrolyte au voisinage de la surface des électrodes ? Des études plus approfondies de la chimie de surface, ainsi que des modélisations moléculaires pourraient permettre d'obtenir des réponses à ces questions.

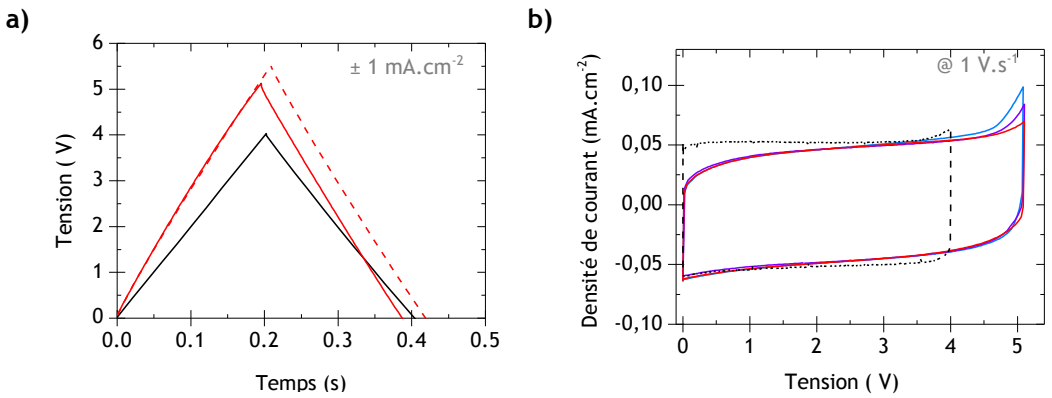


Figure III.B-27 a) : cycle de charge/décharge galvanostatique sous ± 1 mA.cm^{-2} pour des supercondensateurs symétriques utilisant des électrodes de nano-fils natifs entre 0 et 4 V (courbe noire) et recouverts de 3 nm d'Al_2O_3, entre 0 et 5,1 V et entre 0 et 5,5 V(respectivement, courbes rouges solide et en pointillés). Ces courbes ont été obtenues lors du cyclage décrit en **Figure III.B-26**, lors des derniers cycles effectués selon la fenêtre de potentiels indiquée ; **b)** Voltampérogramme du supercondensateur utilisant des électrodes recouvertes de 3 nm d'Al_2O_3, à 1 V.s^{-1}, entre 0 et 5,1 V, après cyclage entre 0 et 4 V (courbe bleue), entre 0 et 5 V (courbe violette), et entre 0 et 5,5 V (courbe rouge) conduits durant la caractérisation décrite en **Figure III.B-26**. La CV obtenue sur le supercondensateur utilisant des nano-fils natifs, après cyclage entre 0 et 4 V, est figurée en pointillés noirs.

III.B.3. Observation « post-mortem »

Malgré la très grande stabilité des dispositifs, il est possible que des modifications morphologiques interviennent durant le cyclage, et soient différentes selon la présence ou non d'alumine en surface. Des observations MEB, assorties de caractérisations EDX, ont été conduites sur les deux électrodes des dispositifs testés précédemment, donnant les images de la **Figure III.B-28**. Avant d'enregistrer les images MEB, les électrodes ont été nettoyées abondamment à l'acétone et à l'isopropanol afin d'éliminer l'électrolyte liquide ionique. Il est à noter qu'un changement de couleur de l'électrolyte est intervenu durant le cyclage, avec l'apparition d'une teinte brunâtre pour les deux échantillons, changement de couleur qui avait déjà été constaté pour d'autres échantillons de nano-fils et de nano-arbres de silicium cyclés pendant une période longue, même pour des dispositifs ayant eu une « bonne » tenue au cyclage. Il est possible que ce changement de couleur soit dû à plusieurs phénomènes :

- Une corrosion du collecteur de courant en acier inoxydable contactant les faces arrière des électrodes de silicium peut intervenir.
- Une dégradation de l'électrolyte peut apparaitre durant le cyclage, générant ce changement de couleur.
- Une introduction de dioxygène dans la boîte à gants[2] peut exacerber les deux phénomènes ci-dessus, durant le cyclage, produisant ce changement de couleur.
- Des nano-fils de silicium (de couleur jaune à brune) peuvent se détacher de leur substrat durant les tests électrochimiques, générant le changement de couleur de l'électrolyte.

Concernant les électrodes de nano-fils natifs, on constate une évolution similaire entre les deux électrodes, avec le repliement des nano-fils sous forme d'un « tapis » écrasé. Cet écrasement peut provenir de la pression appliqué lors de la formation du dispositif, ou bien sous l'effet des forces de tension capillaires lors du séchage des électrodes nettoyées à l'acétone avant mesure au MEB. Outre cet

[2] L'état de propreté et les taux d'eau et d'oxygène de la boite à gants étant soumis à de fortes fluctuations selon les utilisateurs ou l'état de maintenance…

écrasement, aucune autre modification n'est visible au MEB, les nanostructures semblent avoir extrêmement bien résisté au cyclage, aucun dépôt ou modification de leur structure ne semblant intervenir.

En revanche, pour les nano-fils recouverts de 3 nm d'alumine, deux comportements différents apparaissent. L'électrode positive semble subir un sort comparable à celui des électrodes non-modifiées, avec un simple repliement/écrasement des nanostructures, alors que l'électrode négative voit l'apparition d'un dépôt compact en surface des nano-fils écrasés, dont l'épaisseur est inférieure à 10 µm sous ce dépôt, ainsi qu'on peut le voir sur la vue en coupe de la **Figure III.B-28 d)**.

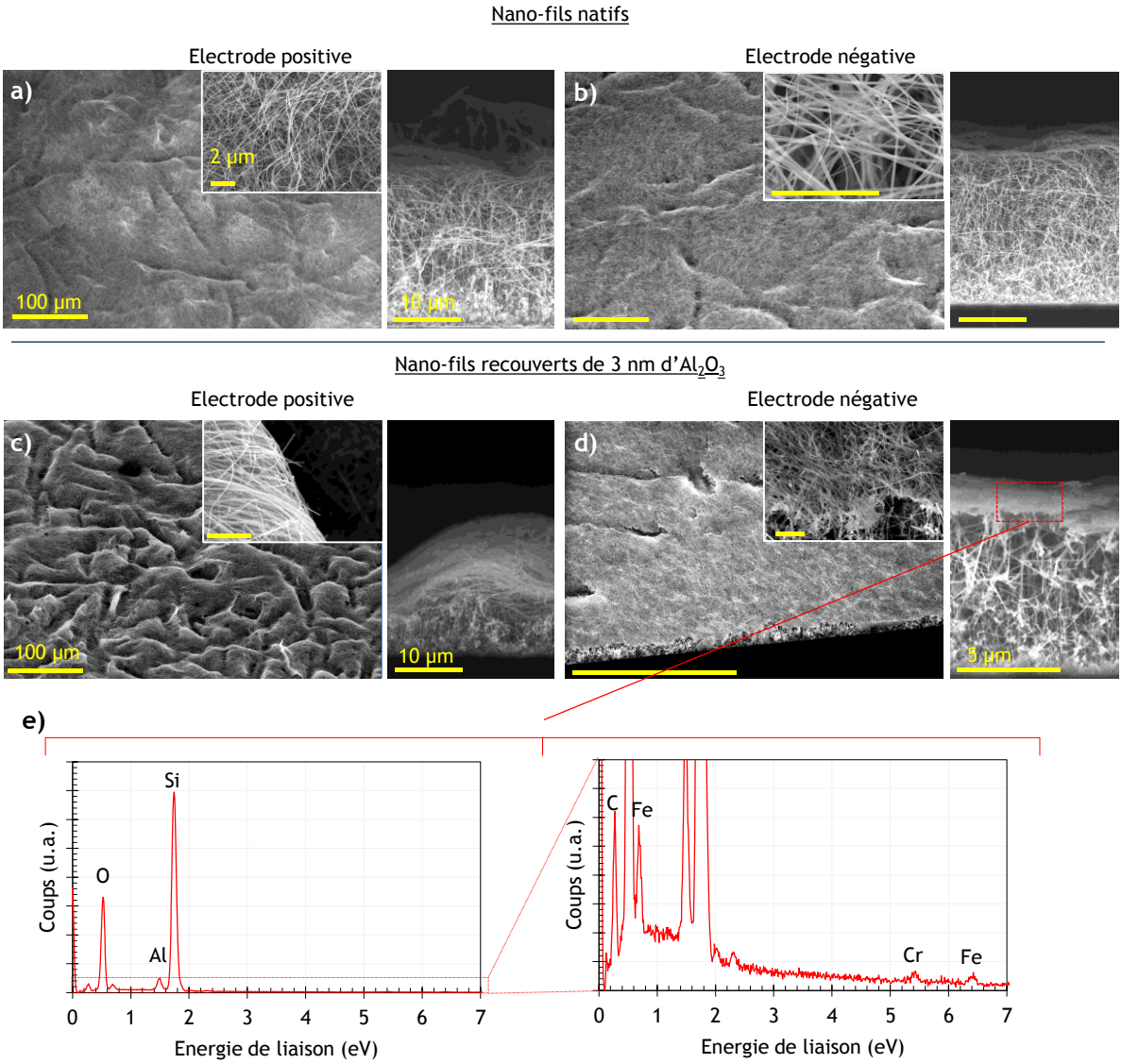


Figure III.B-28 Clichés de microscopie électronique à balayage d'électrodes testées en dispositifs : **a)** et **b)** respectivement électrodes positives et négatives de nano-fils natifs, après 1 million de cycles de charge/décharge entre 0 et 4 V, puis 100 000 cycles avec une borne supérieure de 4,1 ; à 4,5 V par pas de 0,1 V ; **c)** et **d)** respectivement électrodes positives et négatives de nano-fils recouverts de 3 nm d'Al_2O_3, après un million de cycles de charge/décharge entre 0 et 4 V, puis 100 000 cycles avec une borne supérieure de 4,1 à 5,5 V par pas de 0,1 V ; **e)** spectre EDX acquis avec une tension d'accélération de 10 kV, dans la zone délimitée en pointillés rouges.

Il semble donc que le vieillissement de l'électrode négative des dispositifs utilisant de l'alumine en surface soit différent que pour le dispositif non-modifié. L'imposition de potentiels très élevés (jusqu'à 5,5 voire 6 V) peut être responsable de l'apparition de ce dépôt, par exemple avec la dégradation de l'électrolyte ou des nanostructures à ces potentiels. Cependant, aucune dégradation n'intervient dans la réponse supercapacitive des dispositifs, la formation de ce dépôt ne semble pas perturber la stabilité des

électrodes. Une analyse dispersive en énergie permet de constater la présence de traces de fer et de chrome au sein du dépôt (voir **Figure III.B-28 e)**). Cette constatation permet de penser qu'une partie du dépôt provient d'une corrosion des collecteurs de courants en acier inoxydable (composé majoritairement de chrome et de fer), corrosion entrainant la présence d'ions fer et chrome dans le liquide ionique pouvant ensuite être électro-déposés en surface des nano-fils. Cette corrosion ne semble pas perturber les performances électrochimiques du dispositif, ainsi qu'on a pu le constater précédemment, et peut être évitée en améliorant les conditions de test électrochimiques afin d'empêcher du liquide ionique de s'infiltrer en face arrière des dispositifs, entrant ainsi en contact avec les collecteurs de courant. Des études complémentaires du vieillissement des électrodes restent à effectuer afin d'estimer plus précisément l'état de surface des nanostructures, par exemple par microscopie MET ou spectroscopie de photoélectron X. En particulier, il serait intéressant d'observer si l'ajout d'alumine ou le cyclage à fort potentiel n'entraine pas la formation d'une couche protectrice passivante constituée de produits de dégradation de l'électrolyte, constituant ainsi une couche analogue à l'interphase électrolyte solide ou « SEI » (de l'anglais « solide electrolyte interphase ») observée pour les batteries lithium-ion.

En conclusion de cette partie, on a observé que l'amélioration des performances électrochimiques apportée par une couche d'épaisseur nanométrique d'alumine sur du silicium était transposable à des électrodes de nano-fils de silicium. Le remplacement de la couche d'oxyde natif par quelques nanomètres d'alumines permet ainsi d'élargir considérablement la fenêtre de potentiels utilisables en dispositifs (jusqu'à 5,5 voire 6 V), d'améliorer la tenue au cyclage (plusieurs millions de cycles avec des pertes en capacité inférieures à 5 %, jusqu'à 5,5 V), tout en conservant une densité d'énergie et de puissance comparable à celle des dispositifs utilisant des électrodes non-modifiées. L'obtention de supercondensateurs fonctionnant sous 5,5 V permet de surpasser très largement les tensions maximales de fonctionnement précédemment décrites dans la littérature (de l'ordre de 4 V au maximum), et permet d'éviter de recourir à de complexes montages en séries nécessaires dans d'autres cas à l'obtention de tensions aussi élevées. Ainsi, ces dispositifs sont des candidats prometteurs pour une utilisation en tant que source d'énergie sous des tensions élevées.

La dernière partie s'attachera à évaluer la possibilité d'employer cette passivation de surface sur des nano-arbres optimisés identiques à ceux obtenus à la fin du chapitre III.

III.C. Perspective d'utilisation sur des nano-arbres de silicium

Un test préliminaire de passivation a été conduit sur des électrodes constituées de nano-arbres optimisés, c'est-à-dire « + / + » avec des troncs et des branches respectivement longs de 50 et 72 µm. Une croissance dédiée a été conduite, dans des conditions similaires à celles utilisée pour le paragraphe V du chapitre III. Malheureusement, il semble qu'un problème intervenu durant la croissance des troncs rende les performances des nano-arbres obtenus différentes de celles attendues, notamment en termes de stabilité au cyclage. Contrairement à l'ensemble des résultats précédemment décrits, cette série d'expérience n'a pu être reproduite, faute de temps, et doit donc être interprétée en conséquence.

L'ajout d'une couche d'alumine permet une amélioration de la fenêtre électrochimique des électrodes, ainsi qu'on peut l'observer sur la **Figure III.C-29 a)**, cependant cette amélioration semble moins prononcée que pour les nano-fils et le silicium plan, avec l'apparition de pics en oxydation et en réduction dès 2 V et -3 V vs. Ag/Ag^+ respectivement. Cette passivation moins efficace peut provenir d'une couverture incomplète de la surface des nano-arbres, car ceux-ci présentent une porosité plus difficile d'accès pour les précurseurs du dépôt par ALD comparé aux nano-fils. De plus, la réduction de la capacité induite par l'ajout de la couche d'alumine semble plus importante que dans le cas du silicium plan et des nano-fils, avec des capacités en dispositifs mesurées avant cyclage à 1 $V.s^{-1}$ de respectivement 190, 170, 110 et 50 $\mu F.cm^{-2}$ pour les nano-arbres recouverts de 1, 2, 3 et 5 nm d'alumine, comparé à 290 $\mu F.cm^{-2}$ pour les nano-arbres non-modifiés. Cette réduction drastique de la capacité, beaucoup plus importante que celle obtenue sur les nano-fils, peut être due à une réduction de la surface spécifique, par comblement de micro ou mesopores de diamètres inférieurs à 10 nm par le dépôt, entrainant la diminution de la capacité des dispositifs. Si cette hypothèse était vérifiée, elle indiquerait qu'une partie non-négligeable de la surface spécifique des nanomatériaux est exposée au sein de micro et mesopores, ce qui va à l'encontre des théories émises antérieurement sur la surface spécifique des nanostructures, dont l'on supposait la majorité présentée sur la surface externe de nano-fils de silicium, sans véritable structure « poreuse ».

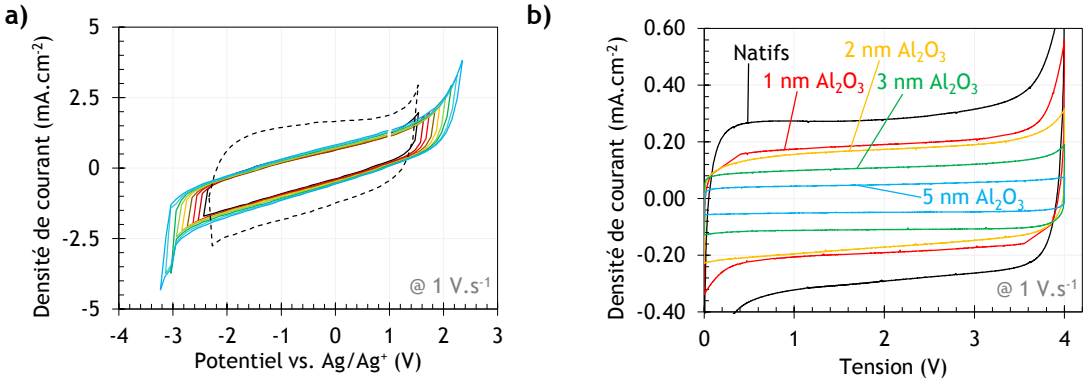


Figure III.C-29 a) étude de la fenêtre électrochimique d'une électrode de nano-arbres optimisés recouverts de 3 nm d'Al_2O_3 par ALD, en demi-cellule (en pointillés noirs, la réponse obtenue pour les nano-arbres non-modifiés) ; **b)** évolution de la réponse en CV à 1 $V.s^{-1}$ avant cyclage de dispositifs utilisant des nano-arbres optimisés, en fonction de l'épaisseur d'alumine déposée

Les dispositifs ont été soumis à des tests comparables à ceux utilisés précédemment pour les nano-fils. En particulier, le dispositif présentant 3 nm d'alumine en surface a subi un vieillissement de longue durée, avec près de 10 millions de cycles de charge/décharge, dont plus de 7 millions à une tension maximale de plus de 5 V. Les résultats de ce test sont présentés en **Figure III.C-30**.[3] La fenêtre électrochimique reste à peu près comparable à celle décrite pour les nano-fils recouverts de 3 nm d'alumine, avec une valeur de U_{max} entre 5 et 5,5 V.

[3] Il est à noter que, ce test se déroulant sur plusieurs mois, des coupures pendant lesquelles le supercondensateur était laissé au repos ont été pratiquées à trois reprises. Ces coupures entrainent le retour d'une réponse faradique durant quelques centaines de cycles (identiques au prétraitement conduit en général pas l'application de 100 cycles de CV entre 0 et 4 V), expliquent les discontinuités dans les valeurs de capacités observées.

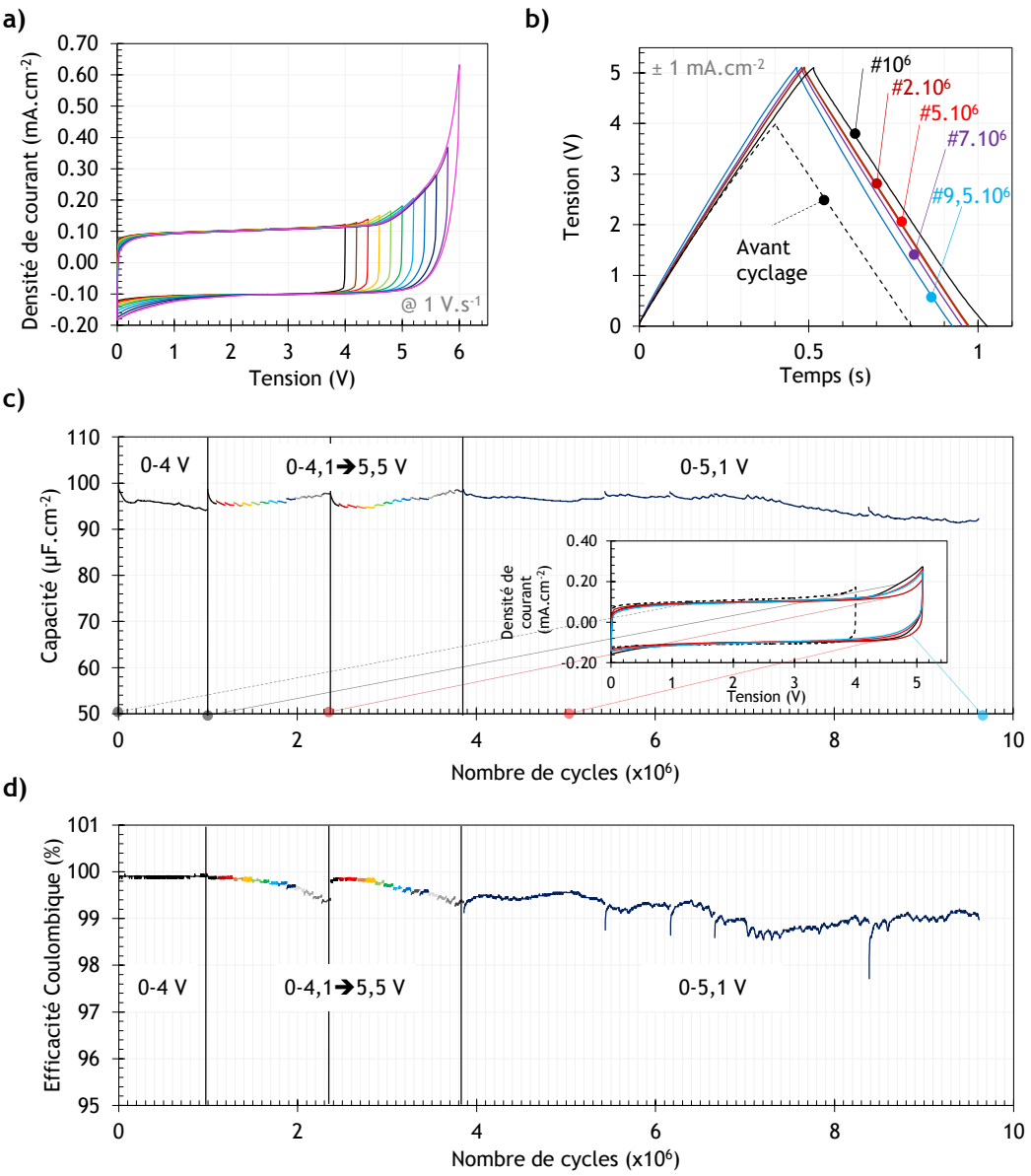


Figure III.C-30 a) évaluation de la fenêtre de potentiels utilisables pour un supercondensateur utilisant des électrodes de nano-arbres optimisés recouverts de 3 nm d'Al_2O_3 ; **b)** évolution de la charge/décharge galvanostatique au cours du vieillissement à long terme du dispositif ; **c)** et **d)** : variation de la capacité et de l'efficacité Coulombique au cours d'un cyclage à très long terme du dispositif, sous ± 1 mA.cm^{-2}, entre 0 et 4 V pour 1 million de cycles, puis deux séries de 100 000 cycles entre 0 V et U_{max} variant entre 4,1 et 5,5 V par pas de 0,1 V (1,5 millions de cycles par série) puis plus de 5 millions de cycles entre 0 et 5,1 V. Les coupures symbolisées par des traits noirs verticaux correspondent à des périodes de 1 jour, 20 jours et 14 jours (de gauche à droite) pendant lesquels le supercondensateur était laissé en circuit ouvert dans la B-A-G. L'ensemble des tests, pauses comprises, se sont déroulés sur une période de 5 mois. En insert : évolution de la CV du condensateur avant (pointillés noirs) et pendant le cyclage.

La capacité initiale du supercondensateur, proche de 100 µF.cm^{-2} diminue progressivement pour atteindre un peu plus de 90 µF.cm^{-2}, ce qui correspond à moins de 10 % de pertes après près de 10 millions de cycles, démontrant l'excellente tenue au vieillissement du condensateur même sous des tensions élevées. Les allures des courbes de charge décharge (voir **Figure III.C-30 b)**) et des CV (insert de la **Figure III.C-30 c)**) montrent une conservation d'une réponse capacitive quasi-idéale, cependant, l'amélioration de la réponse avec le cyclage à forte tension est moins évidente que pour les nano-fils, avec la présence d'un léger pic faradique en CV vers 4,5-5V. De plus, on remarque que la variation de la capacité n'est absolument pas continue, avec des diminutions et augmentations variables en plusieurs points du cyclage, en particulier durant les 6 millions de cycles pratiqués entre 0 et 5,1 V. L'examen de l'évolution de l'efficacité Coulombique permet d'expliquer plus clairement les phénomènes à l'œuvre. On

constate une nette dégradation de l'efficacité Coulombique en certains points correspondant à une diminution de la capacité. Alors qu'une efficacité Coulombique de plus de 99,7 % était mesurée pour les premiers 100 000 cycles appliqués à 5,1 V, cette efficacité tombe à près de 99 % vers le cycle n° 4.10^6, remonte temporairement pour diminuer ensuite à moins de 98,8%... Cette diminution de l'efficacité Coulombique correspond probablement à des réactions parasites intervenant durant les charges/décharges, dues à une entrée d'eau ou d'oxygène sous forme de traces dans la B-A-G, traces permettant une oxydation des électrodes ou de l'électrolyte et dégradant les performances du supercondensateur. Il est donc probable qu'une amélioration des conditions de tests des dispositifs (B-A-G dédiée, cellule étanche…) permettait d'améliorer la réponse au cyclage. En revanche, malgré ces variations de l'efficacité Coulombique et de la capacité, les réponses en CV et en charge/décharge galvanostatique du dispositif restent satisfaisantes, démontrant que le supercondensateur est encore dans un état acceptable.

En conséquence, il est possible de passiver des nano-arbres avec de l'alumine déposée par ALD, accroissant la fenêtre électrochimique et la stabilité au cyclage dans des proportions à peu près identiques à celles des nano-fils. On a en particulier obtenu un dispositif possédant une capacité importante (environ 100 $\mu F.cm^{-2}$, soit près de trois fois plus que les dispositifs avec des Si-NWs / 3 nm Al_2O_3) fonctionnant sans pertes importante de capacité à des tensions supérieures à 5 V, livrant une densité d'énergie supérieure à 1,25 $mJ.cm^{-2}$ à une densité de puissance de 2,5 $mW.cm^{-2}$. En revanche, une baisse importante de la capacité semble intervenir avec l'ajout d'alumine par ALD, possiblement due à un comblement de porosité, réduisant la surface développée des nanostructures. Des études complémentaires doivent être menées afin d'étudier finement le dépôt d'alumine au sein des nano-arbres, et confirmer les comportements observés avec les échantillons caractérisés.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Le dépôt d'une couche conforme d'épaisseur nanométrique d'Al_2O_3 par ALD, en remplacement de l'oxyde natif, permet de passiver les nanostructures de silicium. Ce dépôt, caractérisé par MEB, MET et XPS semble recouvrir conformément les structures d'une couche d'épaisseur homogène, non-poreuse, empêchant la ré-oxydation du silicium. Les électrodes ainsi fonctionnalisées peuvent fonctionner dans une fenêtre électrochimique étendue, allant jusqu'à 6 V (entre -3,5 et 2,5 V vs. Ag/Ag^+) excédant largement les meilleurs résultats obtenus dans la littérature, et la fenêtre de stabilité mesurée sur platine de l'EMI-TFSI. Cette passivation s'accompagne cependant d'une diminution de la capacité des électrodes, du fait de l'intercalation d'une couche de diélectrique au sein de la double couche électrochimique. Des dispositifs utilisant des électrodes de silicium plan, de nano-fils et de nano-arbres de silicium, ainsi fonctionnalisés, ont démontré des performances extrêmement prometteuses, avec des tensions de fonctionnement jusqu'à 5,5 V sans dégradation de la capacité, permettant d'obtenir des valeurs de densités de puissance et d'énergie comparables à celles des dispositifs à électrodes non-modifiés. Cette fonctionnalisation permet d'éviter d'utiliser des montages série complexes et volumineux pour atteindre ces tensions et peut se révéler extrêmement utile pour des applications nécessitant de fortes tensions de fonctionnement. Finalement, cette étude a permis d'explorer la frontière entre condensateur électrolytique diélectrique et EDLC.

Références

[1] S. Onclin, B. J. Ravoo, and D. N. Reinhoudt, "Engineering silicon oxide surfaces using self-assembled monolayers," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 39, pp. 6282–6304, 2005.

[2] A. K. Wanekaya, W. Chen, N. V. Myung, and A. Mulchandani, "Nanowire-based electrochemical biosensors," *Electroanalysis*, vol. 18, no. 6, pp. 533–550, 2006.

[3] L. A. Huck and J. M. Buriak, "Toward a mechanistic understanding of exciton-mediated hydrosilylation on nanocrystalline silicon," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 1, pp. 489–497, 2012.

[4] S. F. Bent, "Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: Principles, examples, applications, and prospects," *Surf. Sci.*, vol. 500, no. 1–3, pp. 879–903, 2002.

[5] M.-W. Shao, H. Wang, Y. Fu, J. Hua, and D.-D.-D. Ma, "Surface functionalization of HF-treated silicon nanowires," *J. Chem. Sci.*, vol. 121, no. 3, pp. 323–327, 2009.

[6] L. Zhang, Y. B. Vogel, B. B. Noble, V. R. Gonçales, N. Darwish, A. Le Brun, J. J. Gooding, G. G. Wallace, M. L. Coote, and S. Ciampi, "TEMPO monolayers on Si(100) electrodes; electrostatic effects by the electrolyte and semiconductor space-charge on the electroactivity of a persistent radical," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 100, p. jacs.6b04788, 2016.

[7] S. E. Rowlands, R. J. Latham, and W. S. Schlindwein, "Supercapacitor devices using porous silicon electrodes," *Ionics (Kiel).*, vol. 5, no. 1–2, pp. 144–149, 1999.

[8] S. Desplobain, G. Gautier, J. Semai, L. Ventura, and M. Roy, "Investigations on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 4, no. 6, pp. 2180–2184, 2007.

[9] J. P. Alper, S. Wang, F. Rossi, G. Salviati, N. Yiu, C. Carraro, and R. Maboudian, "Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: Materials for extremely high energy density planar micro-supercapacitors," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1843–1847, 2014.

[10] S. Chatterjee, R. Carter, L. Oakes, W. R. Erwin, R. Bardhan, and C. L. Pint, "Electrochemical and corrosion stability of nanostructured silicon by graphene coatings: Toward high power porous silicon supercapacitors," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 20, pp. 10893–10902, 2014.

[11] L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares, S. Chatterjee, W. R. Erwin, R. Bardhan, S. M. Weiss, and C. L. Pint, "Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3020, 2013.

[12] R. R. Devarapalli, S. Szunerits, Y. Coffinier, M. V. Shelke, and R. Boukherroub, "Glucose-Derived Porous Carbon-Coated Silicon Nanowires as Efficient Electrodes for Aqueous Micro-Supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.5b11240, 2016.

[13] D. S. Gardner, C. W. Holzwarth, Y. Liu, S. B. Clendenning, W. Jin, B. K. Moon, C. Pint, Z. Chen, E. Hannah, R. Chen, C. P. Wang, C. Chen, E. Mäkilä, and J. L. Gustafson, "Integrated on-chip energy storage using porous-silicon electrochemical capacitors," *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM*, vol. 2015-Febru, no. February, pp. 8.2.1–8.2.4, 2015.

[14] D. S. Gardner, C. W. Holzwarth, Y. Liu, S. B. Clendenning, W. Jin, B. K. Moon, C. Pint, Z. Chen, E. Hannah, R. Chen, C. P. Wang, C. Chen, E. Mäkilä, and J. L. Gustafson, "Integrated on-chip energy storage using porous-silicon electrochemical capacitors," *Nano Energy*, vol. 25, pp. 68–79, 2016.

[15] K. Grigoras, J. Keskinen, L. Gronberg, J. Ahopelto, and M. Prunnila, "Coated porous Si for high performance on-chip supercapacitors," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 557, p. 012058 (4 pp.)–012058 (4 pp.), 2014.

[16] D. Aradilla, G. Bidan, P. Gentile, P. Weathers, F. Thissandier, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, T. J. S. Schubert, H. Sahin, and S. Sadki, "Novel hybrid micro-supercapacitor based on conducting polymer coated silicon nanowires for electrochemical energy storage," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 50, p. 26462, 2014.

[17] D. Aradilla, D. Gaboriau, G. Bidan, P. Gentile, M. Boniface, D. Dubal, P. Gomez-Romero, J. Wimberg, T. J. S. Schubert, and S. Sadki, "An innovative 3-D nanoforest heterostructure made of polypyrrole coated silicon nanotrees for new high performance hybrid micro-supercapacitors.," *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 3, no. 26, pp. 13978–13985, 2015.

[18] D. P. Dubal, D. Aradilla, G. Bidan, P. Gentile, T. J. S. Schubert, J. Wimberg, S. Sadki, and P. Gomez-Romero, "3D hierarchical assembly of ultrathin MnO2 nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li- doped ionic liquid.," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. May, p. 9771, 2015.

[19] F. Gao, G. Lewes-Malandrakis, M. T. Wolfer, W. Müller-Sebert, P. Gentile, D. Aradilla, T. Schubert, and C. E. Nebel, "Diamond-coated silicon wires for supercapacitor applications in ionic liquids," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 51, pp. 1–6, 2015.

[20] D. Aradilla, F. Gao, G. Lewes-Malandrakis, W. Müller-Sebert, P. Gentile, M. Boniface, D. Aldakov, B. Iliev, T. J. S. Schubert, C. E. Nebel, and G. Bidan, "Designing 3D Multihierarchical Heteronanostructures for High-Performance On-Chip Hybrid Supercapacitors: Poly(3,4-(ethylenedioxy)thiophene)-Coated Diamond/Silicon Nanowire Electrodes in an Aprotic Ionic Liquid," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 28, pp. 18069–18077, 2016.

[21] N. Berton, M. Brachet, F. Thissandier, J. Le Bideau, P. Gentile, G. Bidan, T. Brousse, and S. Sadki, "Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte," *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 31–34, 2014.

[22] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1272–1281, 1990.

[23] N. Berton, M. Brachet, F. Thissandier, J. Le Bideau, P. Gentile, G. Bidan, T. Brousse, and S. Sadki, "Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte," *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 31–34, 2014.

[24] S. M. George, "Atomic layer deposition: An overview," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, 2010.

[25] J. W. Elam, D. Routkevitch, P. P. Mardilovich, and S. M. George, "Conformal coating on ultrahigh-aspect-ratio nanopores of anodic

alumina by atomic layer deposition," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 18, pp. 3507–3517, 2003.

[26] R. L. Puurunen, *Surface chemistry of atomic layer deposition : a case study for the trimethylaluminum / water process*, vol. 97, no. 12. 2005.

[27] T. Suntola and J. Antson, "Method for producing compound thin films." Google Patents, 1977.

[28] N. Sobel and C. Hess, "Nanoscale Structuring of Surfaces by Using Atomic Layer Deposition," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 50, pp. 15014–15021, 2015.

[29] C. Detavernier, J. Dendooven, S. P. Sree, K. F. Ludwig, and J. a Martens, "Tailoring nanoporous materials by atomic layer deposition.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, pp. 5242–53, 2011.

[30] X. Wang and G. Yushin, "Chemical vapor deposition and atomic layer deposition for advanced lithium ion batteries and supercapacitors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 1889–1904, 2015.

[31] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George, and S. H. Lee, "Enhanced Stability of LiCoO2 Cathodes in Lithium-Ion Batteries Using Surface Modification by Atomic Layer Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 1, pp. A75–A81, 2010.

[32] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, L. A. Riley, S. H. Kang, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George, and S. H. Lee, "Ultrathin direct atomic layer deposition on composite electrodes for highly durable and safe Li-Ion batteries," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 19, pp. 2172–2176, 2010.

[33] L. A. Riley, A. S. Cavanagh, S. M. George, Y. S. Jung, Y. Yan, S. H. Lee, and A. C. Dillon, "Conformal surface coatings to enable high volume expansion Li-Ion anode materials," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 10, pp. 2124–2130, 2010.

[34] X. Meng, X.-Q. Yang, and X. Sun, "Emerging applications of atomic layer deposition for lithium-ion battery studies.," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 27, pp. 3589–3615, 2012.

[35] J. Liu and X. Sun, "Elegant design of electrode and electrode/electrolyte interface in lithium-ion batteries by atomic layer deposition.," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 2, p. 024001, 2015.

[36] E. Eustache, P. Tilmant, L. Morgenroth, P. Roussel, G. Patriarche, D. Troadec, N. Rolland, T. Brousse, and C. Lethien, "Silicon-microtube scaffold decorated with anatase TiO2 as a negative electrode for a 3D litium-ion microbattery," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 8, pp. 1–11, 2014.

[37] H. T. Nguyen, M. R. Zamfir, L. D. Duong, Y. H. Lee, P. Bondavalli, and D. Pribat, "Alumina-coated silicon-based nanowire arrays for high quality Li-ion battery anodes," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 47, p. 24618, 2012.

[38] E. M. Lotfabad, P. Kalisvaart, A. Kohandehghan, K. Cui, M. Kupsta, B. Farbod, and D. Mitlin, "Si nanotubes ALD coated with TiO2, TiN or Al2O3 as high performance lithium ion battery anodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 8, p. 2504, 2014.

[39] E. Memarzadeh Lotfabad, P. Kalisvaart, K. Cui, A. Kohandehghan, M. Kupsta, B. Olsen, and D. Mitlin, "ALD TiO2 coated silicon nanowires for lithium ion battery anodes with enhanced cycling stability and coulombic efficiency.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 32, pp. 13646–57, 2013.

[40] Y. He, X. Yu, Y. Wang, H. Li, and X. Huang, "Alumina-coated patterned amorphous silicon as the anode for a Lithium-Ion battery with high Coulombic efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 42, pp. 4938–4941, 2011.

[41] K. Leung, Y. Qi, K. R. Zavadil, Y. S. Jung, A. C. Dillon, A. S. Cavanagh, S. H. Lee, and S. M. George, "Using atomic layer deposition to hinder solvent decomposition in lithium ion batteries: First-principles modeling and experimental studies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 37, pp. 14741–14754, 2011.

[42] K. Hong, M. Cho, and S. O. Kim, "Atomic Layer Deposition Encapsulated Activated Carbon Electrodes for High Voltage Stable Supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 3, pp. 1899–1906, 2015.

[43] C. Guan, X. Xia, N. Meng, Z. Zeng, X. Cao, C. Soci, H. Zhang, and H. J. Fan, "Hollow core–shell nanostructure supercapacitor electrodes: gap matters," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 9085, 2012.

[44] V. Naumann, M. Otto, R. B. Wehrspohn, M. Werner, and C. Hagendorf, "Interface and Material Characterization of Thin ALD-Al2O3 Layers on Crystalline Silicon," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 312–318, 2012.

[45] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak, "Ionic liquids as electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 26, pp. 5567–5580, 2006.

[46] M. P. S. Mousavi, B. E. Wilson, S. Kashefolgheta, E. L. Anderson, S. He, P. Bühlmann, and A. Stein, "Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures that Optimize Specific Energy," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 5, pp. 3396–3406, 2016.

Chapitre V

Micro-supercondensateurs « sur-puce » et intégration

Ce dernier chapitre détaillera les progrès conduits vers une intégration des nanostructures de silicium synthétisée par CVD en dispositif « sur-puce ». Les choix des technologies et matériaux employés seront discutés de façon critique, et les performances des systèmes obtenus seront exposées. Cette discussion permettra de donner la preuve de concept de l'intégration des nano-fils de silicium en micro-supercondensateur, ouvrant un vaste champ d'applications novatrices. Cette étude constitue la première démonstration d'utilisation de nanostructures de silicium pour l'élaboration d'un micro-supercondensateur. Des mesures complémentaires sur dispositifs avec l'aide d'une électrode de référence interne ont par la suite été réalisées, permettant de mieux comprendre l'asymétrie existante entre électrode positive et négative. Enfin, une évaluation des performances des dispositifs sur une large plage de température (-30°C - +100°C) ainsi que l'utilisation d'un électrolyte solide permettront de générer des perspectives intéressantes concernant l'emploi des systèmes pour des applications dans les domaines aéronautiques, spatiaux et militaires.

I. Procédé de microfabrication 192

I.A. Principe général 192
I.B. Architecture et procédés retenus 194
I.C. Paramètres de l'étude et propriétés attendues 197
I.D. Substrat 199
I.E. Collecteurs de courant 199
I.E.1. Nitrure de Titane 199
I.E.2. Matériaux collecteurs de courant alternatifs 201

II. Résultats préliminaires 204

II.A. Croissance sur substrat silicium oxydé avec l'architecture n°1 204
II.B. Croissance sur quartz, architecture n°2 207
II.C. Résultats sur TiN / Quartz 209
II.D. Croissance sur Titane 214

III. Fonctionnement en température 216

III.A. Description du montage expérimental 216
III.B. Mesures sur nano-arbres optimisés 217

IV. Etudes en dispositif avec référence interne 224

IV.A. Principe 224
IV.B. Résultats obtenus 224

V. Vers une intégration « tout solide » sur puce 228

V.A. Electrolyte solide 228
V.B. Perspectives 229

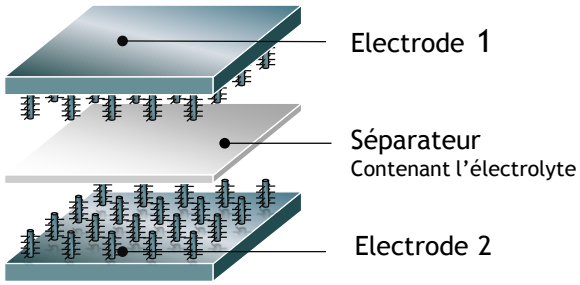
I. Procédé de microfabrication

L'intégration en micro-supercondensateur (dans le sens décrit au chapitre I), de nanostructures de silicium générées par synthèse montante ou descendante n'a jamais été réalisée avant la présente thèse à la connaissance de l'auteur. Cette nouveauté implique de tester l'ensemble des procédés permettant l'intégration, en particulier la compatibilité des matériaux utilisés (collecteurs de courant, substrats…) aux étapes de CVD. Du fait des conditions drastiques opérées durant l'étape de croissance CVD, l'utilisation de procédés standards n'est pas envisageable, une adaptation non-triviale est nécessaire et sera discutée ci-après.

I.A. Principe général

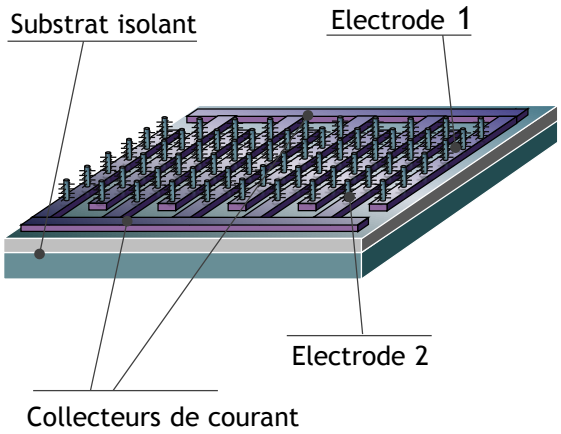
L'approche la plus employée dans l'élaboration de micro-supercondensateur est la conception d'une architecture à deux électrodes coplanaires, le plus souvent dans une configuration en « peignes interdigités » (voir Chapitre I). Initialement développée pour des micro-batteries, cette géométrie peut être optimisée afin de réduire la distance entre les électrodes et d'améliorer les chemins de conduction électroniques et ioniques des électrodes, permettant d'atteindre de très fortes valeurs de densités de puissance par unité de surface géométrie, tout en conservant des densités d'énergie acceptables. L'influence des paramètres géométriques des dispositifs interdigités a déjà été abordée dans la littérature, notamment pour des capteurs[1], des batteries[2]–[4], et plus récemment pour des supercondensateurs. [5]–[7]

Dispositif « sandwich »



+ Simplicité
+ Surface totale = surface d'une électrode
- Experimentalement, on a $C_{tot} << \frac{C}{2}$
- Ecrasement des nanostructures
- Présence d'un séparateur
- Miniaturisation (< 5 mm) difficile

Dispositif à électrodes interdigitées



+ Architecture contrôlée
+ Miniaturisation, production de masse (procédés de microfabrication)
+ Pas d'écrasement des nanostructures
+ Pas de séparateur
+ Réduction des distances de transport ionique
- Perte de surface d'électrode ($S_{el} \leq \frac{S_{tot}}{2}$)
- Complexité
- Compatibilité des procédés salle-blanche avec la CVD à prouver

Figure I.A-1 : comparaison entre dispositifs « sandwich » et dispositif à électrodes interdigitées, pour des applications en micro-supercondensateur utilisant des nanostructures « bottom-up » de silicium.

La **Figure I.A-1** présente les avantages et inconvénients respectifs des dispositifs « sandwich » empilés utilisés jusqu'ici dans la thèse, et des dispositifs « sur puce » à électrodes interdigitées. L'intérêt

principal de l'utilisation d'une architecture interdigitée est d'autoriser un contrôle précis de la distance existante entre les électrodes, tout en éliminant l'utilisation d'un séparateur, permettant de réduire largement l'ESR. De même, l'utilisation d'une micro-fabrication d'électrodes coplanaires élimine les étapes d'assemblage macroscopique de la cellule, afin d'atteindre des dispositifs à des échelles extrêmement réduites. Des résolutions de l'ordre de 1 µm peuvent être réalisées [6], permettant d'obtenir des dispositifs occupant une surface géométrique inférieure à 1 mm²[8], augurant ainsi d'une production massive facilité (7000 dispositifs de 1 mm² pouvant être réalisés sur un wafer de 10 cm de diamètre, pour un coût largement inférieur à 0,1 € / dispositif). Cependant, cette micro-fabrication s'accompagne d'une complexité accrue des procédés, pouvant alourdir considérablement la tâche de l'expérimentateur au laboratoire durant le développement des dispositifs. Enfin, l'inconvénient principal de l'utilisation d'un dispositif à électrodes coplanaires est que les deux électrodes et l'espace entre celles-ci occupent une surface géométrique équivalente à celle occupée par une unique électrode dans la configuration « sandwich », si l'on exclut les collecteurs de courant, divisant au minimum par un facteur deux la surface des électrodes, et par conséquent la capacité, si la capacité surfacique des électrodes en dispositif « sandwich » et « interdigité » est identique.

Concernant l'utilisation de nanostructures de silicium crues par CVD, on peut espérer que l'utilisation de la configuration « coplanaire » permettra d'éviter un écrasement des nanostructures, potentiellement source de réduction de la capacité, cependant, l'écartement entre les électrodes devra être optimisé selon la longueur des nano-fils et nano-arbres, afin d'éviter la jonction de nanostructure entre les deux électrodes, occasionnant un court-circuit. De plus, les matériaux utilisés pour réaliser les dispositifs devront être compatibles avec les conditions utilisées ultérieurement pour la croissance. Le substrat, ainsi que les collecteurs de courant devront ainsi résister aux conditions de croissance, tout en assurant leur fonction de façon satisfaisante.

L'ensemble de ces considérations ont permis de dégager des principes généraux pour la réalisation des dispositifs, décrits en **Figure I.A-2**. Succinctement, les collecteurs de courant ainsi que l'or nécessaire à la croissance de nano-fils devront être déposés sur un substrat isolant possédant une couche de résine lithographiée, permettant après développement de révéler les motifs interdigités. Cette photolithographie devra être réalisée à l'aide d'un masque permettant l'obtention de différentes configuration des dispositifs, dans l'optique d'optimiser celle-ci pour atteindre les meilleurs performances électrochimiques. On choisit d'employer un masque de lithographie optique de 12,5 cm de côté, autorisant l'insolation d'un wafer entier de 10 cm de diamètre, livrant près de 70 dispositifs de 1 cm² par wafer. Cependant, l'or étant présent sur l'ensemble de la surface des dispositifs à la suite de ce procédé à un masque, il est nécessaire de l'éliminer des collecteurs de courant, afin d'éviter la présence de nanostructures de silicium sur les zones servant à réaliser les contacts électriques en vue d'une évaluation des performances électrochimiques des dispositifs. Cette élimination sera effectuée par une seconde étape de photolithographie, puis par élimination de l'or sur les zones exemptes de résine. Enfin, les dispositifs pourront être découpés individuellement en morceaux de 0,5x0,5 cm² ou 1x1 cm², et soumis à une étape de croissance CVD occasionnant la croissance de nano-fils de silicium uniquement sur les zones « interdigitées » des dispositifs.

L'obtention de branche par une seconde croissance CVD est envisageable, à condition de pouvoir déposer de l'or sélectivement sur les troncs crus sur les dispositifs. Cette étape pourra être réalisée par déplacement galvanique, réaction qui, ainsi qu'on l'a observé au chapitre III, n'intervient que sur une surface de silicium. L'utilisation d'autres méthodes de dépôt moins sélectives (évaporation, PVD, colloïdes…), n'est pas envisageable sans étapes supplémentaires de photolithographie/développement, démontrant ainsi l'intérêt de la grande sélectivité de la réaction de déplacement galvanique pour le dépôt du catalyseur de croissance CVD

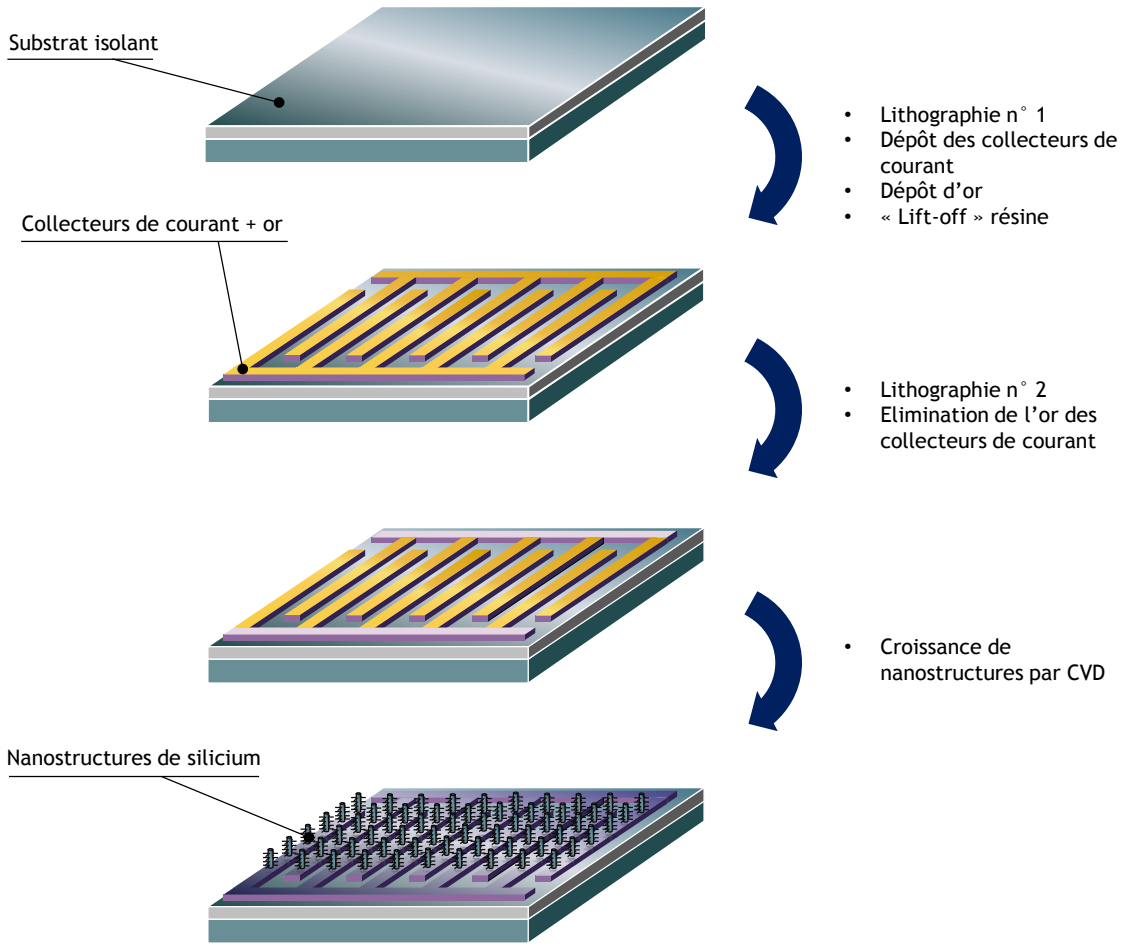


Figure I.A-2 : principe général des différentes étapes clés du procédé.

I.B. Architecture et procédés retenus

La **Figure I.B-3** présente les deux architectures de dispositifs réalisées durant la thèse, ainsi qu'un schéma des différentes dimensions intervenant sur les dispositifs. Un premier masque de photolithographie a été réalisé, dans les premiers temps de la thèse, afin d'expérimenter les procédés de micro-fabrication. Ce premier masque utilisait l'architecture de la **Figure I.B-3 a)**, pour laquelle les collecteurs de courant étaient de simples bandes de la largeur du dispositif, se prolongeant jusqu'au bord de l'échantillon. Quatre dimensions de dispositifs ont été employées sur le masque (0,5x0,5 ; 1x1 ; 2x2 et 5x5 mm²), avec pour chaque dimension, 5 valeurs de largeurs de « doigts » W (5, 10, 20, 50 et 100 µm) et 5 valeurs d'écartement entre ceux-ci I (même gamme de valeurs). Un seul dispositif de chaque dimension était représenté sur le masque, livrant au total 100 architectures différentes pour évaluation de leurs performances électrochimiques.

Une seconde architecture a été retenue dans la suite, avec un second masque réalisé, avec une zone de contact de plusieurs mm² de chaque côté des électrodes « interdigitées ». Sur ce second masque, une unique taille de dispositif a été employée (5x5 mm²) avec 3 valeurs de W et de I (20, 50 et 100 µm), permettant d'obtenir 9 types d'architectures différentes en plusieurs exemplaires pour chaque wafer substrat employé.

Les raisons de l'abandon de la première architecture ainsi que les choix effectués dans la réalisation du second masque seront développés par la suite.

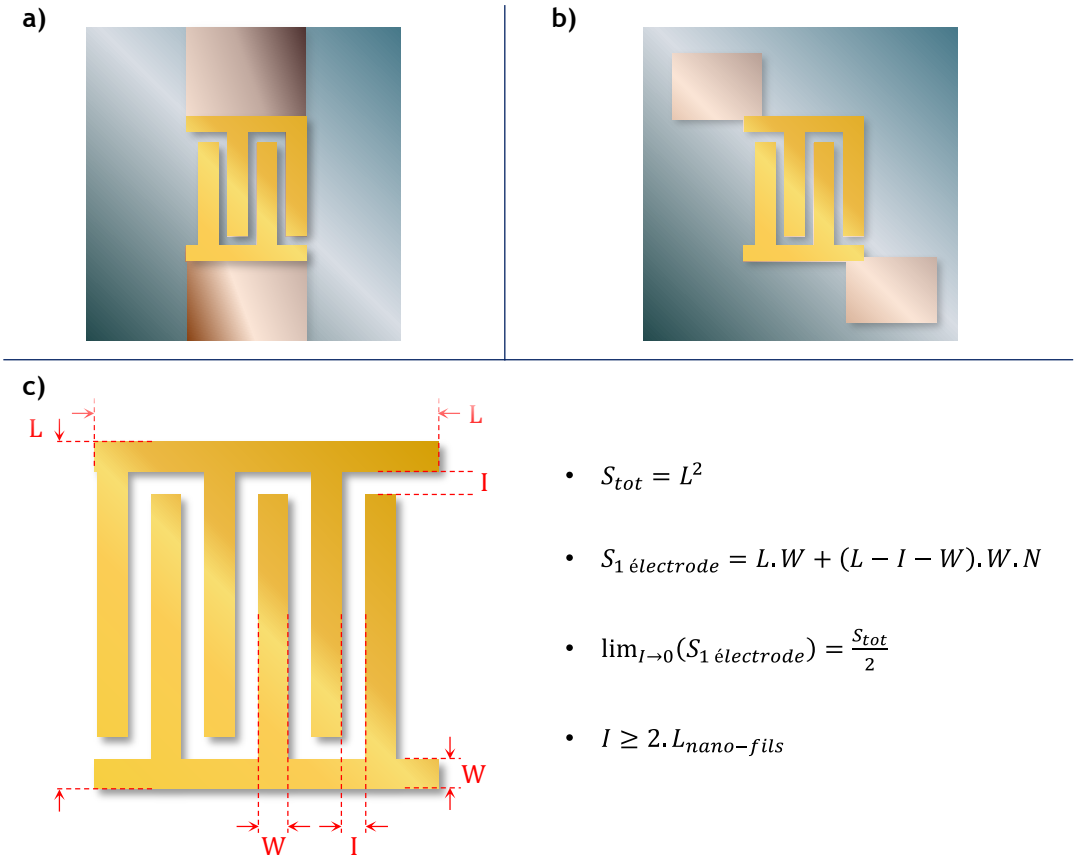


Figure I.B-3 a) et **b)** Designs des micro-supercondensateurs testés lors de la thèse ; **c)** dimensions caractéristiques de la zone « active » des micro-supercondensateurs et équations régissant celles-ci.

La **Figure I.B-4** décrit de façon plus détaillée les différentes étapes employées afin d'obtenir les dispositifs, réalisés par l'auteur au sein de la plate-forme technologie amont (PTA) du CEA Grenoble, une salle blanche de classe 1000 possédant les équipements nécessaires à ces étapes. On constate que la génération des dispositifs nécessite un nombre conséquent d'étapes, chacune d'elle pouvant être source de défauts et nécessitant potentiellement une optimisation, démontrant la complexité du développement des structures. Le procédé débute par le dépôt d'une résine négative (AZ5214 E inversée) par tournette sur un wafer substrat de 10 cm de diamètre. Cette résine est ensuite photolithographiée à l'aide d'un des masques présentant les dispositifs (collecteurs de courant + interdigités) comme motifs imprimés en chrome sur une plaque de verre transparente aux UV. La résine insolée est ensuite développée, révélant en creux les motifs des dispositifs, la résine recouvrant le reste de la surface du substrat. Un dépôt physique du matériau collecteur de courant, puis d'or servant à la croissance CVD est ensuite opéré sur le wafer, puis la résine est éliminée par immersion dans de l'acétone sous ultrasons (étape dite « lift-off »). Une bonne adhésion du matériau collecteur de courant sur le substrat est nécessaire afin d'éviter tout décollement non désiré des motifs, adhésion pouvant être améliorée par une légère gravure par plasma d'argon immédiatement avant de procéder au dépôt. L'utilisation d'une résine négative permet d'obtenir une forme en biseau (« undercut ») assurant une élimination aisée de la résine, tout en permettant un dépôt possédant une excellente résolution spatiale (de l'ordre du micromètre pour la résine et les paramètres d'insolation utilisés ici). Une seconde étape de dépôt de résine et d'insolation (cette fois avec la résine en configuration positive) est réalisée avec un second masque, laissant des zones carrées recouvrant les zones interdigitées. Pour cette étape, un positionnement précis des zones de résine est requis, on opère donc un alignement du masque avec le substrat à l'aide de marques présentes sur les masques. Après développement, le wafer est alors immergé dans un mélange d'iodure de potassium et de diiode en solution aqueuse, solution permettant d'éliminer l'or des zones non-recouvertes de résine en quelques

secondes,[1] puis le wafer est rincé abondamment sous eau déminéralisée et séché sous diazote. Après élimination de la résine, les dispositifs, ne possédant de l'or que sur les zones « interdigitées » peuvent être soumis à la croissance CVD.

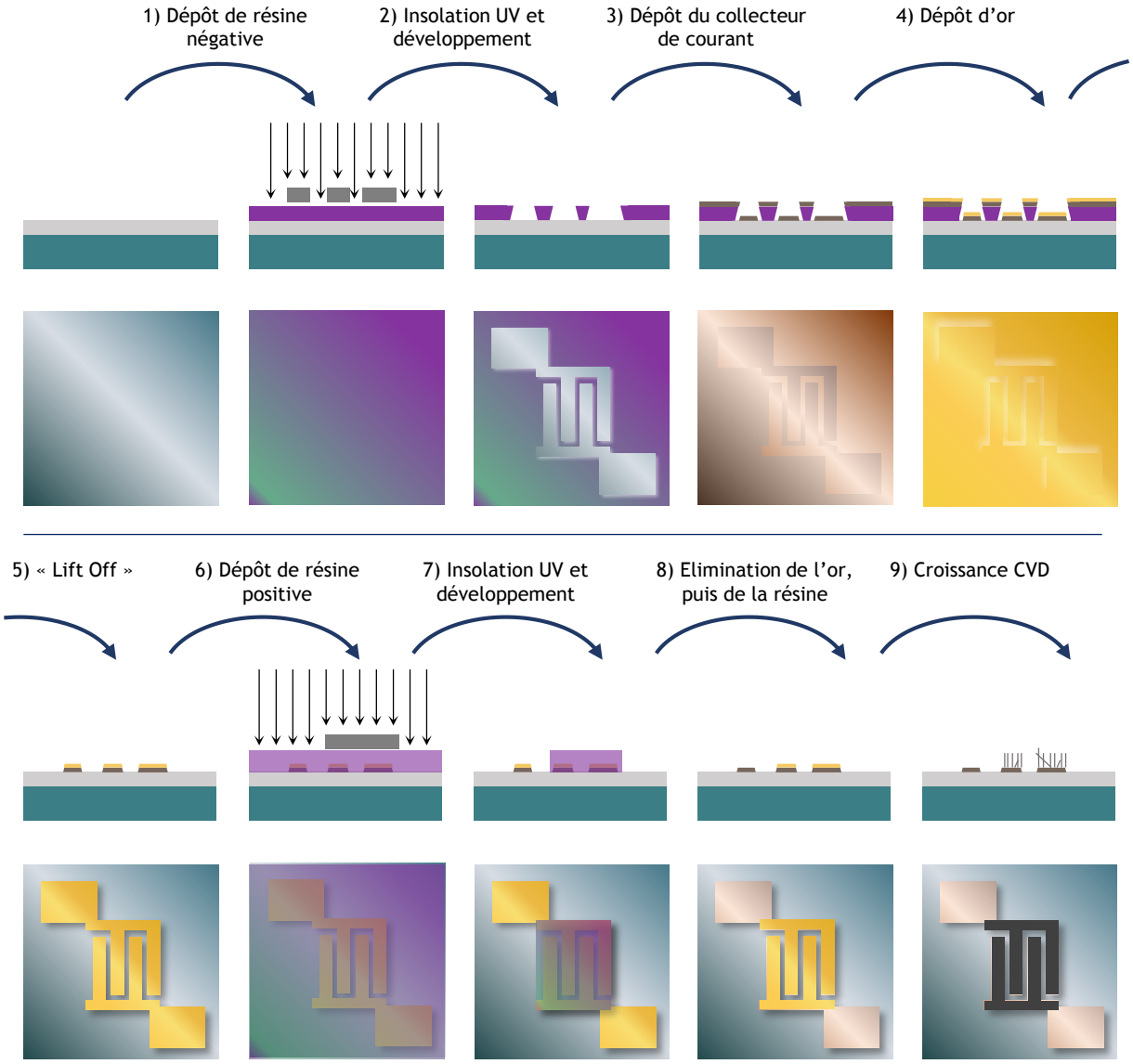


Figure I.B-4 : étapes de microfabrication utilisées lors de la réalisation des micro-supercondensateurs. Chaque étape est représentée schématiquement vue du dessus et de côté.

Préalablement à la croissance, le wafer est découpé en échantillons carrés de 0,5x0,5 cm² ou 1x1 cm² grâce aux équipements de découpe de wafers en puces individuelles présents sur la plate-forme. Cette découpe peut soit intervenir en fin de procédé, avec un masque permettant d'insoler l'ensemble des dispositifs en même temps, soit directement après l'étape 5, permettant d'éviter l'utilisation d'un nouveau masque complet pour la seconde étape de lithographie qu'on effectue alors échantillon par échantillon (on utilise pour cela un unique motif carré présent sur le masque utilisé à l'étape 2). Après plusieurs tests pratiques, le temps considérable nécessité par le dépôt de résine, l'insolation et le développement de chaque échantillon entraina l'abandon de la seconde méthode au profit de la première.

[1] Plus connu sous le nom de solution de Lugol, ce bain d'attaque de l'or est couramment utilisé en microélectronique pour la gravure de l'or.

I.C. Paramètres de l'étude et propriétés attendues

Ainsi qu'on l'a vu au paragraphe précédent, l'étude va se concentrer sur deux paramètres principaux pour les dispositifs : la largeur W des « doigts » des électrodes interdigitées, et leur écartement I. Ce second paramètre est relié à la longueur des nanostructures de silicium. En effet, les nanostructures pouvant croitre dans des directions assez désordonnées, elles peuvent croitre transversalement dans l'intervalle entre les électrodes, générant potentiellement des courts-circuits si l'écartement entre les électrodes est trop faible. Afin de se prémunir de ce phénomène, on suppose que l'écartement est au moins deux fois supérieur à la longueur des structures employés.

Connaissant les dimensions des dispositifs, il est possible d'estimer les capacités que les dispositifs vont pouvoir atteindre en fonction des dimensions des dispositifs, en supposant une longueur de nano-fils deux fois inférieure à l'écartement entre électrodes interdigitées. La **Figure I.C-5** décrit les valeurs obtenues par modélisation, en considérant deux évolutions potentielles de la capacité des électrodes en fonction de la longueur des fils : l'une suivant la tendance obtenue pour les nano-fils de type « 0 » au chapitre III, et l'autre postulant une variation linéaire de la capacité avec la longueur (**Figure I.C-5 a)**). Les résultats suivant la tendance « 0 » (**Figure I.C-5 b)** et **c)**) et la tendance linéaire (**Figure I.C-5 d)** et **e)**), pour des dispositifs de 25 mm² et 0,25 mm² ont été calculés, en considérant que la capacité du dispositif était égale à la moitié de la capacité d'une électrode, assertion théorique discutée au cours du chapitre II, qui s'était cependant révélée erronée pour les dispositifs obtenus aux chapitres III et IV. Si l'on effectue le ratio entre la capacité obtenue par unité de surface géométrique du dispositif, entre les dispositifs « interdigités » et les dispositifs « sandwich », on obtient, à partir du modèle, les courbes des **Figure I.C-5 f)** et **g)**, ces variations étant indépendantes du modèle d'évolution de la capacité avec la longueur des nanofils choisie.

Lorsqu'on compare les dispositifs de 25 et 0,25 mm², des différences notables apparaissent, notamment avec l'accentuation de pics discrets dans la variation de la capacité, avec l'augmentation de la largeur W. Cette discrétisation provient du fait que le nombre de « doigts » N des électrodes interdigitées est fortement contraint par la taille des dispositifs, en particulier lorsque l'écartement I est important. En effet, pour un dispositif de 0,5 mm de côté, doté d'un espace entre les électrodes de 100 µm, seuls 2 « doigts » (N=2) par électrodes peuvent être utilisés pour W< 50 µm, l'espace entre les électrodes occupant déjà 300 µm dans ce cas. Pour des « doigts » de largeur supérieure à 50 µm, N doit être diminué, ne laissant qu'un seul « doigt » par électrode, expliquant la chute brutale de la capacité modélisée, ainsi qu'on peut le voir sur les courbes vertes des **Figure I.C-5 c), e)** et **g)**. Outre cette accentuation de la discrétisation pour les dispositifs de faible taille, les capacités et rétentions de capacités suivent des tendances à peu près comparables entre les dispositifs de 25 et 0,25 mm².

Le second enseignement de cette modélisation, est que l'évolution de la capacité avec la longueur des nano-fils influence très largement la capacité des dispositifs. Pour une évolution linéaire, la capacité des dispositifs augmente de façon monotone avec l'écartement I, les dispositifs présentant les meilleures capacités pouvant ainsi être obtenus en choisissant des nano-fils de la longueur la plus grande possible. Cependant, si l'évolution de la capacité ne suit pas linéairement la longueur des nano-fils, par exemple suivant une évolution similaire à celle observée pour les nano-fils « 0 », le choix de la longueur des nano-fils est non-trivial, un optimum pouvant exister afin de maximiser la capacité, tout en conservant une valeur modérée de l'écartement I, possibles avec des nano-fils plus courts. On observe ainsi que les dispositifs pour I = 20 µm, avec des nano-fils de 10 µm de long, peuvent permettre d'obtenir les valeurs de capacité les plus importantes pour W compris entre 0 et 70 µm, surpassant les valeurs de capacités des dispositifs à nano-fils plus longs (donc aux électrodes possédant des capacités surfaciques plus importantes) mais nécessitant un espace I plus important. D'après les modélisations, on peut espérer atteindre au maximum des capacités de l'ordre de 10 à 12 µF pour des dispositifs de 5x5 mm², livrant des capacités normalisées par la surface géométrique du dispositif de 40 à 48 $\mu F.cm^{-2}$. Ces capacités, relativement modestes, peuvent cependant être améliorées, notamment via l'ajout de branches ou par fonctionnalisation.

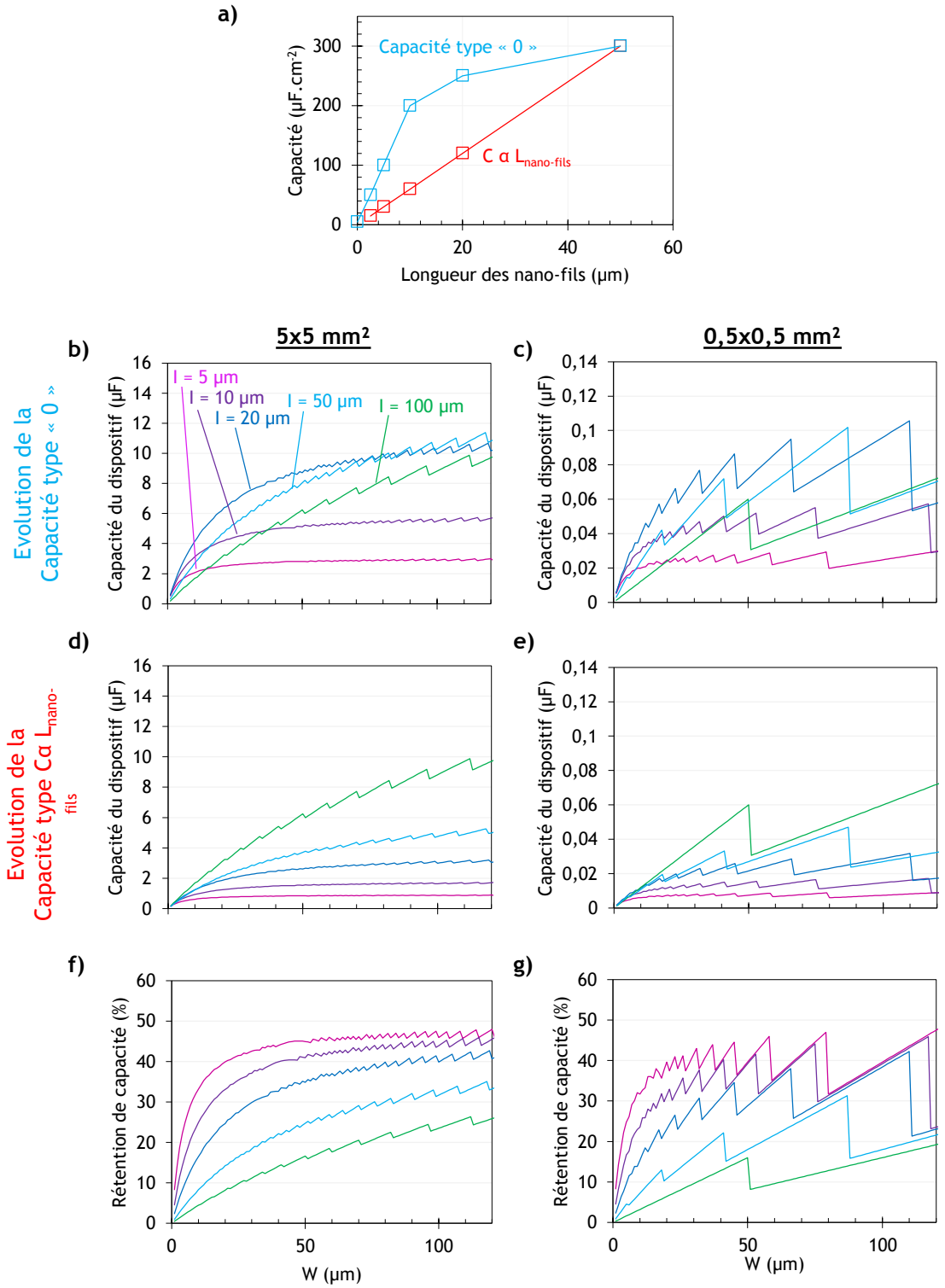


Figure I.C-5 : **a)** évolutions de la capacité en fonction de la longueur des nano-fils, permettant d'obtenir les valeurs de capacité indiquées en figure **b)** et **c)** pour une évolution de la capacité similaire à celle décrite au chapitre II pour des nano-fils « 0 », et **d)** et **e)** pour une dépendance linéaire de la capacité avec la longueur des nanostructures ; **f)** et **g)** : pourcentage de la capacité conservée par rapport à un supercondensateur « sandwich » de même surface, en considérant que $C_{tot} = C_{(électrode\ en\ ½\ cellule)}/2$ (valable quelle que soit l'évolution de la capacité avec la longueur des nano-fils). Les figures **b)**, **d)** et **f)** correspondent aux calculs pour un supercondensateur de 5x5 mm², alors que les figures **c)**, **e)** et **g)** correspondent à supercondensateur de 0,5x0,5 mm².

L'examen des courbes de rétention de capacité par unité de surface géométrique permet de confirmer que les capacités attendues pour les dispositifs devront, selon le modèle, être au mieux 2 fois

inférieures à celles des dispositifs sandwich, du fait de l'ajout d'un espace interdigité, et de la présence des deux électrodes sur une même surface. Ce ratio de 50 % diminue avec l'espace entre les électrodes I, avec des valeurs de 46, 44, 40, 32 et 24 % de rétention, pour des valeurs de I de respectivement 5, 10, 20, 50 et 100 µm, avec W = 100 µm, pour un dispositif de 5x5 mm². Cette diminution provient de l'augmentation du ratio I/W, signifiant une diminution de la surface « active » totale présente dans le dispositif, la surface occupée par l'espace entre les électrodes augmentant au détriment de la surface de ces dernières. De la même manière, la diminution de W entraine, pour une valeur de I identique, une diminution de la surface totale couverte par les électrodes, et donc de la capacité des dispositifs, variation devenant de plus en plus abrupte avec la diminution du paramètre I. On comprend donc qu'afin de maximiser la capacité, selon la taille des dispositifs, un compromis devra être trouvé entre longueur des nano-fils entrainant une augmentation de la capacité, mais aussi dans le même temps une augmentation de I, et donc une diminution de la rétention de capacité.

Le modèle ne prenant pas en compte la résistivité des électrodes, l'effet de l'absence de séparateur, ou encore la réduction des longueurs de transport de matière sous l'effet du champ électrique, il est possible que des effets non prévus par ce modèle apparaissent expérimentalement, nécessitant ainsi une étude complète et systématique d'optimisation de l'architecture, dont des résultats préliminaires seront présentés par la suite.

I.D. Substrat

Concernant les substrats employés dans la réalisation des micro-supercondensateurs, deux paramètres principaux sont à prendre en compte :

- Le substrat doit être isolant, afin d'éviter de court-circuiter les deux électrodes coplanaires.
- Le matériau doit présenter une compatibilité complète avec l'étape de croissance par CVD. Cette exigence exclut alors tout substrat ne résistant pas à des températures élevées ou à un vide poussé et ne doit pas perturber la croissance CVD-VLS, par exemple en catalysant la dégradation du silane, ou en étant gravé par l'HCl injecté durant la croissance.

Deux types de substrats ont ainsi été employés durant la thèse : des wafers de silicium présentant une couche de 500 nm d'épaisseur d'oxyde thermique en surface, et des wafers de quartz. Ces substrats, reçus sous la forme de wafers de 10 cm de diamètre et environ 500 µm d'épaisseur, possèdent à la fois une excellente tenue en température, et une surface parfaitement isolante, remplissant ainsi les conditions souhaitées pour leur emploi.

I.E. Collecteurs de courant

De façon analogue, les collecteurs de courant se doivent d'être bons conducteurs électriques, afin de diminuer au maximum la résistance série des électrodes, et doivent pouvoir résister à la croissance CVD sans la perturber. Cette dernière exigence s'avère beaucoup plus complexe à satisfaire dans le cas des collecteurs de courant que pour les substrats, puisque la majorité des métaux habituellement utilisés comme collecteurs de courant (cuivre, aluminium, argent, or…) s'avèrent être des catalyseurs de croissance CVD.[9] Fleur Thissandier [10] avait effectué des tests préliminaires qui avaient prouvé que le nitrure de titane, un matériau conducteur déposable par PVD, résistait bien à la croissance CVD, tout en assurant une conductivité acceptable.

I.E.1. Nitrure de Titane

Le nitrure de titane fut donc choisi comme matériau de collecteur de courant pour l'étude. Le dépôt de TiN intervient par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de titane, en présence d'un plasma de diazote. Le matériau obtenu est de couleur brune avec un éclat doré, et possède une conductivité électrique relativement élevée (avec une résistivité évaluée entre 1 et 2 mΩ.cm pour un film

de 100 nm d'épaisseur par mesure 4 pointes). Le TiN est largement employé dans l'industrie des semi-conducteurs du fait de son excellente tenue à la corrosion, de son inertie chimique, de sa conductivité et de ses propriétés de couches barrière de diffusion d'impuretés métalliques. Cette dernière caractéristique est intéressante pour la croissance CVD, puisqu'elle peut permettre de supposer que le matériau va conserver son intégrité au contact de l'eutectique Au-Si apparaissant lors de la croissance des nanostructures de silicium.

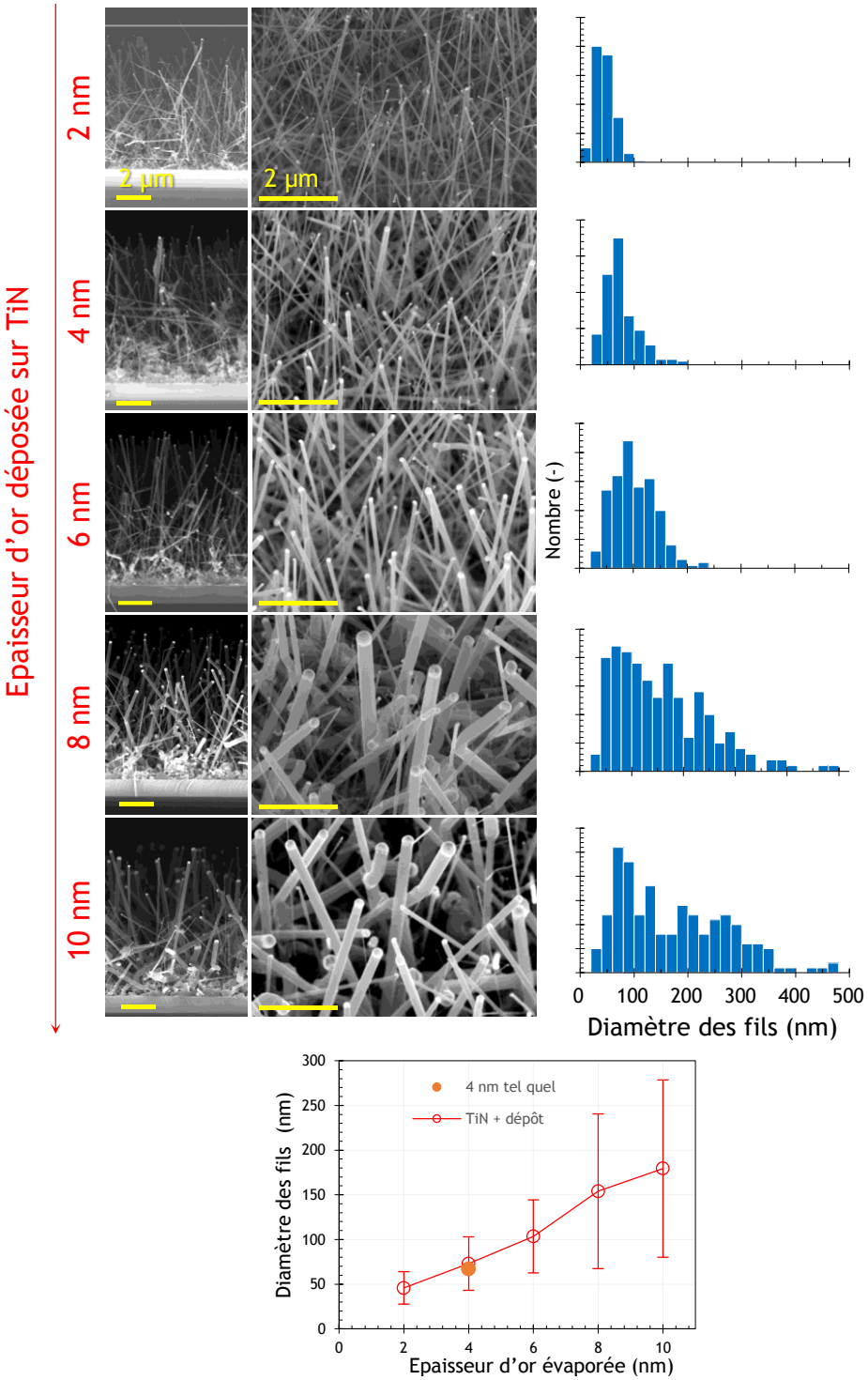


Figure I.E-6 : Evolution de la morphologie et du diamètre moyen de nano-fils de silicium crus sur TiN, selon l'épaisseur d'or déposée préalablement par évaporation par effet Joule.

Afin de tester l'utilisation de ce matériau comme collecteur de courant, on a procédé à un dépôt de 100 nm d'épaisseur de TiN sur des substrats de silicium oxydés thermiquement, puis, des épaisseurs de 2 à 10 nm d'or ont été ensuite déposées par effet joule sur ces échantillons. Enfin, une croissance CVD de nano-fils d'une dizaine de nm de diamètre a été effectuée à 650°C, livrant les résultats de la **Figure I.E-6**. Aucune croissance n'a été observée sur les échantillons dépourvus d'or sur le TiN, ceux-ci semblant, d'après examen à l'œil nu et sous microscope électronique, n'avoir subi aucune modification durant la croissance. Pour les échantillons recouverts d'or, on constate la croissance de nano-fils dont le diamètre moyen augmente avec la quantité d'or déposée, de la même manière qu'observé au chapitre III. En revanche, l'orientation des nano-fils est beaucoup plus désordonnée que pour ceux crus sur un substrat de silicium (111), ce qui est une conséquence logique de l'absence d'épitaxie entre les nano-fils (croissant normalement selon la direction (111)) et le substrat constitué de TiN déposé sur l'oxyde de silicium thermique. Cette absence d'une orientation privilégiée pour la croissance peut poser problème dans l'obtention de nano-fils longs, car ces nano-fils croissant en directions désordonnées peuvent entrer en contact entre eux durant la croissance, diminuant drastiquement la quantité de nano-fils à attendre la longueur finale désirée sans perturbation de leur croissance. De plus, la croissance désordonnée « en bouquet » implique que l'écartement entre les électrodes interdigitées ne pourra être inférieur à deux fois la longueur des nano-fils, ceux-ci pouvant facilement croitre en vis-à-vis, générant des contacts entre les deux électrodes opposées.

I.E.2. Matériaux collecteurs de courant alternatifs

Le nitrure de titane permettant une croissance de nano-fils, sans subir de dégradation de ses propriétés de conductivité électronique durant l'étape de CVD, il s'agit du matériau de choix pour notre étude. Malheureusement, l'équipement permettant le dépôt de TiN a subi une panne prolongée à partir du milieu de la thèse, suivie d'une maintenance lourde et finalement d'une élimination de cette machine des équipements disponibles au laboratoire. Aucune autre moyen n'étant accessible sur le centre pour réaliser un dépôt de TiN conducteur dans les gammes d'épaisseurs visées, des échantillons ont été envoyés aux partenaires du projet ANR ISICAP à l'institut des matériaux Jean Rouxel de l'université de Nantes, afin de procéder au dépôt (voir partie II.B), réduisant drastiquement le nombre d'échantillons disponibles et allongeant fortement les délais d'optimisation de ce procédé complexe. Plusieurs matériaux de remplacement ont été étudiés, afin de permettre d'obtenir rapidement des dispositifs fonctionnels sans avoir besoin de recourir à du nitrure de titane.

Les matériaux conducteurs les plus aisément accessibles à la plateforme technologique sont des métaux, qu'il est en général possible de déposer par évaporation par effet Joule ou par faisceau d'électrons. Les métaux disponibles sont l'or, l'argent, le cuivre, le tantale, le titane, le chrome, le vanadium, de cobalt, le nickel, l'aluminium et le molybdène. On élimine immédiatement les matériaux présentant un point de fusion trop bas, ou un mécanisme de croissance VLS ou VSS avéré dans les conditions de croissance CVD ici employées, restreignant ainsi l'étude à trois matériaux : le tantale, le titane et le chrome. Ces métaux possèdent des températures de fusion élevées (respectivement de 3013, 1668 et 1907 °C), et ne permettent pas la croissance de nano-fils de silicium par mécanismes VLS,[9] tout en conservant de bonnes propriétés de conductivité électronique et de résistance à la corrosion, laissant supposer que ces métaux peuvent potentiellement remplacer le TiN dans le rôle de collecteur de courant pour les dispositifs.

Afin de vérifier ces hypothèses, on réalise le dépôt de 25 nm de ces métaux, puis de 10 nm d'or, sur des substrats de silicium et de quartz (111), échantillons ensuite soumis à une croissance CVD de nano-fils de 50 µm de long. Pour vérifier l'absence de modification des films métalliques durant la CVD, on ajoute lors de la croissance des échantillons de silicium uniquement recouverts du matériau collecteur de courant, permettant d'observer si des modifications apparaissent en l'absence d'or pour catalyser la croissance de nano-fils. Aucune modification ne semble être apparue à l'œil nu sur ces échantillons après croissance, on peut supposer que ces métaux résistent aux conditions de croissance CVD. Concernant les échantillons métal+or, des morphologies extrêmement disparates ont été obtenues durant la croissance, et sont visibles en **Figure I.E-7**.

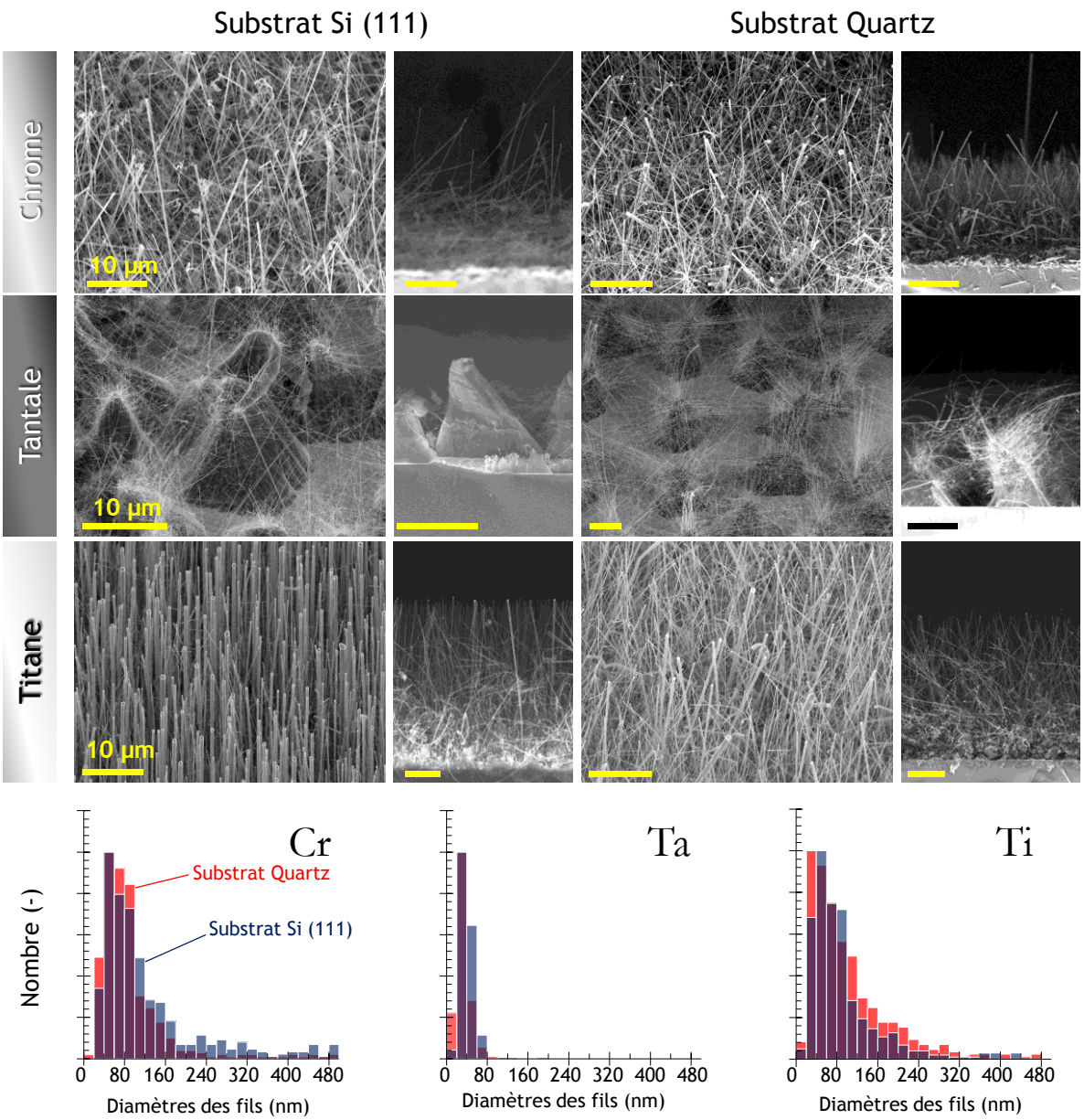


Figure I.E-7 : micrographies électroniques à balayage et distribution en taille des nano-fils d'échantillons de différents collecteurs de courants (épais de 25 nm), déposés sur silicium (111) ou quartz, recouverts de 10 nm d'or, après CVD en conditions de croissance de nano-fils de 50 µm de long.

De façon très surprenante, de très grandes disparités existent entre les échantillons, selon le métal présent sous la couche d'or catalysant la croissance des nano-fils. Ainsi, pour le chrome, la croissance est sensiblement modifiée comparée à celle sur un substrat de silicium ou de TiN, avec la formation de nano-fils plus courts que prévu, dont certains présentent des allures courbes ou « en escalier », témoignant d'une déstabilisation du mécanisme de croissance des nano-fils. Un examen par EDX permet d'observer la présence de chrome au sein de la bille de catalyseur présente au sommet des nano-fils, on peut donc penser que le chrome est solubilisé par l'alliage Au-Si, entrainant une modification visible du mécanisme de croissance, rendant ce métal impropre à une utilisation comme collecteur de courant.

De spectaculaires microstructures apparaissent pour les échantillons utilisant du tantale, avec la formation de « pyramides » de plusieurs dizaines de microns de haut (!), sur lesquelles croissent des nano-fils de silicium très fins, ainsi qu'on l'observe sur la répartition en taille mesurée sur ces échantillons. Un examen EDX permet d'affirmer que ces « pyramides » sont constituées majoritairement de silicium, oxydé en surface, le tantale n'étant observé qu'au fond des « vallées » présentes entre les pyramides. L'analyse du

catalyseur au sommet des nano-fils ne permet pas de déceler du tantale, on peut donc penser que l'action de ce métal se résume à empêcher la croissance de nanostructures de silicium, jusqu'à ce qu'un germe permette un début de croissance, germe s'élargissant progressivement avec la diffusion du silicium pour livrer cette croissance de structures de silicium massif « pyramidal ». L'orientation parallèle des nano-fils croissant sur les parois de ces « pyramides » laisse penser que celles-ci sont monocristallines, en épitaxie avec le substrat pour le cas du silicium (111), avec croissance de nano-fils sur les parois selon la direction (100), orientation confirmée par la présence de coudes à 90 ° des nano-fils, trahissant une maille cristalline cubique. La croissance de ces structures, certes surprenante, ne permet cependant pas de faire du tantale un matériau acceptable pour le remplacement de TiN au sein de nos dispositifs.

Enfin, les résultats obtenus avec le Titane semblent prometteurs. En effet, les nano-fils obtenus possèdent des caractéristiques comparables à celles observées pour les croissances sur silicium ou TiN, avec une croissance homogène de nano-fils droits, dont la distribution en diamètre s'approche de celle obtenue précédemment pour TiN + 10 nm d'or. Aucun signal du titane n'est observable en EDX le long des nano-fils, on peut donc penser que celui-ci reste à la base des nano-fils, sans connaitre de modification lors de la croissance. Le titane apparait donc, d'après cette étude comme un candidat prometteur au remplacement de TiN comme matériau collecteur de courant, et sera envisagé par la suite pour la réalisation de dispositifs interdigités.

II. Résultats préliminaires

II.A. Croissance sur substrat silicium oxydé avec l'architecture n°1

Le procédé de microfabrication a été développé dans un premier temps en utilisant des substrats de silicium oxydé, ainsi qu'un premier masque présentant l'architecture décrite en **I.B**, la seconde étape de lithographie/développement étant réalisée sur chaque échantillon individuellement après découpe. Ces échantillons ont été soumis à une première étape de dépôt de résine puis de photolithographie/développement (étapes 1 et 2), puis à des dépôts de 25 nm de TiN et 4 nm d'or ont été conduits respectivement par pulvérisation cathodique et évaporation par faisceau d'électron. A la suite de ces dépôts, la résine sous-jacente a été éliminée par « lift-off » dans un bain d'acétone, donnant les échantillons présentés en **Figure II.A-8**. On constate qu'il est possible d'obtenir facilement les architectures désirées, avec une bonne résolution des motifs, quelle que soit l'échelle choisie (**Figure II.A-8 a)**), sur l'ensemble de la surface du wafer (**Figure II.A-8 d)**), générant ainsi 100 dispositifs différents par wafer après développement. Cependant, des défauts peuvent apparaitre du fait des nombreuses étapes de réalisation, par exemple avec un re-dépôt d'écailles métalliques (TiN ou or) lors du « lift-off » (**Figure II.A-8 d)**) ou avec une élimination imparfaite de la résine lors de cette même étape (**Figure II.A-8 c)**). Ces défauts peuvent poser de graves problèmes aux dispositifs, car la présence d'un matériau conducteur dans l'interstice entre les électrodes est potentiellement générateur de court-circuit, et doit donc être évitée au maximum. Après optimisation des conditions d'élimination de la résine, le nombre dispositifs présentant des défauts jugés rédhibitoires à leur fonctionnement a été abaisse à moins de 25 % de l'ensemble des dispositifs après étape 5 (voir paragraphe I.B).

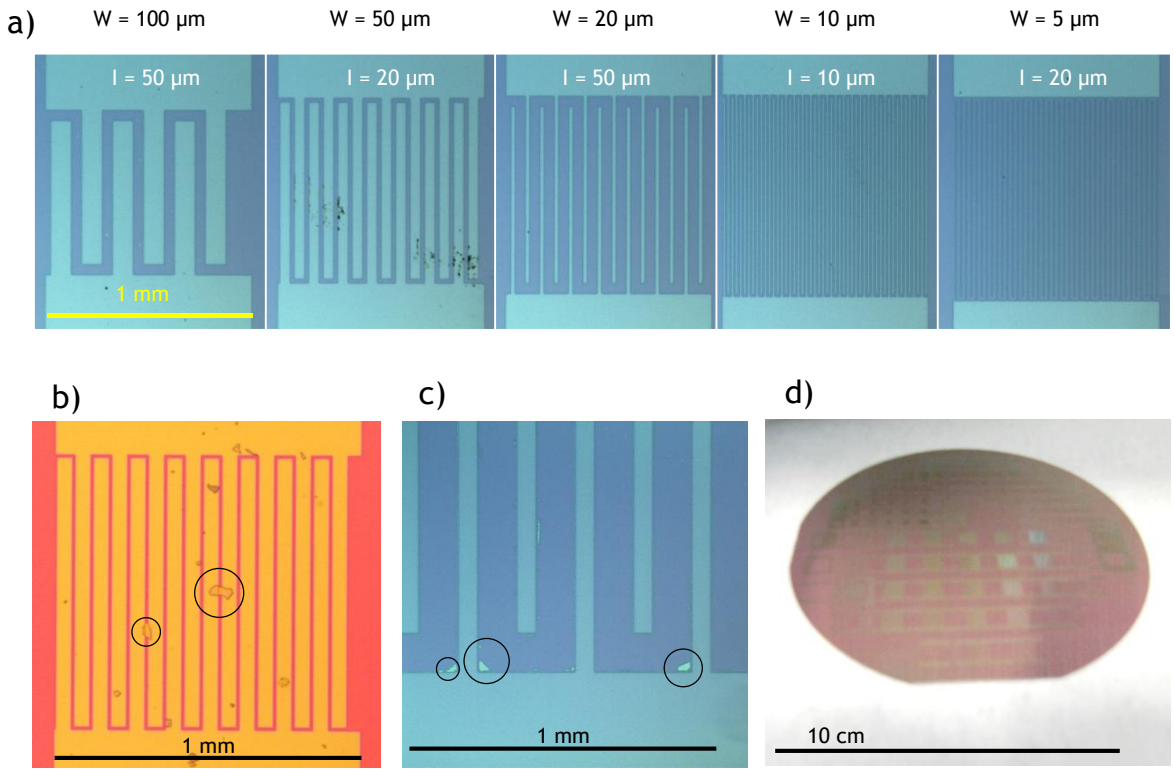


Figure II.A-8 a) photographie en microscopie optique de dispositifs de 1 mm² après la première étape de « lift-off », révélant les motifs en TiN recouvert d'or pour les différentes valeurs de W étudiées ; **b)** défauts présents après un « lift-off » avec re-dépôt d'écailles métalliques en court-circuit ; **c)** problèmes d'élimination incomplète de résine après « lift-off » ; **d)** wafer complet présentant les dispositifs photolithographiés, après premier « lift-off ». Les différences de couleurs en microscopie optique proviennent des réglages utilisés pour l'acquisition des images.

A la suite de cette étape, les wafers d'échantillons ont été découpés en carrés de 5x5 et 10x10 mm² (la dernière taille étant réservée aux dispositifs dont la surface « interdigitée » occupe 5x5 mm²), puis, chaque échantillon individuel a été soumis à un dépôt de résine, résine étant ensuite photolithographiée et développée afin de ne présenter de résine que sur une zone carrée englobant la zone à électrodes « interdigitées ». Les échantillons ainsi modifiés peuvent ensuite être plongés dans un bain d'élimination de l'or, afin d'éliminer cet élément des collecteurs de courant. Une croissance CVD de nano-fils de 8 à 9 nm de long a été conduite sur les échantillons avant et après élimination de l'or des collecteurs de courant, livrant les images de la **Figure II.A-9**. En l'absence de cette seconde étape de dépôt de résine/photolithographie, les échantillons présentent une croissance de nano-fils homogène sur l'ensemble de la surface de TiN, ainsi qu'on peut l'observer sur les **Figure II.A-9 a)** et **b)**. La morphologie des nano-fils obtenus est conforme à celle déjà observée sur la **Figure I.E-6** pour un dépôt de 4 nm d'or, avec une croissance de nano-fils dans des directions désordonnées sur les collecteurs de courant. De façon intéressante, on n'observe aucune jonction apparente entre nano-fils croissant depuis des électrodes adjacentes, même lorsque l'écartement est réduit à 20 µm, ce qui peut signifier qu'un contrôle fin de la longueur de croissance des nano-fils permet d'éviter tout risque de court-circuit entre les électrodes.

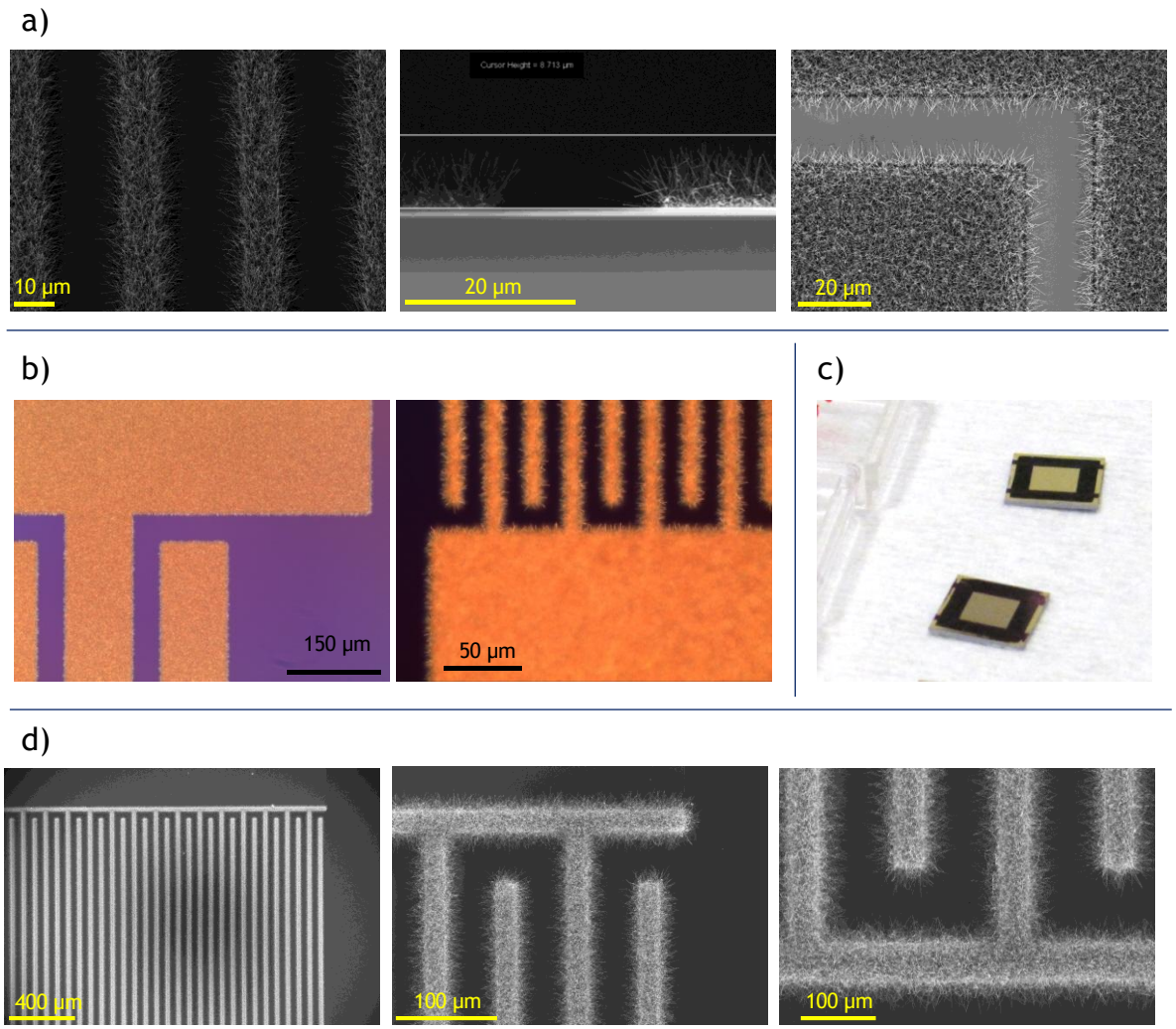


Figure II.A-9 a) micrographies MEB d'échantillons interdigités sur silicium oxydé, après croissance CVD de nano-fils de 8-10 µm de long, sans élimination de l'or des collecteurs de courant ; **b)** images de microscopie optique de ces mêmes échantillons ; **c)** photographie d'échantillons interdigités sur silicium oxydé, avec croissance CVD de nano-fils de 20 µm de long, après élimination de l'or des collecteurs de courant ; **d)** micrographies MEB de ces mêmes échantillons.

Après élimination de l'or des collecteurs de courant et croissance, on observe à l'œil nu l'absence de nano-fils des zones non-couvertes par de la résine, ainsi qu'on peut le voir en **Figure II.A-9 c)**,

cependant, des nano-fils croissent sur le pourtour de l'échantillon, dénotant la présence d'or dans cette zone. En effet, lors de l'étape de dépôt de résine par tournette sur les échantillons carrés, un bourrelet de résine apparait en bordure de l'échantillon, pourtour n'étant peu ou pas éliminé après lithographie/développement de l'échantillon, entrainant par la suite la croissance de nano-fils dans cette zone. Les dispositifs sont cependant bien définis, avec une croissance uniforme de nano-fils dans les zones désirées, et l'absence de jonction/court-circuit entre les deux électrodes, d'après les micrographies MEB de la **Figure II.A-9 d)**.

Remarque : Sur les images de microscopie électronique à balayage, on observe l'absence d'effets de charge dans l'espace entre les électrodes, pourtant supposé être isolant. En effet, un matériau isolant devrait présenter un aspect caractéristique sous le faisceau d'électrons, avec notamment une grande difficulté à réaliser des images nettes, et des phénomènes d'accumulation de charge distordant les images mesurées. On verra par la suite l'importance de cette observation sur les propriétés des dispositifs.

Des mesures de résistance ont été réalisées avant et après croissance via un ohmmètre connecté à un appareil de mesure 2 pointes reliées aux deux électrodes des dispositifs, afin de déterminer si des courts-circuits apparaissent durant la croissance. De façon extrêmement surprenante, la résistance mesurée avant croissance est relativement faible pour certains échantillons, pourtant dépourvus de défauts décelables au microscope, avec des valeurs de l'ordre de quelques dizaines de kΩ, les autres dispositifs présentant des valeurs de résistances supérieures à plusieurs MΩ. Des valeurs aussi faibles de résistances entre les deux électrodes indiquent la présence de courts-circuits avant la croissance, pouvant empêcher toute mesure d'un comportement capacitif des dispositifs. En effet, si l'on suppose que la capacité des dispositifs se situe dans une gamme de l'ordre du micro Farad, une résistance de fuite de 10 kΩ implique l'apparition d'une constante de temps de RC de 10 ms, signifiant qu'un comportement capacitif ne pourra être observé qu'à des fréquences supérieures à près de 100 Hz ! La valeur minimale de la résistance de fuite du dispositif, permettant une observation des propriétés capacitives du dispositif, doit donc être supérieure au MΩ.

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer l'apparition de ces courts-circuits. D'une part, ainsi qu'on l'a vu précédemment, il est possible qu'un « lift-off » imparfait ait laissé des écailles de matériau conducteur entre les deux électrodes, entrainant l'apparition de cette faible résistance de fuite. D'autre part, la couche d'oxyde thermique déposée sous les dispositifs, relativement fine (500 nm) et fragile peut subir une abrasion ou une perforation durant les différentes étapes du procédé ou de la mesure, entrainant l'apparition du substrat de silicium modérément conducteur sous-jacent, pouvant potentiellement court-circuiter les deux électrodes. Enfin, le design même des dispositifs présente une langue de matériau collecteur de courant continue jusqu'au bord de coupe des échantillons (voir **Figure I.B-3 a)**) : une découpe imparfaite de cette zone peut entrainer un contact entre le collecteur de courant et la tranche du dispositif, où le silicium du substrat apparait, entrainant de la même manière un court-circuit. Ces deux arguments ont entrainé la modification du design (voir **Figure I.B-3 b)**) et l'utilisation de wafers de quartz, totalement isolants, afin d'éviter ces problèmes.

Après croissances CVD de nanofils de longueurs variables, dans des conditions classiquement utilisées précédemment (650°C, 6 Torr, présence d'HCl, fort dopage n), l'ensemble des dispositifs possèdent des courts-circuits, avec des résistances mesurées entre les deux collecteurs de courant de quelques kΩ. Aucune mesure des propriétés électrochimiques de ces dispositifs n'est possible dans ces conditions, du fait de cette trop faible résistance de fuite, indiquant un problème majeur intervenant durant la croissance. Une première hypothèse permettant d'expliquer ces résultats, est que certains nano-fils réalisent un court-circuit entre les deux électrodes, avec des croissances transversales, ou bien avec un détachement du substrat, pouvant conduire à un contact entre les deux électrodes via un nano-fil détaché. Cependant, la faiblesse de la résistance observée, l'absence de modification de cette dernière, même pour des croissances de fils de longueur largement inférieure à I/2, et les observations MEB contredisent cette hypothèse. Une seconde hypothèse est qu'une dégradation de l'oxyde thermique intervient pendant la croissance, sur les zones de collecteurs de courant ou de croissance de nano-fils, entrainant une connexion avec le silicium sous-jacent du substrat, et donc un court-circuit. Enfin, bien qu'aucune modification

substantielle de l'espace entre les électrodes interdigités ne soit observée, la croissance d'une couche de silicium 2D, conductrice, sur l'oxyde natif expliquerait l'apparition de ces courts-circuits lors de la croissance.

De manière résumée, il apparait que les étapes 1 à 5 du procédé sont relativement maitrisée, avec la possibilité de générer une centaine de dispositifs micro-fabriqués d'architectures différentes par wafer, avec un faible taux de déchet. Cependant, la nécessité de procéder aux étapes 6 à 8 individuellement sur chaque échantillon rend le procédé fastidieux et moins efficace. Le design des dispositifs nécessite des améliorations afin d'éviter des courts-circuits lors de la découpe, et l'utilisation d'un substrat de silicium oxydé semble poser problèmes par les risques inhérents à l'utilisation d'une couche isolante relativement fine et fragile sur un substrat conducteur. Afin de remédier à ces observations, une nouvelle architecture a été développée, avec l'utilisation de nouveaux masques, dont un second masque permettant d'effectuer l'étape 7 (insolation afin de laisser des carrés de résine sur les zones interdigités) sur l'ensemble du wafer en une étape, réduisant considérablement le temps nécessaire à l'obtention d'un grand nombre d'échantillons. Enfin, l'utilisation d'un substrat en quartz, totalement isolant, a été privilégiée, éliminant les problèmes de courts-circuits potentiels dus à la présence d'une couche de silicium sous-jacente aux dispositifs.

II.B. Croissance sur quartz, architecture n°2

Les nouveaux masques utilisant l'architecture de la **Figure I.B-3 b)** ont été dans un premier temps réalisés par impression sur polymère transparent, par soucis d'économie, permettant d'obtenir plusieurs masques de 20x30 cm² pour une fraction du coût d'un masque de photolithographie classique en chrome déposé sur verre. Cependant, l'utilisation d'un tel masque restreint la définition des dispositifs, les motifs ne pouvant afficher une plus petite dimension inférieure à 20 µm. Les architectures employées possèdent donc des valeurs de I et W de 20, 50 et 100 µm, donnant potentiellement 9 types d'architectures de dispositifs différentes. Au cours du développement du procédé utilisant ces nouveaux masques, le système de PVD permettant le dépôt de TiN est devenu indisponible (ainsi que déjà précisé au paragraphe I.E.2), restreignant très largement la flexibilité d'étude du procédé, car nécessitant un envoi de wafers photolithographiés/développés à un partenaire du projet ANR ISICAP, afin de procéder au dépôt de nitrure de titane[2]. La **Figure II.B-10 a)** présente des photographies d'échantillons photolithographiés/développés après l'étape 2 du procédé, sur substrat quartz, avec un masque en polymère. On constate qu'un grand nombre d'imperfections apparaissent du fait de l'utilisation d'un tel masque, avec l'apparition de perforations dans la couche de résine, dans des zones non désirées. Ces défauts interviennent du fait de l'imperfection des masques, qui présentent des zones sombres dans la matrice polymère, zones entrainant une absence d'insolation de la résine sous-jacente lors de l'étape de photolithographie, livrant ces perforations après développement.

Après dépôt de 50 nm de TiN, puis de 4 nm d'or, la seconde étape de lithographie/développement a été effectuée grâce à un second masque polymère, autorisant l'insolation d'un wafer entier, afin de laisser des zones de résines protégeant les surfaces interdigités avant élimination de l'or des collecteurs de courants par immersion dans la solution de Lugol. Les wafers ainsi traités ont par la suite été découpés, et les échantillons ont pu être soumis à des étapes de croissance de nano-fils par CVD. Malgré la simplification du dispositif, et l'utilisation d'un nouveau design, l'imperfection des masques en polymère entraine des taux de déchets très élevés sur les dispositifs (>70 %), avec l'apparition de courts-circuits dus à des ponts de TiN/Au entre les électrodes. Après croissance en conditions classiques de nano-fils de 10 µm de long (650 °C, 6 Torr, présence de HCl), les échantillons possèdent les morphologies présentées en **Figure II.B-10 b)**, avec une croissance uniforme et comparable à celles obtenues précédemment, hormis la présence de « patchs » de nano-fils sur les ilôts de TiN laissés par la lithographie imparfaite. Une fois de plus, l'ensemble des échantillons présentent des résistances faibles entre les deux électrodes, le plus souvent inférieures à 2 kΩ, même pour des intervalles I supérieurs à 100

[2] Remerciements à Pierre Yves Jouan et Mylène Brachet de l'Institut des Matériaux de Nantes pour la réception des échantillons et le dépôt.

µm (pour des nano-fils de 10 µm de long !). Sur les échantillons de quartz, transparents contrairement aux substrats précédemment étudiés, on remarque cependant un changement de couleur visible en surface, avec l'apparition d'une teinte rouge/brune, rendant les échantillons partiellement opaques à la lumière (voir **Figure II.B-10 d))**.

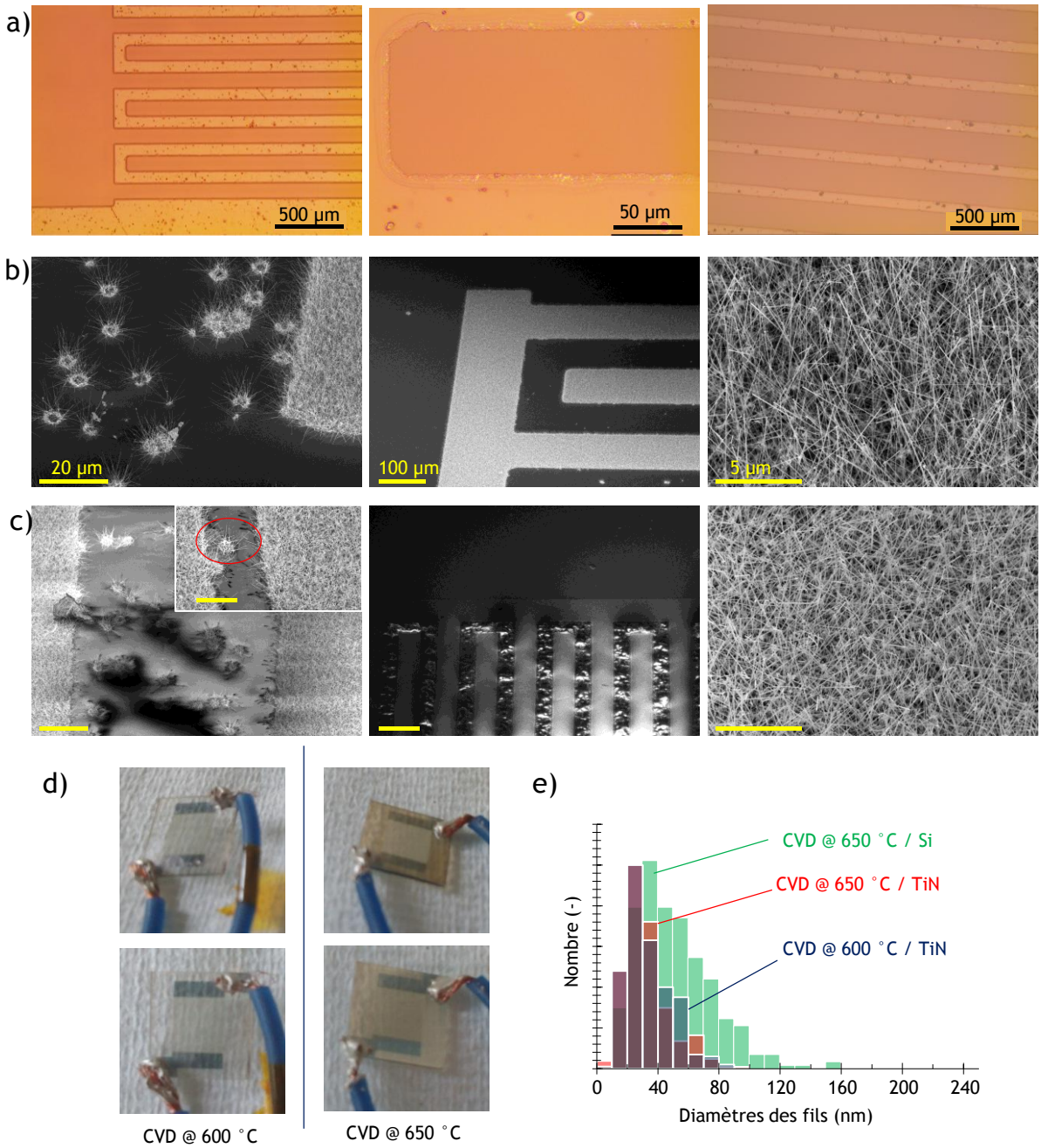


Figure II.B-10 a) Images de microscopie électronique d'échantillons de quartz après une première étape de lithographie/développement imparfaite : les zones homogènes correspondent à une absence de résine et les zones « criblées » sont constituées de résine ; **b)** et **c)** micrographies MEB d'échantillons de quartz après croissance de nano-fils de 9 µm de long à 650 et 600 °C respectivement ; **d)** photographies de ces mêmes échantillons ; **e)** distributions en diamètre des nano-fils selon le substrat et la croissance utilisée.

Après analyse, ce dépôt s'est avéré être constitué de silicium plan, fortement dopé, pouvant être dissout par immersion dans des bains classiques de gravure du silicium en quelque minutes (par exemple de l'hydroxyde de tétraméthylammonium), permettant de restaurer une résistance supérieure à plusieurs MΩ entre les deux électrodes. On comprend donc, d'après ce résultat, que l'origine des courts-circuits observés précédemment sur silicium oxydé est cette couche de silicium conducteur, qui doit donc être

éliminée afin de permettre une mesure électrochimique. Cette croissance 2D, négligée dans un premier temps, et difficile à déceler sur un substrat silicium, peut être largement restreinte par diminution de la température de croissance employée, réduisant la cinétique de dépôt du silicium sur la surface de SiO_2. Après plusieurs essais, il apparait qu'il est possible d'obtenir une croissance de nano-fils de 10 µm à 600 °C ou 580 °C, sans voir apparaitre de courts-circuits ou de dépôt visible à l'œil nu, ainsi qu'on l'observe sur la **Figure II.B-10 d)**. Les nano-fils ainsi obtenus présentent une morphologie quasi-identique à celle obtenue à 650 °C, d'après les micrographies MEB de la **Figure II.B-10 c)** et les distributions en tailles comparées de la **Figure II.B-10 f)**. Les propriétés isolantes du substrat sont par ailleurs nettement visibles sous le MEB, avec des phénomènes d'accumulation de charge prononcés dans les espaces « interdigités », phénomènes absents des images prises précédemment, du fait de la couche de silicium conductrice évacuant les charges de la surface des échantillons précédents.

Plusieurs croissances à plus basse température ont été conduites sur des échantillons exempts de courts-circuits avant croissance, afin de tenter de finalement caractériser les propriétés électrochimiques de micro-supercondensateurs « sur-puce ». Les très forts taux de déchets observés avec les masques en polymère, la difficulté d'accès à un dépôt de TiN ainsi que ces problèmes de développement ont considérablement retardé l'obtention de dispositifs fonctionnels, empêchant une caractérisation de l'ensemble des architectures envisagées. Il est à noter que pour certains échantillons, des courts-circuits légers sont apparus par contact entre nano-fils des deux électrodes, via un « îlot » de TiN/Si-NWs durant la croissance. Il est possible de « griller » ces courts-circuits en appliquant une tension de quelques dizaines de Volts à l'aide d'un générateur électrique entre les électrodes, le courant traversant les courts-circuits étant suffisant pour éliminer ceux-ci. L'utilisation de cette technique permettrait potentiellement l'utilisation de nano-fils plus long, les nano-fils court-circuitant les deux électrodes pouvant ainsi être éliminés.

II.C. Résultats sur TiN / Quartz

Des nano-fils de 9 µm de long ont été déposés à 580 °C sur des dispositifs de 25 mm² présentant des architectures avec I = 50 et I = 100 µm et W = 20, 50 et 100 µm. Les connections électriques ont été réalisées directement sur les collecteurs de courant par dépôt d'une résine époxy chargée d'argent, durcissant à l'air et permettant d'obtenir des contacts robustes sur les échantillons. Ceux-ci ont par la suite été introduits en boîte à gants, dans laquelle une goutte d'EMI-TFSI a été déposée sur la zone « interdigitée » afin d'assurer le rôle d'électrolyte. Une heureuse conséquence de l'excellente mouillabilité des nanostructures de silicium par l'EMI-TFSI est que cette goutte mouille parfaitement la zone interdigitée, tout en restant confinée dans cette zone, la mouillabilité du liquide ionique étant moins bonne sur les surfaces de quartz ou de TiN dépourvues de nano-fils, ainsi qu'on peut l'observer sur la **Figure II.C-11**. Cette propriété permet d'utiliser le liquide ionique directement sur le dispositif sans nécessiter de joints le confinant aux zones des électrodes, et lui évitant d'entrer en contact avec les zones recouvertes de résine époxy/argent, potentiellement dégradée par les mesures électrochimiques dans l'EMI-TFSI.

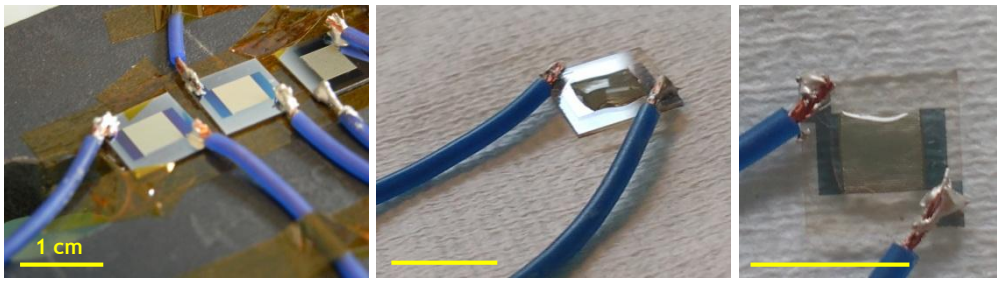


Figure II.C-11 Photographies des échantillons prêts à être testés en boîte à gants. Une goutte d'EMI-TFSI a été déposée sur la zone « interdigités » des dispositifs sur les deux photographies de droite.

Chaque dispositif a été soumis à une série de mesures par CV, cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique, permettant de comparer les propriétés obtenues selon l'architecture employée. La **Figure II.C-12 a)** décrit les évolutions des capacités mesurées pour les dispositifs obtenus, et compare ces évolutions avec les surfaces présentées par les électrodes des dispositifs. On remarque que les deux courbes suivent des tendances relativement comparables, avec une augmentation progressive de la capacité avec W, pour les deux valeurs de I employées. On constate donc que la capacité suit une évolution logique en regard avec l'accroissement de la surface des électrodes avec W et I, ce qui indique une valeur relativement constante de la capacité par unité de surface d'électrode, autour de 10 à 12 µF.cm^{-2}, ainsi qu'on l'observe sur la **Figure II.C-12 b)**. Cette valeur de 10 à 12 µF.cm^{-2} peut être directement comparée aux valeurs obtenues en dispositifs sandwich[3], et semble cohérente avec une évolution relativement linéaire de la capacité avec la longueur des nano-fils, puisqu'on obtenait environ 60 µF.cm^{-2} en dispositif sandwich symétrique utilisant des nano-fils de 50 µm de long. Cependant, une étude plus précise employant des supercondensateurs « sandwich » obtenus dans les mêmes conditions serait nécessaire à l'affirmation de cette hypothèse.

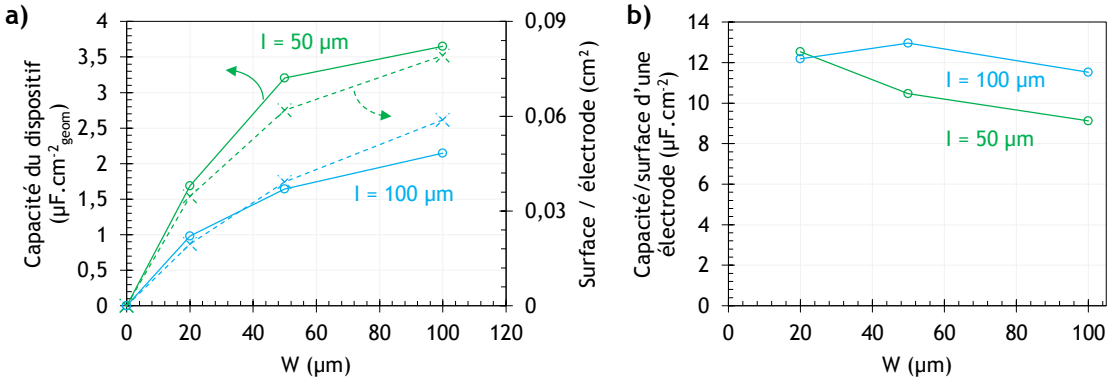


Figure II.C-12 a) évolution des capacités des dispositifs sur lesquels des nano-fils de 9 µm de long ont été déposés (traits pleins), mesurées par SIE à 0,5 Hz, selon les dimensions employées et normalisées par la surface géométrique de la zone interdigitée (0,25 cm²) et comparée à la surface d'une électrode ; **b)** capacité normalisée par la surface d'une des deux électrodes, selon les dimensions employées.

Les diagrammes de Bode des dispositifs avec I = 100 µm ont été tracés en **Figure II.C-13**. On constate premièrement l'évolution de la partie réelle des capacités, suivant une tendance comparable à celle décrite en **Figure II.C-12 a)**, avec cependant des fluctuations à basse fréquence dues à la faiblesse des signaux électriques mesurés à basse fréquence, potentiellement parasités par toute perturbation électromagnétique ambiante. Les angles de phase à basse fréquence obtenus pour les dipositifs W = 50 et 100 µm sont proches de -90 °, cependant le comportement du dispositif W=20 µm s'éloigne de l'idéalité avec une baisse très importante de l'angle de phase à basse fréquence, passant au-dessous de -45 ° vers 0,1 Hz, trahissant l'existence d'importants courants de fuite. Il est possible qu'un court-circuit intervienne par jonction entre nano-fils des deux électrodes, lors de l'ajout de l'électrolyte, court-circuit léger entrainant l'apparition de ces courants de fuite dégradant les performances du dispositif. On peut cependant mesurer la capacité du système dans une plage de fréquence moyenne, entre 1 et 100 Hz.

Les mesures de l'ESR et des fréquences de coupure des dispositifs livrent des résultats difficiles à interpréter pour cette gamme réduite d'échantillons, avec par exemple des valeurs d'ESR de 2,5, 0,5 et 2 kΩ.cm^{-2} pour les dispositifs avec I = 50 µm, avec W respectivement de 20, 50 et 100 µm, potentiellement du fait de problèmes de contact avec les échantillons. La résistance des électrodes devrait diminuer avec l'élargissement de W, ce qui contredit l'évolution de l'ESR, de même, il est possible que, pour des valeurs de W plus grandes, la résistance de l'électrolyte augmente, du fait de l'accroissement des longueurs de diffusion ioniques au sein des électrodes. En l'état, le manque de reproduction des mesures, ainsi que les

[3] Dans les deux cas, la valeur est normalisée par rapport à la surface d'une électrode unique, qui dans le cas du dispositif sandwich, correspond à la surface géométrique du dispositif.

incertitudes sur celles-ci (lithographie imparfaite, épaisseur des collecteurs de courant, contacts électriques…) empêchent de tracer des conclusions quant à ces paramètres.

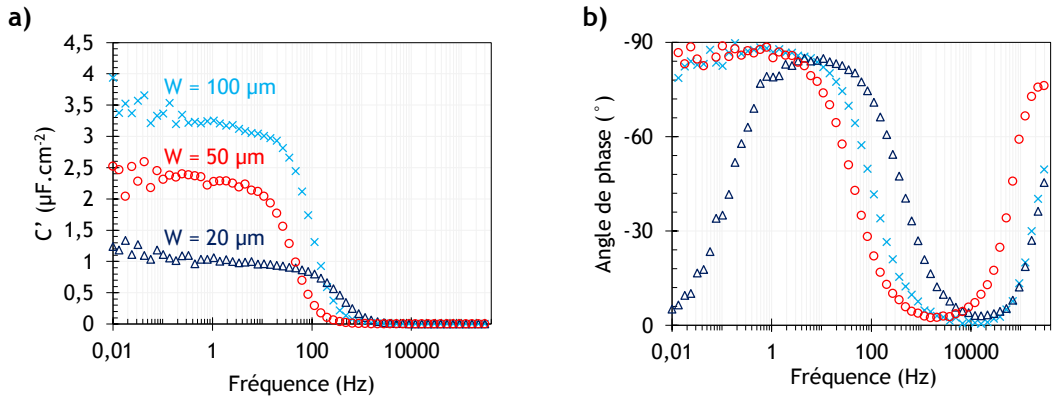


Figure II.C-13 a) et **b)** Diagrammes de Bode obtenus pour I = 100 µm, selon la largeur W employée.

Le dispositif présentant la capacité maximale (I = 50 µm, W= 100 µm) a été caractérisé de la même manière que les supercondensateurs décrits aux chapitres III et IV, livrant les résultats de la **Figure II.C-14**. On remarque que ce dispositif se comporte de manière relativement similaire aux dispositifs « sandwich », avec des évolutions comparables des CV à différentes vitesses de balayage, des cycles de charge/décharge galvanostatiques sous différentes densités de courant et des capacités associées. En particulier, le supercondensateur possède une excellente tenue à fortes vitesses de balayage (jusqu'à 100 $V.s^{-1}$) ou sous densités de courants élevées (jusqu'à 1 $mA.cm^{-2}$), permettant d'atteindre des densités d'énergie assez importantes, de l'ordre du $mW.cm^{-2}$. L'allure des CV est quasi-idéale sur une large plage de vitesse de balayage, permettant de conserver une capacité proche de 4 $\mu F.cm^{-2}$ entre 0,1 et 50 $V.s^{-1}$. Cependant, cette valeur reste très modérée, du fait de la faible longueur des nano-fils employés, ainsi que de la configuration interdigitée, avec deux électrodes et un espace inter-éléctrodes important sur la surface géométrique du dispositif. De plus, les voltampérométries cycliques opérées entre 0 et 4 V laissent apparaitre un léger pic au-dessus de 3 V, même après 100 cycles à 1 $V.s^{-1}$ (**Figure II.C-14 e)**), restreignant la tension maximale du dispositif à 3 V. Cette diminution de la fenêtre électrochimique est potentiellement due à la méthode de mesure, avec les dispositifs sur lesquels une goutte d'électrolyte est déposée directement, sans cellule la contenant, facilitant une pollution par l'atmosphère présente dans la boîte à gants. Une autre possibilité est que les collecteurs de courant en TiN réagissent avec l'EMI-TFSI à fort potentiel, dégradant ainsi l'allure des CV obtenues. Enfin, on ne peut exclure l'apparition de courants de fuite facilités au sein de l'électrolyte à fort potentiel, pour ces dispositifs dépourvus de séparateurs.

Cette faible valeur de la capacité ainsi que cette restriction de la fenêtre électrochimique à 3 V restreignent les valeurs de densités d'énergie à environ 15 à 20 $\mu J.cm^{-2}$ (voir le diagramme de Ragone **Figure II.C-14 f**)), valeurs au moins deux ordres de grandeurs inférieures aux résultats obtenus pour les meilleurs nano-arbres en dispositifs sandwichs, et largement en deçà des valeurs maximales atteintes dans la littérature concernant les micro-supercondensateurs. Ce résultat reste cependant la première démonstration de concept de l'utilisation de nanostructures de silicium (que cela soit par synthèse descendante ou montante) pour des applications supercondensateurs sur puce. On peut donc espérer une très large amélioration de ces valeurs, avec l'emploi de nano-fils plus longs, ou l'ajout de branches, permettant potentiellement d'atteindre des gains aussi appréciables que ceux observés depuis le premier emploi des nano-fils de silicium crus par CVD pour des supercondensateurs, de près de 3 ordres de grandeur.[11]

Le micro-supercondensateur a par la suite été caractérisé par spectroscopie d'impédance électrochimique, livrant les diagrammes de Bode et de Nyquist de la **Figure II.C-15**. Le dispositif possède une réponse supercapacitive quasi-idéale, avec un angle de phase proche de -90 ° à basse fréquence mais aussi une fréquence de coupure modérée de 5 Hz environ, avec une ESR de l'ordre de quelques dizaines de kΩ. Ces valeurs médiocres proviennent probablement de la faiblesse de la conductivité des collecteurs

de courant, dont l'épaisseur de 50 nm de TiN peut être insuffisante pour assurer une bonne conduction électronique sur la longueur des « doigts ». Un calcul rapide donne une valeur de résistance de 10 kΩ pour un « doigt » parallélépipédique de 5 mm de long, 100 µm de côté et 50 nm d'épaisseur de TiN possédant une résistivité de 1 mΩ.cm, ce qui est de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées pour les dispositifs. Il est possible de réduire cette valeur, par exemple en augmentant l'épaisseur de TiN déposée, ou en optimisant la stœchiométrie du dépôt afin d'assurer à la couche de TiN une conductivité maximale.

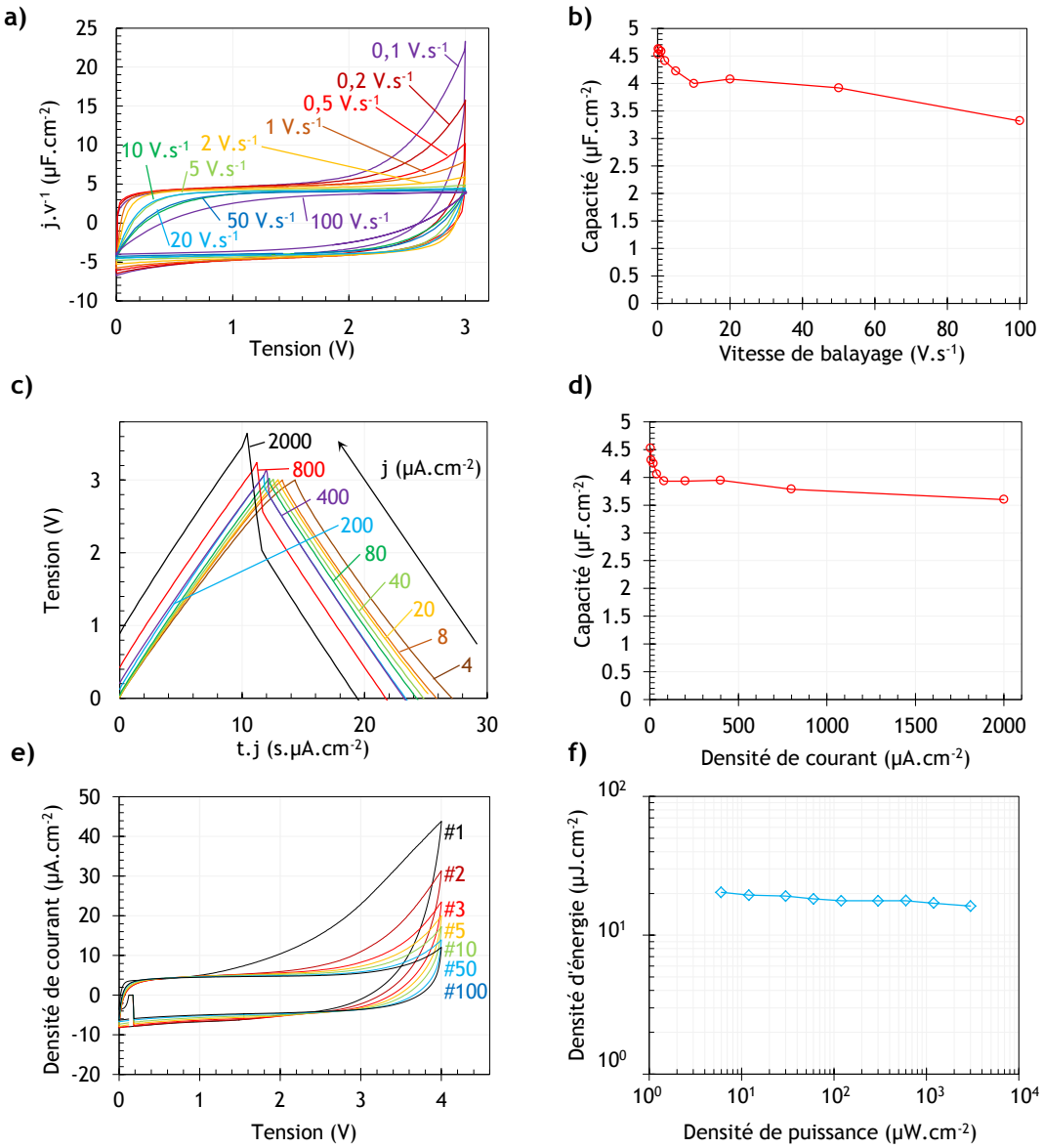


Figure II.C-14 : caractérisations électrochimique de l'échantillon I = 50 µm, W = 100 µm, sur lequel des nano-fils de 9 µm ont été déposés par CVD à 580 °C : **a)** CV à différentes vitesses de balayage, normalisées par rapport à celle-ci ; **b)** évolution de la capacité mesurées sur les CV précédentes ; **c)** charge/décharge galvanostatiques entre 0 et 3 V sous différentes densités de courant (calculées par rapport à la surface géométrique totale occupée par le dispositif, soit 0,25 cm²) et **d)** capacités correspondantes ; **e)** CV obtenues lors de 100 cycles de CV à 1 V.s^{-1}, entre 0 et 4 V; **f)** diagramme de Ragone du dispositif, normalisé par rapport à la surface géométrique (0,25 cm²).

Le dispositif a enfin été soumis à 10 000 cycles de charge/décharge galvanostatiques sous ± 40 µA.cm^{-2}, entre 0 et 3 V, donnant les courbes présentées en **Figure II.C-16**. Bien que ce cyclage n'ait été effectué que sur une fraction du nombre de cycles précédemment employés, on observe des tendances comparables à celles déjà observées pour les nano-fils et nano-arbres, avec une légère baisse progressive de la capacité, couplée avec une amélioration de l'efficacité Coulombique durant les premiers cycles, et se réduisant progressivement ensuite. La valeur de l'efficacité Coulombique, de l'ordre de 99,5 % à la fin des

10 000 cycles est conforme aux valeurs obtenues pour les dispositifs « sandwich », pour lesquels elle augmente progressivement pour se stabiliser au-dessus de 99,9 % après 100 000 cycles. Aucune dégradation substantielle des performances du supercondensateur n'intervient, outre la légère diminution de la capacité, avec des charge/décharges galvanostatiques quasi-idéales avant et après cyclage.

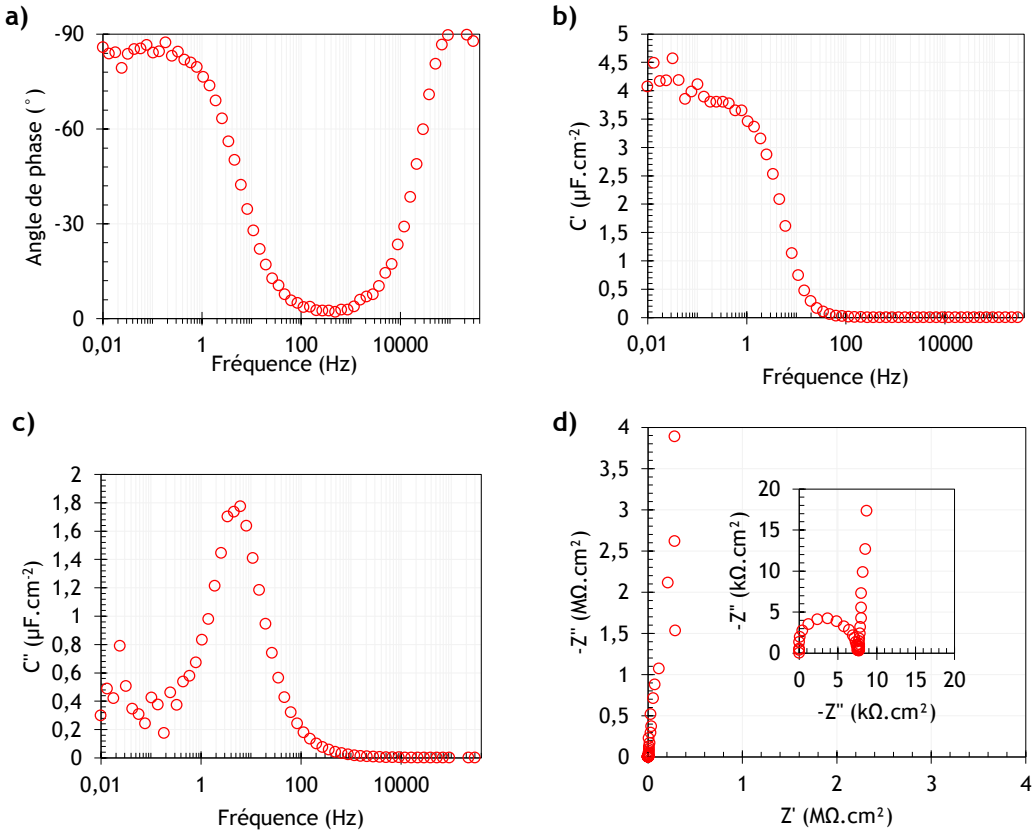


Figure II.C-15 : résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus pour le dispositif : **a)**, **b)** et **c)** : diagramme de Bode ; **d)** diagramme de Nyquist pour le dispositif. Tous les résultats sont normalisés par rapport à la surface géométrique du dispositif (0,25 cm²).

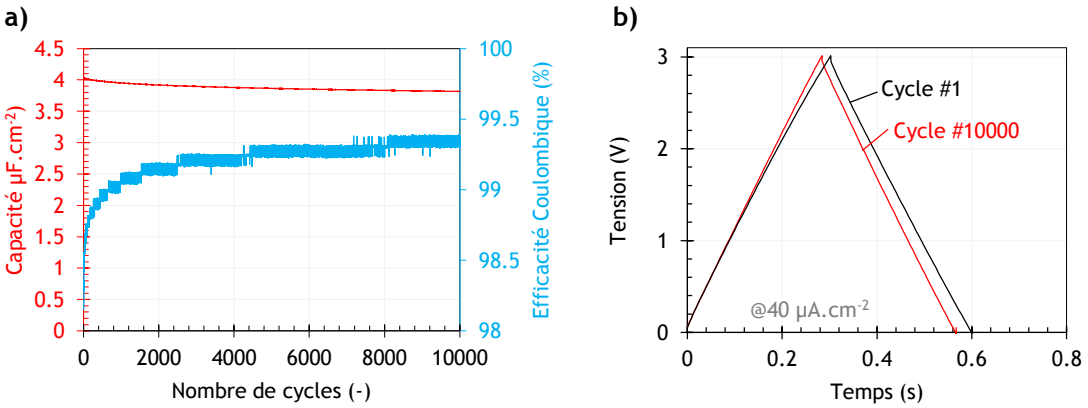


Figure II.C-16 : cyclage galvanostatique du dispositif entre 0 et 3 V, sous ± 40 µA.cm^{-2} : **a)** évolution de la capacité surfacique ainsi que de l'efficacité Coulombique au cours du cyclage ; **b)** évolution de l'allure des cycles de charge/décharge avant et après cyclage.

On conclut donc que les micro-supercondensateurs réalisés ici possèdent des propriétés (durée de vie, rétention de capacité à forte vitesse de balayage/densité de courant, réponse capacitive quasi-idéale) comparables aux dispositifs « sandwich ». L'évolution de la capacité des dispositifs semble proportionnelle à la surface des électrodes interdigitées, et des capacités jusqu'à 4,5 µF.cm^{-2} ont été atteintes pour ces dispositifs à électrodes de nano-fils de silicium de 10 µm de long. Une étude systématique reste à réaliser

afin de mieux cerner l'influence de l'architecture des dispositifs sur la capacité, l'ESR, et la fréquence de coupure des supercondensateurs. Cependant, le très fort taux de déchet dû à l'imperfection de l'étape de lithographie, ainsi que la difficulté d'obtenir rapidement des dépôts de TiN sur les échantillons ont conduit à envisager l'utilisation d'un nouveau masque de photolithographie, ainsi que celle d'un matériau collecteur de courant alternatif au TiN, tel le titane.

II.D. Croissance sur Titane

Des dispositifs ont été réalisés avec un nouveau masque, présentant le design interdigité présenté à la **Figure I.B-3 b)**, mais cette fois réalisé par dépôt de chrome sur une plaque de verre, permettant d'éviter les défauts et courts-circuits précédemment obtenus avec les masques en polycarbonates imprimés. Le délai de réception de ce masque ainsi que l'absence d'alternatives permettant un dépôt rapide de TiN ont imposé le choix du titane comme matériau collecteur de courant, dont l'utilisation comme tel a été étudiée au paragraphe **I.E.2**. Ces dispositifs ont été réalisés par la même méthode qu'au paragraphe précèdent, avec cette fois une couche de 100 nm d'épaisseur de titane comme collecteur de courant, et 10 nm d'or afin de catalyser la croissance des nano-fils. Les résultats des étapes de micro-fabrication sont décrits en **Figure II.D-17 a)** et **b)**. On constate ainsi l'excellente morphologie des dispositifs, quasi exempts de défauts, avec un taux de moins de 15 % d'échantillons présentant des défauts décelables par microscopie optique avant l'étape de croissance.

Cependant, lorsqu'on réalise la croissance CVD de nano-fils d'environ 10 µm de long, à 580 °C en présence d'HCl, comme pour les échantillons du paragraphe précédent, on constate une très sévère dégradation de l'allure des collecteurs de courant. En effet, ainsi qu'on peut le voir sur la **Figure II.D-17 c)**, les collecteurs de courant perdent leur éclat métallique et deviennent quasi-transparent à l'œil nu, dans ces conditions. La croissance de nano-fils est assez limitée, avec seulement quelques ilots présentant des nano-fils, le reste de la zone interdigitée étant recouvert de petites structures désordonnées. Contrairement aux résultats du paragraphe I.E.2, le titane est donc perturbé par la croissance CVD, potentiellement par formation de chlorures de titane au cours de la croissance en présence de HCl, éliminant une quantité importante du matériau, ce qui explique la quasi-disparition des collecteurs de courant observée après croissance. La réaction du titane avec HCl peut s'écrire sous la forme :

$$Ti_{(s)} + 4HCl_{(g)} \rightarrow TiCl_{4\,(g)} + 2\,H_{2\,(g)} \qquad \textbf{(II.D-1)}$$

Cette réaction, favorisée à basse pression et haute température, semble suffisamment rapide dans nos conditions de croissances pour graver une quantité importante de titane. Par la suite, des tests de croissance en l'absence de HCl, et à des températures plus basses ont été réalisés, livrant les images suivantes sur la **Figure II.D-17 c)**. On constate immédiatement par inspection à l'œil nu qu'une importante croissance de silicium 2D intervient lorsqu'on retire l'acide chlorhydrique du mélange réactionnel, avec l'apparition d'une couche rouge/brune quasi-opaque après CVD dans des conditions exactement similaire à l'échantillon précédent, hormis l'absence d'HCl. La passivation de surface et la réduction drastique de la formation de silicium 2D à la surface de l'échantillon permise par l'adjonction d'HCl est évidente au regard de ce résultat. Les structures observées par microscopie électronique sont relativement désordonnées, avec des de microstructures pyramidales de silicium dans la zone interdigité, et une importante diffusion surfacique de l'or, entrainant une « bavure » de métal précieux sur près de 10 µm autour des électrodes sur lesquelles il était circonscrit avant croissance. Des tentatives de croissances à des températures plus faibles, en absence d'HCl ont conduit à la réduction de la couche de silicium 2D, devenant quasi-indécelable après croissance à 500 °C, mais la croissance de micro et nanostructures de silicium suit une tendance similaire, avec pratiquement aucune modification de la surface des électrodes observable après croissance dans ces conditions, et donc aucune nanostructuration du substrat. On remarque cependant que le titane ne semble pas subir de dégradation avec ces conditions. Enfin, si l'on réalise une croissance à température modérée, sans HCl dans un premier temps, puis avec injection de ce gaz dans un second temps, il est possible d'obtenir une croissance de nano-fils de petit diamètres sur les électrodes, au prix cependant d'une croissance de silicium 2D significative sur la surface de quartz entre les électrodes.

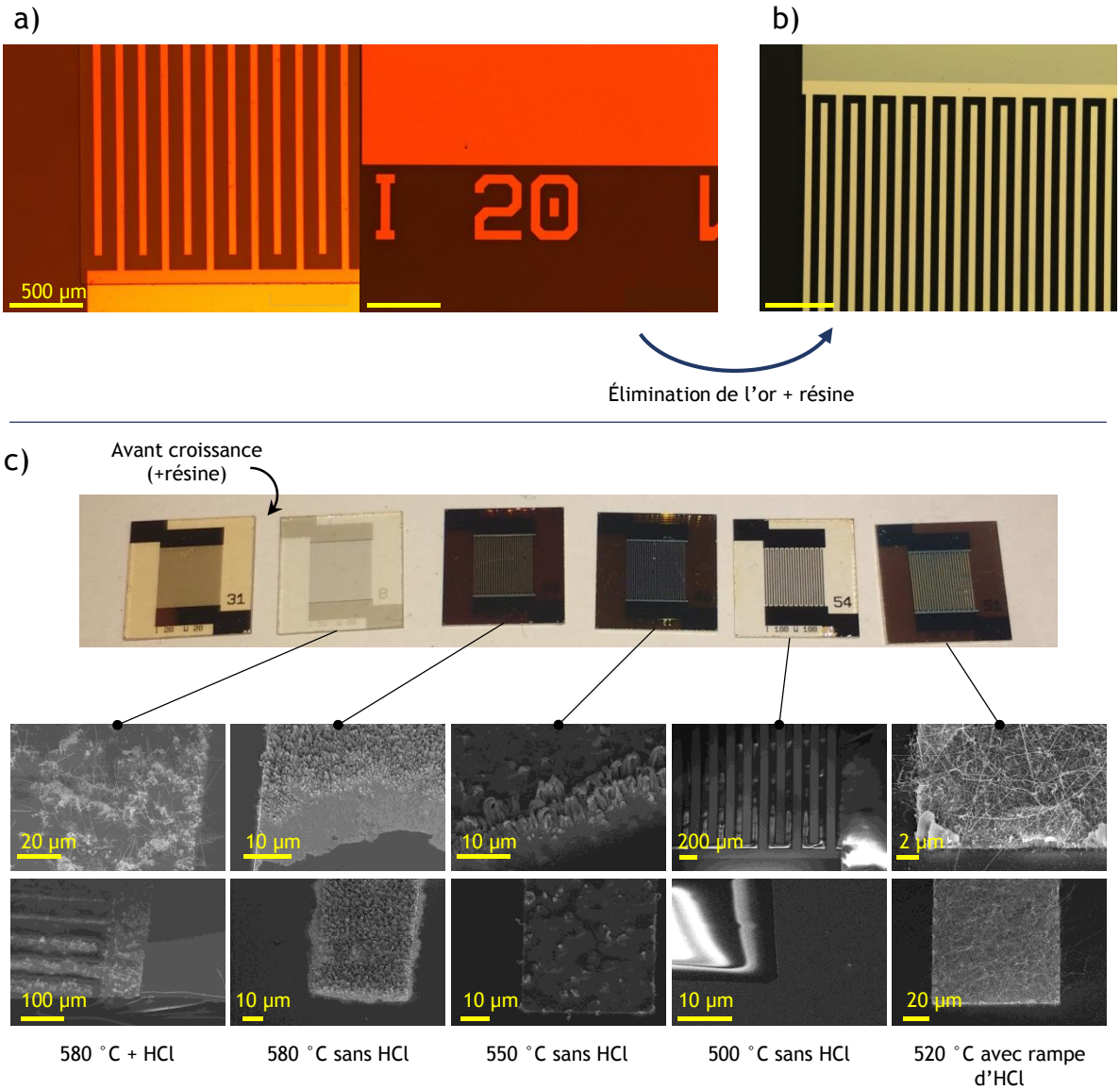


Figure II.D-17 : **a)** photographies en microscopie optique d'échantillons sur quartz, avec collecteurs de courant en titane de 100 nm d'épaisseur, sur lesquels 10 nm d'or est présent, après la 2ème étape de photolithographie/développement, avec présence d'un carré de résine sur la zone interdigitée ; **b)** mêmes échantillons après bain d'élimination de l'or et dissolution de la résine ; **c)** photographies optiques et micrographies MEB d'échantillons sur quartz avec collecteurs de courant de titane, après croissance dans différentes conditions de température et en présence ou non d'acide chlorhydrique. La teinte orangée de l'échantillon avant croissance provient d'une couche de résine protectrice présente en surface afin d'éviter la pollution de l'échantillon avant croissance.

L'ensemble des dispositifs ayant subi une croissance CVD sans HCl présentent, du fait de la croissance 2D, une résistance de fuite faible entre les deux électrodes, inférieure à quelques dizaines de kΩ en général, hormis pour l'échantillon avec une étape de croissance à 500 °C, mais pour lequel aucune nanostructuration n'est apparue. On comprend ainsi que l'utilisation du titane ne semble pas une alternative viable au nitrure de titane comme matériau collecteur de courant, car l'utilisation de ce matériau empêche l'emploi d'HCl durant la croissance, et fait resurgir une croissance 2D très problématique. En revanche, concernant les étapes de micro-fabrication, l'utilisation de ce nouveau masque, ainsi que l'expérience acquise au cours de ces étapes d'optimisation du procédé permettent d'envisager l'obtention d'une gamme complète d'échantillons interdigités, à la condition d'utiliser TiN comme matériau collecteur de courant. La maturité du procédé, ainsi que la mise en service prochaine d'une nouvelle machine de pulvérisation cathodique de TiN, permettent d'attendre des résultats importants dans un futur proche.

III. Fonctionnement en température

Contrairement aux batteries, les supercondensateurs sont à même de fonctionner dans une large plage de température. En effet, les processus électrostatiques de stockage de charge au sein de la double couche électrochimique sont moins affectés par une baisse de la température que les réactions faradiques intervenant dans une batterie, et l'utilisation d'un électrolyte liquide ionique permet d'atteindre des températures élevées sans risques d'emballement thermique[4], d'augmentation de pression ou d'évaporation de l'électrolyte. Cependant, la mesure précise du fonctionnement d'un supercondensateur à différentes température reste une tâche exigeant un matériel conséquent et adapté, et n'est pas systématiquement étudiée dans la littérature, selon les matériaux d'électrodes et d'électrolytes. Les meilleurs résultats de la littératures font état d'un fonctionnement possible entre -50 et 100 °C pour des mélanges de liquides ioniques[12], [13], avec des électrodes de carbone, en général au prix d'une diminution de la capacité à basse température. D'autres études présentent des résultats sur des gammes de températures plus restreintes[14]–[17], ou utilisent des électrolytes solides tels des ionogels[18]. L'étude sur des supercondensateurs à électrodes de silicium nanostructuré n'a, à la connaissance de l'auteur, jamais été envisagée avant l'étude ci-dessous.

III.A. Description du montage expérimental

Afin d'étudier le comportement en température des supercondensateurs, on emploie un appareil de mesure RHD instrument, décrit au chapitre II, permettant d'atteindre rapidement des températures dans une gamme comprise entre -40 °C et +100°C par effet Pelletier. La cellule est composée d'une enceinte cylindrique en PEEK, résistant aux variations de températures, d'un diamètre intérieur de 11 mm, dans lequel on réalise le montage de la cellule, sous forme de dispositif « empilé », de la même manière que pour les mesures en dispositif déjà décrites précédemment aux chapitres III et IV. La cellule est scellé en boîte à gant, sous atmosphère inerte, et reste parfaitement étanche après remise sous air, permettant de réaliser les mesures en dehors de la boîte à gant, sur un bloc Pelletier potentiellement placé dans une enceinte réfrigérante afin d'en améliorer la stabilité à basse température. L'avantage de cette cellule est de permettre une mesure directe de la température au sein de la cellule, grâce à un thermocouple intégré dans celle-ci, tout en garantissant une variation rapide et précise de la température, permise par l'effet Pelletier. D'après des mesures préliminaires, l'équilibre thermique du « sandwich » électrode/séparateur + électrolyte / électrode est atteint en moins de 15 minutes. Cependant, afin d'éliminer toutes variations possibles, les mesures ont été effectuées après équilibrage de la cellule à la température désirée durant au minimum une heure. L'utilisation de cet appareil est donc bien plus rapide et beaucoup moins fastidieuse que l'emploi d'une enceinte réfrigérée ou chauffée.

Plusieurs séries de mesures ont été réalisées afin de confirmer leur répétabilité. Celles-ci ont été conduites sur des échantillons carrés de 7x7 mm² de nano-fils et de nano-arbres de silicium, et finalement sur des disques de 10 mm de diamètre de silicium (111) découpés par laser, sur lesquels ont été crus des nano-arbres « optimum » identiques à ceux obtenus à la fin du chapitre III (troncs « + » de 100 µm de long et branches « + » de 72 µm de long). Les disques de silicium utilisés étant dopés p, ces nano-arbres ont été dopés de la même manière, pouvant potentiellement entrainer de légères différences avec les caractéristiques obtenues sur nano-arbres n. Les résultats concernant ces derniers échantillons seront décrits dans la suite. L'ensemble des mesures ont été effectuées avec de l'EMI-TFSI identique à celui utilisé jusqu'ici. La conductivité du silicium très fortement dopé n ou p varie peu (au maximum de 10 à 20 %) dans la gamme de température étudiée. [19], [20] Si l'on suppose que la conductivité des nanostructures suit celle du matériau massif, alors on peut supposer que la variation de la résistance des électrodes, composante de l'ESR, est quasi-négligeable avec la température.

[4] L'emballement thermique ou « thermal runaway » intervient lorsqu'un effet de rétroaction positive favorise et amplifie l'échauffement d'un système, entrainant une augmentation catastrophique de la température. Ce phénomène se produit par exemple lorsqu'on soumet une batterie Lithium ion à des températures élevées.

III.B. Mesures sur nano-arbres optimisés

Premièrement, et de façon tout à fait surprenante, il est possible de faire fonctionner le supercondensateur largement en deçà de la température de fusion de l'électrolyte, évaluée à -15 °C par le fabriquant, et ce, sans recourir à l'ajout d'un solvant ou d'un autre liquide ionique afin d'abaisser la température de fusion. En effet, lorsqu'on décroit la température de la cellule, aucune modification discontinue n'intervient avant -35 °C, température à laquelle on constate des valeurs aberrantes et fluctuantes du potentiel en circuit ouvert du supercondensateur, correspondant probablement à une solidification de l'électrolyte. Après ce changement d'état, le retour à une valeur stable de l'OCP intervient lorsqu'on augmente la température au-delà de -16/-15°C, ce qui est cohérent avec la valeur de température de fusion donnée précédemment. Ainsi, il apparait qu'un phénomène de métastabilité du liquide ionique intervient au sein du supercondensateur, phénomène assez classique lorsqu'on considère que la température de solidification de l'EMI-TFSI peut descendre jusqu'à -50°C.[21] Ce comportement du liquide ionique à très basse température peut être favorisé par un effet de confinement du liquide ionique au sein du nanomatériau, abaissant la température de cristallisation, ainsi que cela a déjà été observé en ionogel.[22] Même après plus de 72 h à -30 °C, le supercondensateur conserve ses propriétés, indiquant la possibilité d'utiliser ce phénomène de métastabilité pour l'opération du supercondensateur à ces températures très basses.

Les dispositifs ont été soumis à une augmentation progressive de la température depuis -30 °C jusqu'à +100 °C, afin d'en évaluer les performances, avec, à chaque température, des voltampérométries cycliques à différentes vitesses de balayage, une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique, et une évaluation de l'autodécharge. Par manque de temps et d'échantillons, les mesures de voltampérométrie cyclique ont été conduites seulement entre 0 et 2 V, afin d'éviter toute dégradation précoce du dispositif, notamment du fait de la possible présence d'oxygène ou d'eau au sein de la cellule. Des études complémentaires sont en cours afin d'évaluer si l'utilisation d'une gamme de potentiels entre 0 et 4 V pourrait modifier les résultats suivants.

La **Figure III.B-18** présente les résultats de voltampérométrie cyclique obtenus pour les supercondensateurs « sandwich » à électrodes utilisant des nano-arbres optimisés, entre -30 et 100°C. Les réponses obtenues à température ambiantes correspondent relativement bien à celles déjà observées au chapitre III, comme on peut le voir sur la **Figure III.B-18 c).** La **Figure III.B-18 a)** permet d'observer l'évolution à trois vitesses de balayage différentes : 0,1 ; 1 et 10 $V.s^{-1}$, selon la température employée. A vitesse de balayage moyenne, on constate la relative constance de la réponse en CV, très peu modifiée par la variation de la température. On remarque cependant une légère augmentation de la capacité avec la température, en milieu de fenêtre de potentiel, pouvant potentiellement provenir de l'augmentation de l'intensité de procédés pseudo-capacitifs en surface, favorisés à haute température, ainsi qu'observé pour des nanotubes de carbone crus par CVD.[15] A plus faible vitesse de balayage, l'augmentation de la température au-dessus de 50 °C entraine l'apparition de pics faradiques irréversibles en bordure de fenêtre de potentiel. Ces pics peuvent provenir des mêmes phénomènes de dégradation déjà constatés sur silicium natif, avec par exemple des réactions parasites avec les impuretés du liquide ionique, les défauts de surface, voire une dégradation de l'électrolyte. L'augmentation de la température favorise en effet la cinétique de ces procédés faradiques irréversibles, pouvant à terme réduire la durée de vie des dispositifs à ces températures. Au contraire, à plus forte vitesse de balayage, aucune modification n'intervient au-dessus de 20 °C, cependant les voltampérogrammes présentent des allures de plus en plus résistives lorsque la température est diminuée de 20 °C à -30 °C, trahissant une augmentation importante de l'ESR dans cette gamme de température. La conductivité ionique de l'EMI-TFSI étant très fortement dépendante de la température, on observe ainsi une augmentation de la contribution de la résistivité de l'électrolyte dans l'ESR avec la diminution de la température, expliquant les allures résistives des CV obtenues à basse température.

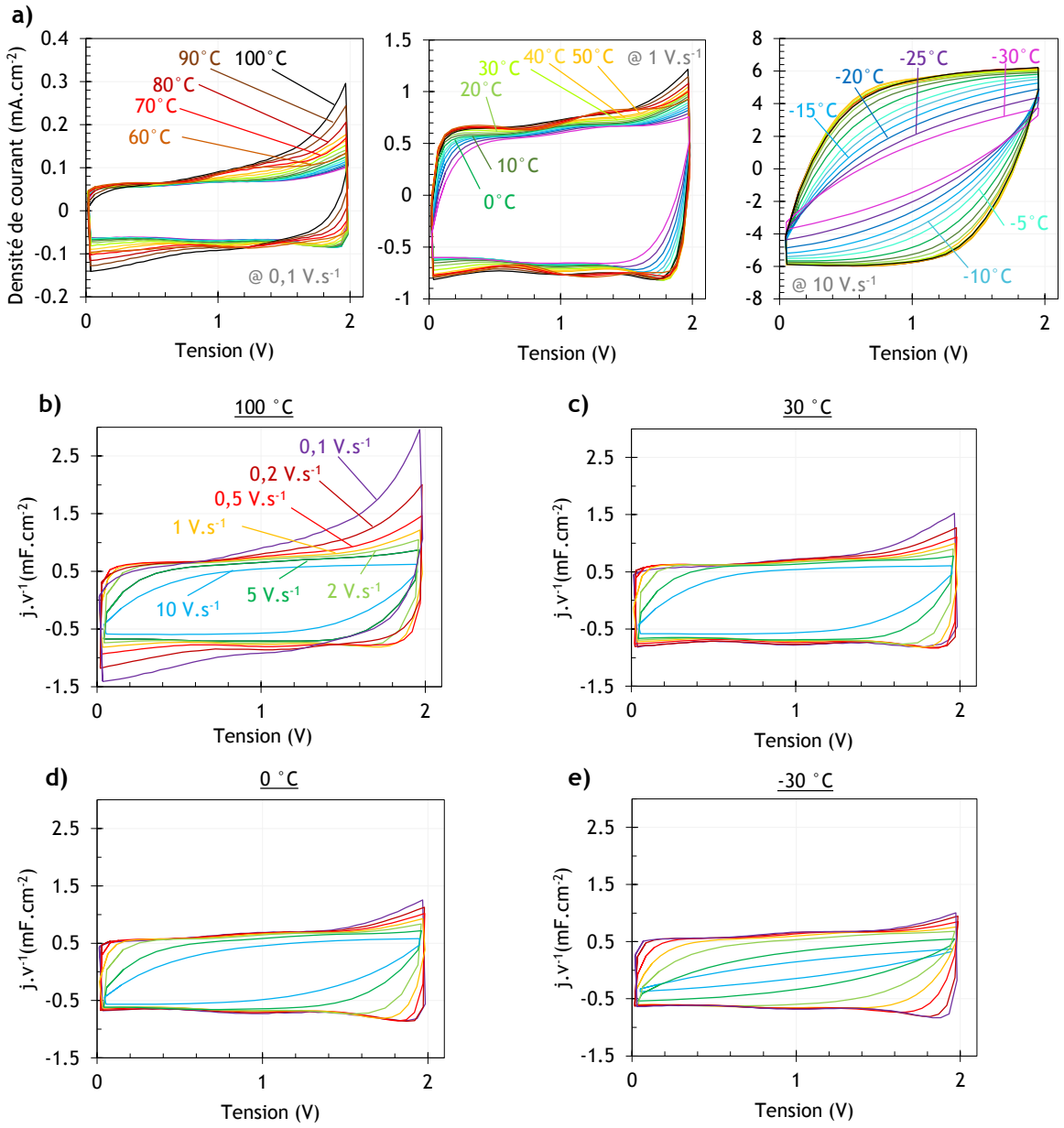


Figure III.B-18 : étude par voltampérométrique cyclique de la réponse d'un dispositif « sandwich » symétrique de nano-arbres optimisés (voir chapitre III), en fonction de la vitesse de balayage et de la température : **a)** CV à 0,1 ; 1 et 10 V.s^{-1}, mesurées entre -30 °C et 100 °C ; **b)**, **c)**, **d)** et **e)** : évolution de la réponse en CV à différentes vitesses de balayage, respectivement à 100, 30, 0 et -30 °C.

Outre ces variations, les **Figure III.B-18 b), c), d)** et **e)** permettent de constater que les réponses en CV des dispositifs restent satisfaisantes sur une large gamme de température, avec des modifications mineures intervenant entre 0 et 30 °C, et une conservation d'un comportement capacitif idéal pour des vitesses de balayage supérieure à 0,5 V.s^{-1} à 100 °C et inférieures à 2 V.s^{-1} à -30 °C. Cette remarquable rétention des propriétés capacitives est illustrée de façon plus complète sur la **Figure III.B-19**, présentant les valeurs de capacité mesurées en fonction de la vitesse de balayage, pour la gamme de température étudiée. L'excellente rétention de la capacité à basse température, combinée avec l'absence de dégradation intervenant à 100 °C est un résultat remarquable, sensiblement supérieur à ceux déjà observés pour des nano-oignons de carbone[13] ou du tissu de carbone nanostructuré.[14] Il est possible que la bonne tenue à haute température provienne d'une meilleure stabilité des nanostructures de silicium avec l'augmentation de la température, contrairement à des surfaces de carbone pouvant potentiellement dégazer des espèces volatiles à haute température. De plus, les matériaux carbonés peuvent présenter une part non-négligeable de groupes pseudo-capacitifs en surface, dont l'influence sur la capacité diminue drastiquement avec la

température. Enfin, le bon comportement à basse température des dispositifs étudiés ici peut provenir de l'absence de micro et mesoporosité, combinée avec l'excellente conductivité des nanostructures de silicium, permettant de conserver des valeurs importantes de capacités même à des vitesses de balayage modérées.

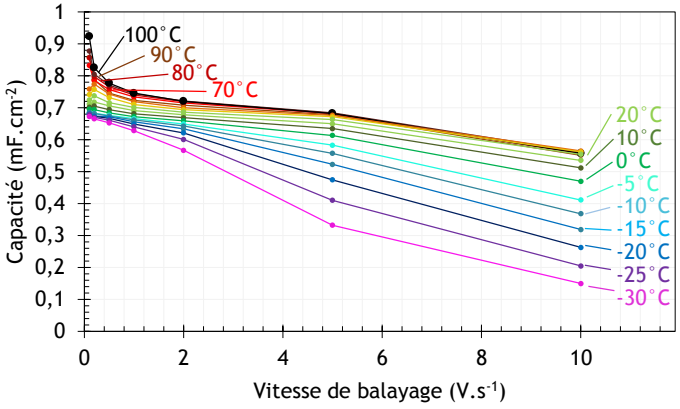


Figure III.B-19 : évolution de la capacité mesurée par CV à différentes températures.

La mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'acquérir des données essentielles à la compréhension des phénomènes en jeu avec la variation de la température. Seul un nombre restreint de publications ont abordés cette étude, notamment du fait de la complexité expérimentale de mesurer de façon précise des spectres d'impédance sur une gamme large et détaillée de températures. La **Figure III.B-20** présente les résultats obtenus pour le dispositif employé. Dans un premier temps, on remarque que la réponse obtenue, quelle que soit la température, reste quasi-idéale, avec un angle de phase proche de -90 ° à basse fréquence, un plateau autour de 500-600 µF.cm^{-2} pour la partie réelle de la capacité, ainsi qu'un diagramme de Nyquist accolé à l'axe des imaginaires purs.

Plusieurs phénomènes apparaissent avec la variation de la température. La fréquence de coupure (pour laquelle l'angle de phase obtenu est de -45 °) augmente quasi-linéairement entre -30 °C et 0 °C, valeur pour laquelle l'augmentation de la fréquence devient plus progressive pour se stabiliser autour de 5 Hz au-dessus de 80 °C (**Figure III.B-20 d)**). Cette augmentation est observable sur les courbes **Figure III.B-20 a)**, **b)** et **c)**, avec un décalage progressif vers les hautes fréquences des courbes avec la température. L'angle de phase à basse fréquence diminue pour les températures supérieures à 40 °C, passant progressivement d'une valeur de près de -90 ° à -75 ° à 100 °C, mesurée à 10 mHz. De façon curieuse, un second pic, dont l'importance croit avec la température, apparait vers 1 kHz sur les courbes présentant l'angle de phase en fonction de la fréquence. Ce pic est relié à un demi-cercle capacitif, visible dans la partie haute fréquence des diagrammes de Nyquist. Ce demi-cercle n'était pas observé précédemment, et peut provenir de l'augmentation de surface très importante apportée par l'utilisation de nano-arbres optimisés, avec l'apparition d'une résistance au transfert de charge et d'une capacité interfaciale décelable.

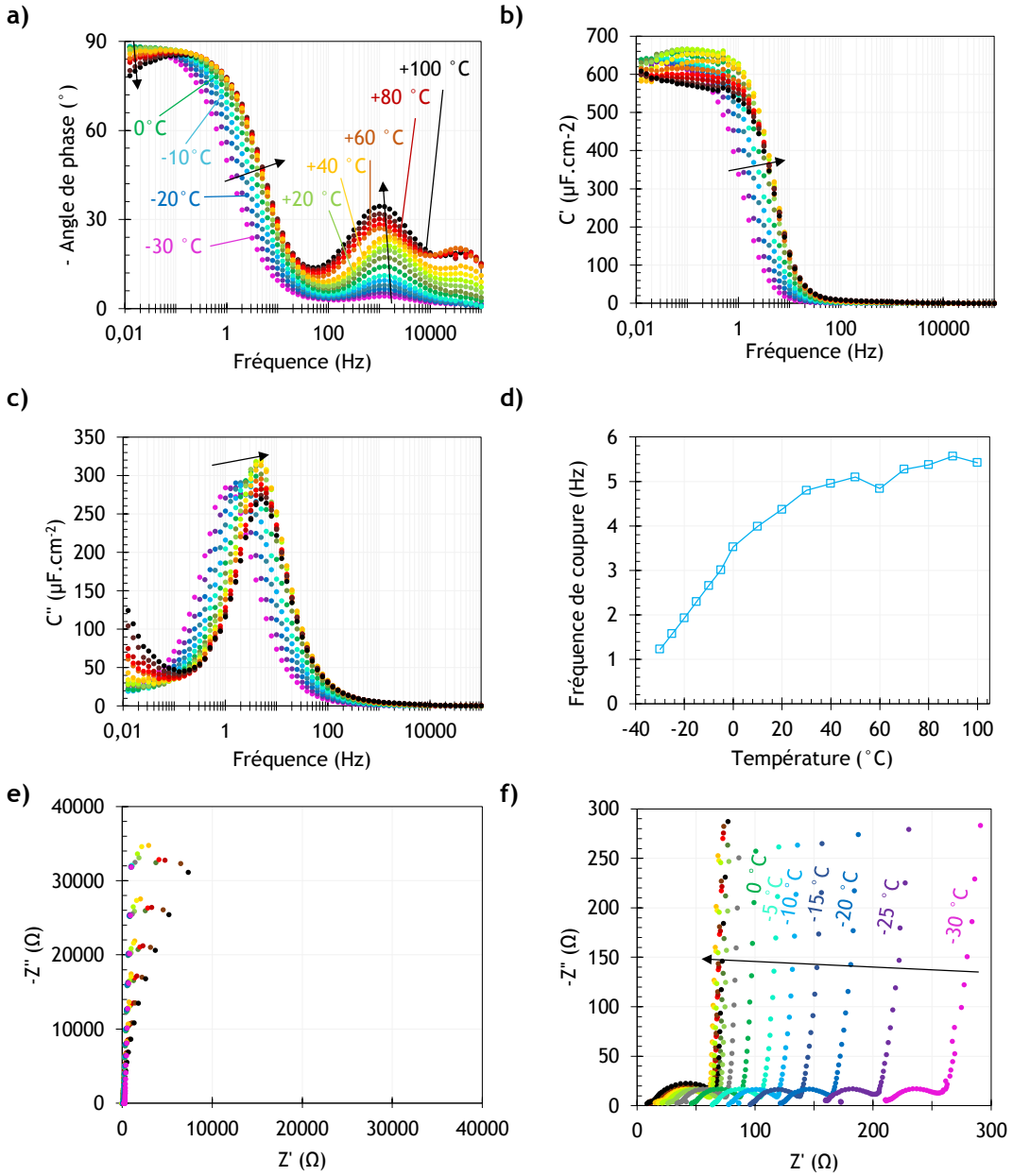


Figure III.B-20 : caractérisation en spectroscopie d'impédance électrochimique, à différentes températures : **a)**, **b)** et **c)** : diagrammes de Bode ; **d)** évolution de la fréquence de coupure (angle de phase = -45°) selon la température ; **e)** diagramme de Nyquist **f)** partie haute fréquence du diagramme, selon la température employée.

On peut affiner l'analyse des spectres d'impédance électrochimique en modélisant le circuit électrique équivalent du dispositif, ainsi que déjà proposé dans la littérature[14], [15], [23], afin d'obtenir une réponse proche de celle obtenue sur le diagramme de Nyquist observé. L'intersection avec l'axe des réels, dans la zone à haute fréquence correspond à l'ESR du dispositif, incluant notamment la résistance de l'électrolyte, ainsi que celles des collecteurs de courant et des électrodes. Le demi-cercle dans la région à moyenne/haute fréquence peut être modélisé par une résistance R_2 en parallèle à une capacité C_2, puis le régime basse fréquence est interpolé par une capacité C correspondant à la capacité du dispositif et une résistance de fuite R_f. Le schéma équivalent de ce circuit électrique ainsi qu'un exemple d'interpolation de données obtenues à 20 °C sont présentés en **Figure IV.B-24 a)** et **b)**, cette dernière permettant de constater la pertinence du modèle suivant relativement bien les points expérimentaux. Les évolutions des différents paramètres du modèle, ainsi interpolés, sont reproduites ensuite en **Figure IV.B-24 c)**, **d)**, **e)** et **f)**.

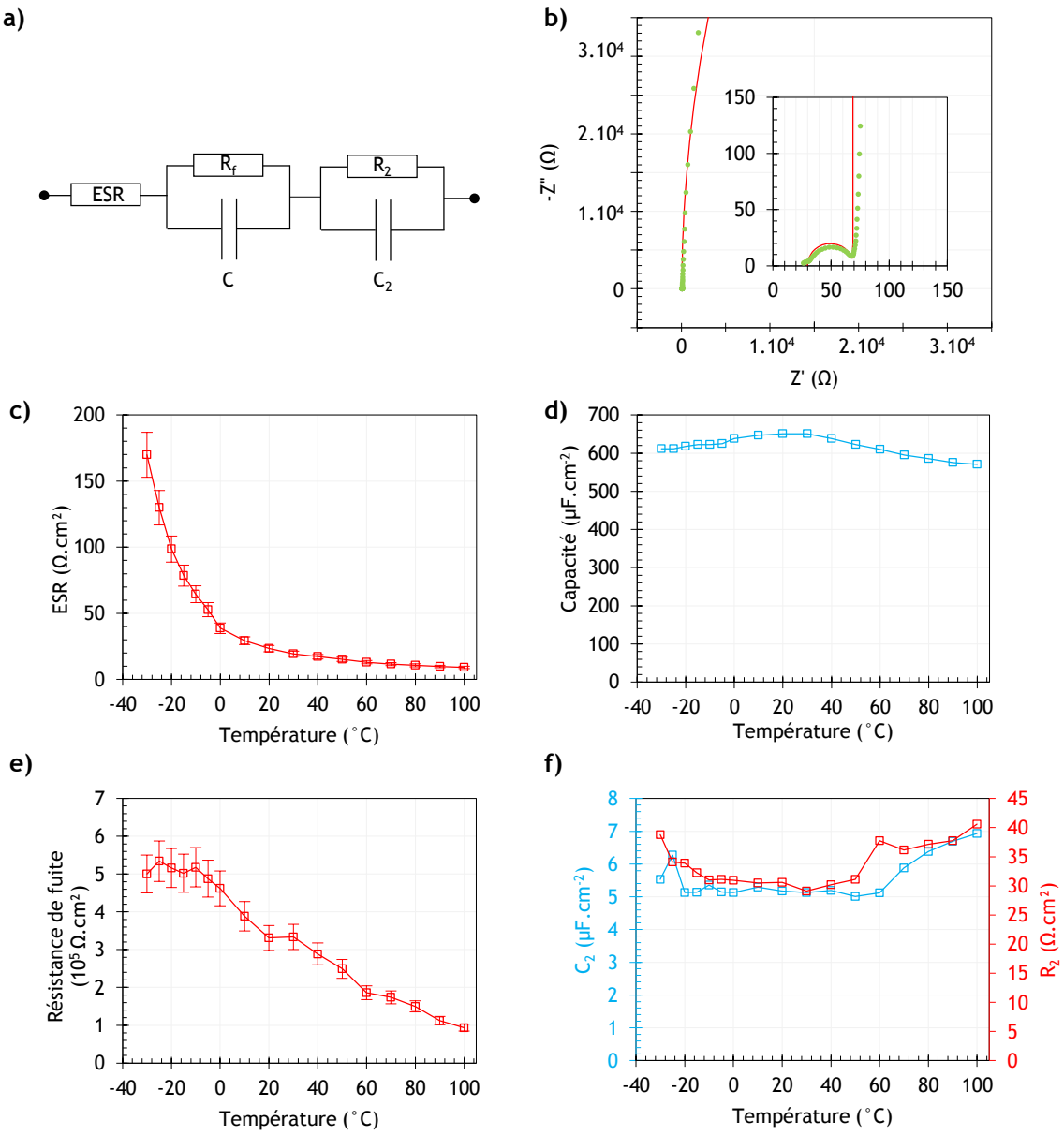


Figure III.B-21 : modèle permettant de simuler le comportement en spectroscopie d'impédance électrochimique : **a)** schéma du circuit électrique équivalent employé comme modèle ; **b)** exemple d'interpolation obtenue pour la courbe de spectroscopie d'impédance à 20 °C, le modèle étant tracé en traits rouges, et les points expérimentaux en cercles verts ; **c)**, **d)**, **e)** et **f)** : évolution des différents paramètres du modèle obtenus par interpolation, en fonction de la température.

De façon logique, l'ESR augmente drastiquement lorsqu'on diminue la température, avec des valeurs de 9, 23, 79 et 170 Ω.cm² respectivement à 100, 20 -15 et -30 °C. Cette variation est à mettre en regard avec la diminution de la conductivité ionique du liquide ionique avec la température, de l'ordre de 44, 8 et 1,3 mS.cm^{-1} à 100, 20 et -15 °C[24], entrainant une augmentation de la résistance de l'électrolyte et donc de l'ESR. La capacité du dispositif reste à peu près constante autours de 600 µF.cm^{-2}, avec cependant un léger maximum autour de 20 °C. Il est possible que des sites de surface, pouvant potentiellement apporter une contribution pseudo-capacitive au dispositif, soient impliqués dans la variation observée de la capacité avec la température. Une autre hypothèse est que l'augmentation de la température puisse entraîner une légère augmentation de la pression dans la cellule, réduisant la capacité observée. Cette variation reste cependant modérées avec une conservation remarquable d'une excellente capacité de 600 µF.cm^{-2} même à -30 °C. La résistance de fuite, diminue de façon quasi-continue avec l'augmentation de la température, passant de plus de 5 MΩ à -30 °C à environ 1 MΩ à 100 °C. Cette diminution trouve

probablement sa source dans l'accroissement de la cinétique des réactions parasites à l'origine de ces courants de fuite avec la température. Cette augmentation reste cependant modérée, avec un facteur 5 entre -30 et 100°C, on peut ainsi espérer que l'impact sur la durée de vie des dispositifs de l'augmentation de la température reste raisonnable.

Enfin, les valeurs de R_2 et C_2 mesurées restent à peu près constantes avec la variation de la température, autour de 35 Ω.cm² et 6 μF.cm^{-2} sur toute la gamme de température. L'absence d'influence de la température sur ces paramètres permet de questionner leur origine physico-chimique. En effet, on peut supposer que la présence de ce demi-cercle à haute fréquence sur le diagramme de Nyquist provient d'une résistance au transfert de charge et d'une capacité interfaciale, correspondant à la cinétique du mouvement des ions entre l'électrolyte massif et la double couche électrochimique, largement étudié dans la littérature.[14], [15] Cependant, ce régime contrôlé cinétiquement devrait à priori être influencé par la température, notamment avec une diminution de la résistance au transfert de charge avec la température. De la même manière, ce demi-cercle peut aussi apparaitre du fait de l'insertion/désinsertion des ions au sein de la porosité du matériau, cependant, ces phénomènes diffusionnels varient avec la température, ce qui n'est pas observé ici. On peut enfin proposer que ce demi-cercle provienne de la capacité diélectrique apportée par la couche d'oxyde natif présente en surface des nano-arbres.[25] Cette couche entrainerait l'apparition d'une capacité diélectrique, en parallèle avec une résistance, dont les composantes ne devraient être que peu influencée par la température, ce qui expliquerait bien les observations décrites précédemment. Une étude plus approfondie ainsi qu'une analyse par simulation numérique permettraient de déterminer laquelle de ces hypothèses est la plus vraisemblable.

L'étude de l'autodécharge en fonction de la température a été réalisée, en appliquant une charge à 2 V pendant 30 minutes, puis en suivant l'autodécharge, pendant 50 minutes, donnant les résultats présentés en **Figure III.B-22**, la première charge étant réalisée à -30 °C et la dernière à 100 °C. On remarque que la courbe de charge à -30 °C diffère légèrement des autres, conséquence du fait qu'il s'agit de la première charge longue réalisée sur le dispositif. L'évolution du courant de charge suit une tendance quasi-exponentielle avec la température, passant de moins de 400 nA.cm^{-2} à -30 °C (proche de la limite de mesure) à près de 20 μA.cm^{-2} à 100 °C. Cette augmentation est beaucoup plus importante que celle prévue par les résistances de fuites mesurées précédemment par spectroscopie d'impédance électrochimique, par exemple, la résistance de fuite dérivée du courant de charge donne 120 kΩ.cm² à 100 °C, et 5 MΩ.cm² à -30°C. Cette constatation est logique car la charge à 2 V est susceptible d'entrainer des phénomènes de dégradation (et donc de courants de fuite) bien plus importants que la spectroscopie d'impédance électrochimique utilisant un signal de 50 mV d'amplitude autour de quelques mHz.

Concernant la décharge, la diminution de la température permet d'atténuer la baisse de la tension du dispositif, permettant des rétentions de près de 80 % du voltage initial après 50 minutes, contre 30 % seulement à 100 °C. L'utilisation de températures basses, en réduisant les cinétiques de diffusions des ions hors de la double couche électrochimique, ou en ralentissant les phénomènes de redistribution de charge le long de la surface développée du nanomatériau permet donc de ralentir l'autodécharge de façon importante, celle-ci devenant exécrable à des températures supérieures à l'ambiante. Cette constatation peut constituer un problème pour une intégration des dispositifs pour des applications à haute température, des études restent donc nécessaires afin d'améliorer l'autodécharge des dispositifs.

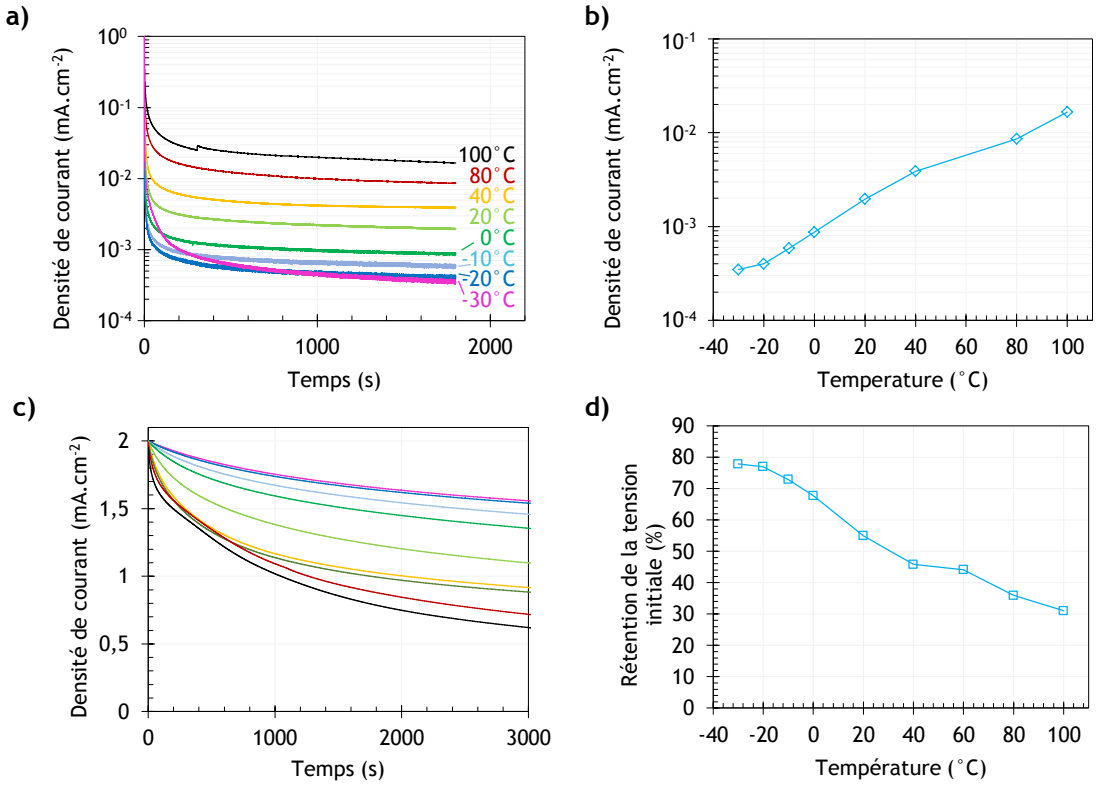


Figure III.B-22 : performances en charge puis autodécharge du dispositif, à différentes températures : **a)** courbes de charge sous 2 V durant 30 minutes, à différentes températures ; **b)** évolution du courant moyen mesuré durant les 10 dernières secondes de charge, en fonction de la température ; **c)** autodécharge en circuit ouvert, durant 50 minutes ; **d)** pourcentage de la tension initiale conservée après 50 minutes d'autodécharge, en fonction de la température.

L'étude du fonctionnement en température des dispositifs supercondensateurs à base de nanostructures de silicium, quasi-inédite jusqu'ici, nous a permis de constater l'excellente tenue des propriétés supercapacitives dans une large gamme de -30 à 100 °C dans l'EMI-TFSI. La constance de la capacité sur cette plage de température, ainsi que l'absence de phénomènes de dégradation à haute température font donc des supercondensateurs à base de nanostructures de silicium des candidats prometteurs pour des applications pour lesquelles un tel domaine de stabilité est requis (applications aérospatiales, militaires, en milieu hostile…). De plus, ces résultats ont été obtenus sans qu'aucune optimisation n'ait été effectuée, notamment dans la conception de l'électrolyte, laissant penser qu'une vaste marge de d'amélioration reste possible. Il est ainsi certain que l'utilisation d'un électrolyte optimisé pour des fonctionnements à basse et haute température permettrait d'améliorer encore les résultats obtenus, notamment en termes d'autodécharge ou de résistance série.

IV. Etudes en dispositif avec référence interne

L'absence d'une électrode de référence au sein d'une cellule supercondensateur empêche d'étudier la plage de potentiels dans lesquelles les deux électrodes travaillent, paramètres pourtant cruciaux, car permettant de maximiser les capacités obtenues, par équilibrage des capacités respectives des électrodes positives et négatives. En particulier, il a été démontré récemment[26] que deux électrodes identiques pouvaient présenter des capacités différentes en fonctionnement supercondensateurs en liquide ionique, du fait des différences entre anions et cations, différences pouvant être réduite en mélangeant deux liquides ioniques dans des proportions ad hoc. La partie suivante aborde donc l'étude des propriétés électrochimiques d'un supercondensateur symétrique à électrodes de nano-arbres « optimisés », mesurées avec une électrode de référence.

IV.A. Principe

Le supercondensateur a été assemblé en réalisant un dispositif « sandwich » à l'aide de deux disques de 1,5 cm de diamètre, recouverts de nano-arbres « optimisés » identiques à ceux utilisés au paragraphe précédent, entre lesquelles un séparateur rempli d'EMI TFSI a été placé. L'ensemble de l'empilement est déposé dans une cellule EL-CELL commerciale, possédant un orifice permettant d'insérer une électrode de référence directement dans le séparateur, autorisant une mesure d'un potentiel de référence en plus de la différence de potentiel entre électrode positive et négative. L'électrode employée est une électrode de référence EL-CELL (ECC1-00-0010-E) constituée d'un fil de platine, une pseudo-référence autorisant la mesure d'un potentiel à peu près stable au cours de la mesure. La **Figure IV.A-23** présente le principe général de la mesure effectuée, ainsi qu'un exemple de voltampérogramme obtenu. Dans la configuration employée ici, on impose une différence de potentiel entre l'électrode positive et la négative, et on mesure le potentiel de la référence, cette situation étant plus conforme à la charge/décharge d'un véritable condensateur, contrairement à une configuration standard où la différence de potentiel entre une électrode de travail et l'électrode de référence est imposée. La figure **Figure IV.A-23 b)** suit la convention électrique récepteur, cependant, pour plus de clarté, le sens du courant de l'électrode négative sera inversé par la suite sur les cyclo-voltampérogrammes.

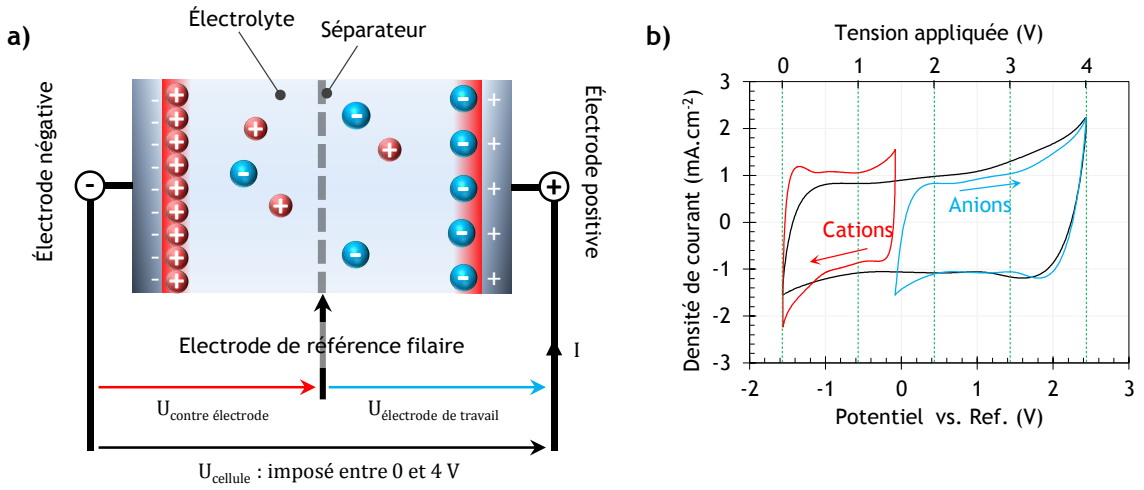


Figure IV.A-23 : **a)** principe général de la mesure en dispositif avec électrode de référence interne ; **b)** exemple de voltampérogrammes correspondant à la cellule complète (en noir), à l'électrode positive (en bleu) et à l'électrode négative (en rouge).

IV.B. Résultats obtenus

Des voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage ont été conduits, avec la tension aux bornes du supercondensateur variant entre 0 et 4 V, donnant les images de la **Figure IV.B-24**. Les CV obtenues sont conformes, pour la cellule complète, à celles obtenues précédemment (au chapitre III ou au paragraphe précédent), avec des capacités de l'ordre de 1 mF.cm^{-2}, en dispositif, ce qui représente une

valeur supérieure à celle attendue. L'origine de cette différence reste inconnue, et des études complémentaires sont nécessaires afin de confirmer ce résultat. On peut cependant penser que cette meilleure valeur de la capacité provient de la taille accrue des échantillons, permettant d'éviter la réduction de la capacité due à des inhomogénéités du silicium nanostructuré en bordure de l'échantillon, contrairement aux échantillons carrés de 7x7 et 10x10 mm² et au disques de 10 mm de diamètre employés précédemment.

Immédiatement, on remarque que l'électrode négative fonctionne dans une gamme plus restreinte de potentiels que l'électrode positive, tendance s'accentuant avec la vitesse de balayage employée. Cette différence indique que l'électrode positive possède une capacité plus faible que l'électrode négative, avec des valeurs de respectivement 1,6 et 2,7 mF.cm^{-2} à 1 V.s^{-1}, et 1 et 3,1 mF.cm^{-2} à 10 V.s^{-1}, lorsqu'on calcule les capacités de chaque électrode individuelle. Du fait de cette différence notable de capacité, la capacité totale du dispositif s'en trouve limitée par l'électrode positive, entrainant une diminution d'un facteur 3 à 4, selon la vitesse de balayage, plutôt que d'un facteur 2 si les électrodes fonctionnaient de façon parfaitement symétriques. Cette étude permet donc d'expliquer la large diminution de capacité observée entre les mesures en demi-cellule et en cellule complète, pour les résultats précédents, qui provient donc de cette asymétrie entre les deux électrodes.

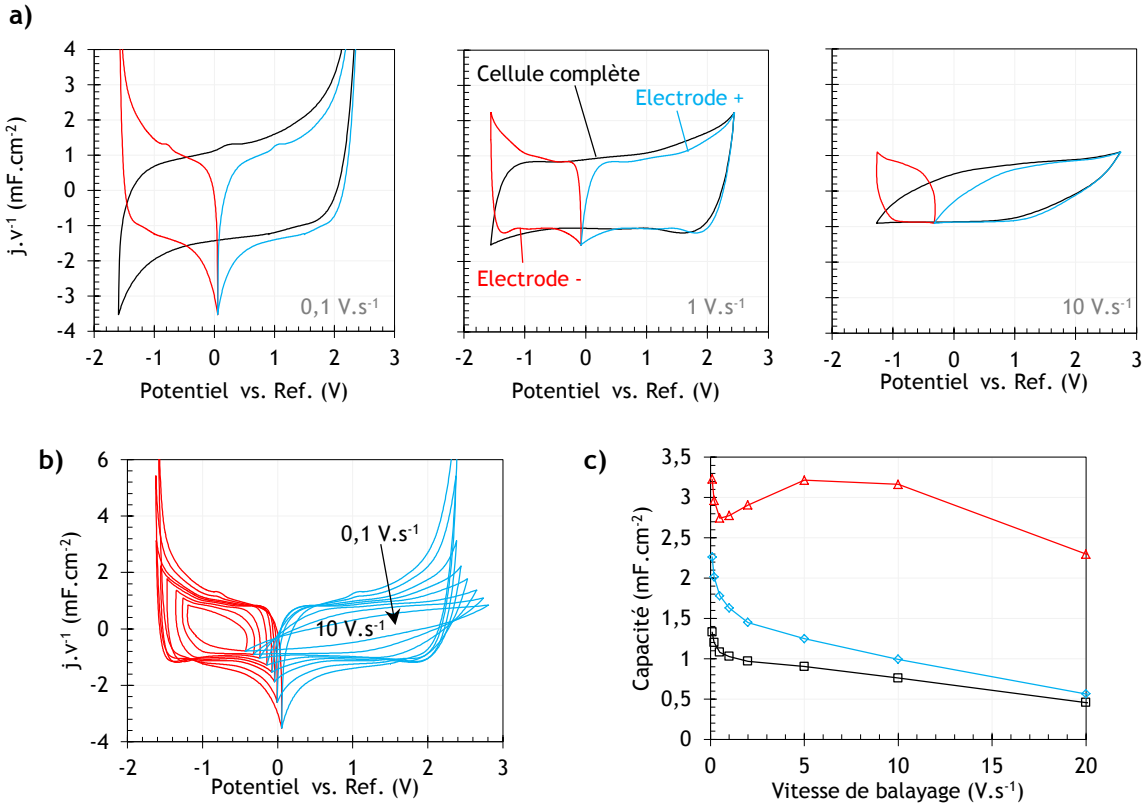


Figure IV.B-24 : Voltampérométries cycliques obtenues à différentes vitesses de balayage (celle-ci correspondant à la vitesse de balayage de la tension aux bornes de la cellule) : **a)** comparaison à 0,1, 1 et 10 V.s^{-1}, pour la cellule complète et chaque électrode prise séparément ; **b)** évolution des CVs de l'électrode positive (en bleu) et de l'électrode négative avec la vitesse de balayage, normalisée par celle-ci ; **c)** capacités mesurées pour la cellule complète et chaque électrode, en fonction de la vitesse de balayage.

Deux phénomènes peuvent expliquer cette asymétrie :

- L'électrode positive, toujours soumise à des potentiels élevés, est susceptible de subir une oxydation ou un épaississement de la couche d'oxyde native, du fait des traces d'oxygène ou d'eau présentes dans le liquide ionique, épaississement réduisant la capacité de double couche de l'électrode, contrairement à l'électrode négative.

- Les ions EMI^+ et $TFSI^-$ entrainent des valeurs de capacités de double couche différentes à l'interface avec le silicium aux électrodes négatives et positives, du fait de leurs structures chimiques ou de leurs tailles différentes. Ce phénomène, a déjà été observé pour le carbone, quoiqu'une capacité plus importante pour l'électrode positive que pour la négative était alors décrite.[26]

La diminution de la largeur de la fenêtre de potentiels avec la vitesse de balayage pour l'électrode positive indique de plus une résistance plus importante de cette électrode, dont la capacité décroit plus vite avec la vitesse de balayage que l'électrode négative. Afin d'étudier plus précisément ce phénomène, on réalise des cycles de charge/décharge galvanostatiques avec une tension imposée aux bornes de la cellule entre 0 et 4 V sous différentes densités de courant, donnant les résultats présentés en **Figure IV.B-25**. On observe que la réponse s'écarte de l'idéalité à faible densité de courant, avec un aplatissement du pic au-dessus de 3 V, à relier avec l'apparition des pics faradiques irréversibles observés en CV à faible vitesse de balayage. A plus forte densité de courant cependant, une importante chute ohmique apparait pour la cellule complète, du fait de la résistance série du dispositif.

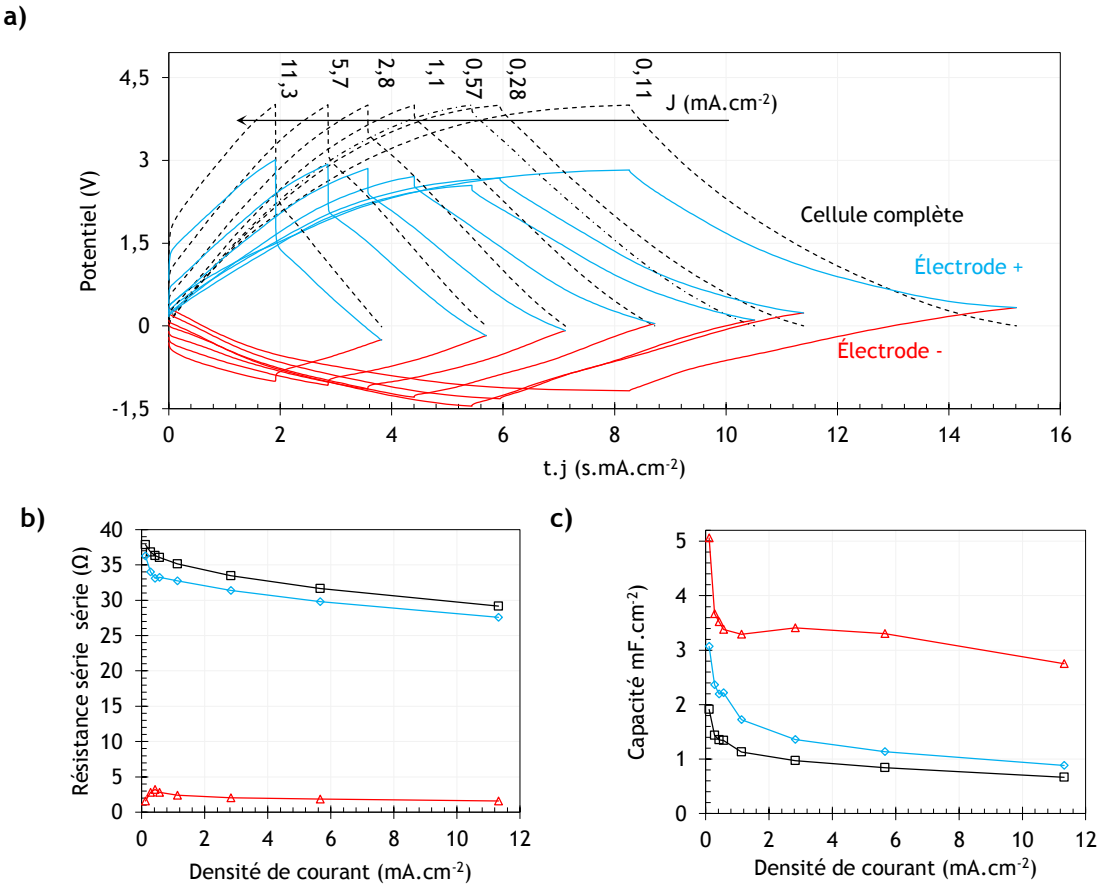


Figure IV.B-25 : **a)** évolution de la réponse en charge/décharge galvanostatique du dispositif (en noir) et des électrodes positives (bleu) et négative (rouge), normalisée par la densité de courant employée, variant entre 0,11 et 11,3 $mA.cm^{-2}$; **b)** et **c)** évolutions respectives de la résistance calculée à partir des chutes ohmiques, et des capacités correspondant au dispositif complet et aux électrode positives et négatives.

Lorsqu'on sépare les contributions des électrodes positives et négatives, on voit que la chute ohmique intervient principalement pour l'électrode positive et est beaucoup plus modérée pour l'électrode négative. Si l'on calcule les résistances associées (**Figure IV.B-25 b)**), on observe que la principale contribution résistive provient de l'électrode positive, possédant une résistance série de l'ordre de 30 $\Omega.cm^2$, contre moins de 4 $\Omega.cm^2$ pour l'électrode négative. Cela signifie donc qu'en plus de posséder une capacité inférieure, l'électrode positive est plus résistive, cette résistance accrue pouvant intervenir du fait d'une mobilité moins importante des anions comparés aux cations, ou encore du fait d'une couche d'oxyde natif plus importante sur cette électrode. Des simulations numériques ou des études par

microbalance à quartz permettraient de mieux comprendre les phénomènes en jeu. Les capacités calculées à partir de ces courbes suivent des tendances sensiblement comparables à celles déjà observées par CV, la capacité de l'électrode négative restant largement supérieure à celle de l'électrode positive.

Le dispositif a enfin été soumis à 500 000 cycles de charge/décharge entre 0 et 4 V, sous ± 2,9 mA.cm^{-2}, donnant les résultats de la **Figure IV.B-26**. La cyclabilité du système semble légèrement inférieure à celle observée précédemment, avec une capacité passant d'environ 1 mF.cm^{-2} à 700 µF.cm^{-2} après 500 000 cycles. Cette observation, qui devra être confirmée par des mesures de reproductivités, peut provenir de la nature légèrement différente des échantillons (disques de 1,5 cm de diamètre, dopage p) ou bien d'une corrosion plus importante dans la cellule EL-CELL plutôt que dans celles utilisées précédemment. On constate l'allure des cycles galvanostatiques est modifiée au cours du cyclage (**Figure IV.B-26 b)**), avec une augmentation légère de la fenêtre de potentiels de fonctionnement de l'électrode négative, traduisant une diminution sensible de la capacité de l'électrode négative durant les 10 000 premiers cycles, ainsi qu'on peut l'observer en **Figure IV.B-26 c)**. Au contraire, la capacité de l'électrode positive augmente d'environ 10 % au début du cyclage, puis diminue de façon monotone, de la même manière que la capacité totale de la cellule. Deux régimes semblent donc exister durant le cyclage : un premier avec une diminution rapide de la capacité de l'électrode négative, compensée par une légère augmentation de la capacité de l'électrode positive, puis une décroissance marquée de la capacité de l'électrode positive, entrainant celle de la cellule complète, la capacité totale étant influencée plus largement par celle de l'électrode positive que de l'électrode négative.

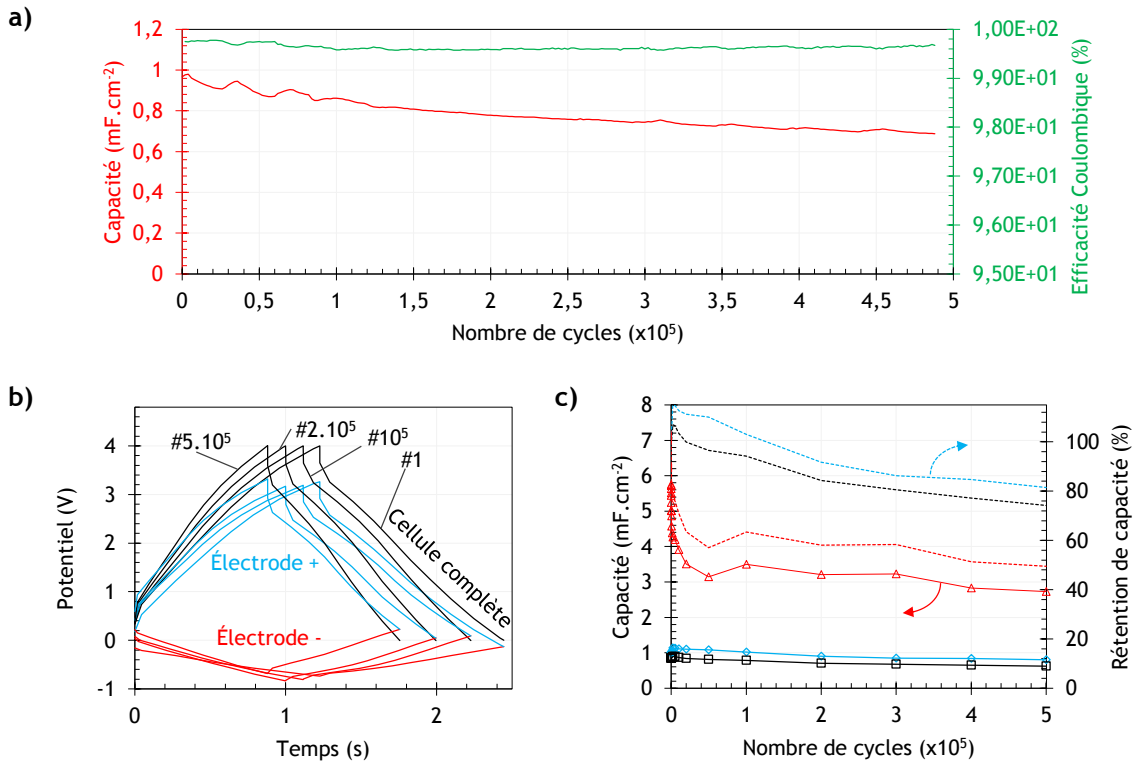


Figure IV.B-26 : cyclage galvanostatique sous ± 2,9 mA.cm^{-2}, durant 500 000 cycles : **a)** évolutions de la capacité et de l'efficacité Coulombique du dispositif ; **b)** allure des cycles n° 1, 100 000, 200 000 et 500 000 pour la cellule complète et les électrodes positives et negatives ; **c)** évolution des capacités du dispositif complet, et des électrodes positives et négatives au cours du cyclage.

Cette étude nous permet donc de lever l'incertitude concernant la diminution de la capacité entre les mesures en demi-cellule et en cellule complète, qui provient semble-t-il d'une asymétrie importante entre l'électrode positive et la négative. On peut envisager d'améliorer considérablement les performances des dispositifs supercondensateurs en réalisant des montages asymétriques (par exemple utilisant un dépôt d'Al_2O_3 à l'électrode positive), ou en utilisant un mélange de liquides ioniques, réduisant l'asymétrie observée.

V. Vers une intégration « tout solide » sur puce

V.A. Electrolyte solide

Une intégration « sur puce » serait facilitée par l'emploi d'un électrolyte solide, permettant d'éviter de fastidieux procédés afin de permettre le confinement de l'électrolyte liquide. Outre la facilité d'employer un dispositif « tout solide », cette option permettrait d'accroitre la stabilité et la sécurité d'emploi du système, évitant par exemple des fuites d'électrolyte. De plus, l'utilisation d'un électrolyte solide peut améliorer le fonctionnement du dispositif à basse température, par exemple en confinant un liquide dans une matrice solide, l'empêchant ainsi de solidifier à sa température de solidification.

La collaboration au sein du projet ANR Isicap avec l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) et la société Solvionic a permis, durant la thèse, la réalisation de dispositifs supercondensateurs tout-solides employant des électrodes de nano-fils et nano-arbres de silicium avec un électrolyte ionogel. Les dispositifs ont été constitués à partir d'électrodes réalisées au laboratoire, puis envoyée à l'IMN, pour mesures en électrolyte solide, obtenu et optimisé durant la thèse de Mylène Brachet.[24] L'électrolyte est constitué d'une matrice de silice poreuse, formée par chimie sol-gel en mélangeant deux précurseurs de silice le TMOS et le DMDMS (respectivement pour orthosilicate de tétraméthyl et pour diméthoxydiméthylsilane), de l'acide formique afin d'hydrolyser les fonctions méthoxy, et un liquide ionique : l'EMI-TFSI. Après formation du réseau de silice, puis élimination de l'acide formique et des produits volatils de réaction par chauffage sous vide, on obtient un électrolyte solide, possédant une conductivité ionique légèrement inférieure à l'EMI-TFSI pur, et imprégnant bien les électrodes de silicium nanostructuré ainsi qu'on peut l'observer en **Figure V.A-27 a)**.

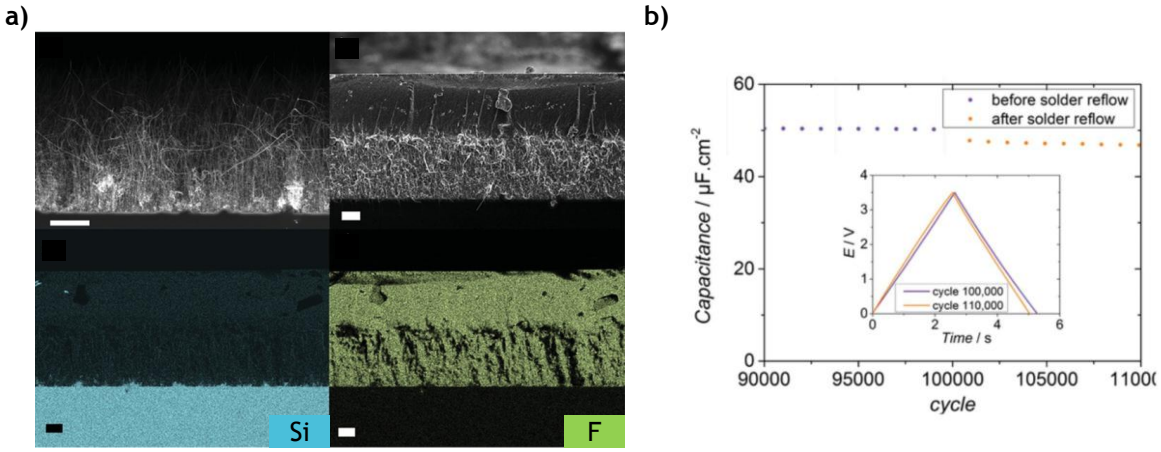


Figure V.A-27 : **a)** micrographies MEB et caractérisations EDX de nano-fils avant et après dépôt d'un ionogel d'EMI-TFSI confiné dans une matrice de silice poreuse (en haut) et cartographies EDX des nano-fils ainsi recouverts ; **b)** évolution, durant cyclage, des performances électrochimique d'un supercondensateur symétrique à électrodes de nano-fils de silicium, utilisant l'électrolyte ionogel, avant et après étape de « Solder Reflow ». Ces courbes sont extraites des travaux de Mylène Brachet. [24], [27]

Les dispositifs ainsi formés possèdent des capacités et ESR quasi identiques à ceux utilisant l'EMI-TFSI pur, sachant que l'électrolyte ionogel reste de plus utilisable jusqu'à -40°C sans problèmes. Enfin, ces supercondensateurs ont été soumis à des conditions de « solder-reflow » (recuit à 250 °C sous air pendant une minute), sans qu'aucune dégradation substantielle des propriétés supercapacitives n'apparaisse, démontrant l'excellente stabilité des dispositifs employant du silicium nanostructuré pour des applications « sur-puce », où de telles étapes de brasage à haute température sont nécessaires. Ce résultat inédit concernant des supercondensateurs, augure d'excellentes perspectives d'applications des micro-supercondensateurs à base de nano-fils et nano-arbres de silicium.

V.B. Perspectives

L'ensemble de des éléments décrits dans les paragraphes précédents peuvent être facilement combinés, permettant d'obtenir un dispositif « sur-puce », tout solide, fonctionnant sur une large plage de température. On peut donc espérer obtenir des dispositifs micro-supercondensateurs « tout solide » présentant des capacités raisonnables, de l'ordre de 100 $\mu F.cm^{-2}$ (si l'on suppose une amélioration des nanostructures comparable à celle réalisée sur les dispositifs « sandwich » depuis les premiers résultats publiés sur ces derniers), fonctionnant entre -50 et 100 °C, et résistants aux étapes de « solder reflow » nécessaires à la conception de microsystèmes « sur-puce ». Ce type de composant possèderait des propriétés particulièrement intéressantes afin de stocker électrochimiquement l'énergie pour des microsystèmes, en combinant l'excellente robustesse des nanostructures de silicium fortement dopées, des tensions de fonctionnement élevées, de bonnes valeurs de densités d'énergie et de puissance, et une gamme de températures de fonctionnement largement hors de portée des applications actuelles.

De plus, l'utilisation d'une fonctionnalisation, potentiellement asymétrique, des électrodes, ainsi que celle d'un électrolyte améliorant la symétrie du fonctionnement des électrodes négatives et positives laisse entrevoir des améliorations substantielles des performances des dispositifs. Enfin, les nanostructures de silicium crues « sur-puce » pourront constituer une plate-forme idéale pour une fonctionnalisation ultérieure avec des matériaux capacitifs ou pseudo-capacitifs, permettant d'obtenir des micro-supercondensateurs hybrides à architecture 3D, présentant d'excellentes densités d'énergie et de puissance.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Ce chapitre a permis de démontrer plusieurs éléments en vue d'une intégration en micro-supercondensateur tout solide. D'une part, il est possible de réaliser des micro-supercondensateurs « sur-puce » en effectuant la croissance de nanostructures de silicium par synthèse montante sur des collecteurs de courant en TiN présentant une architecture interdigitée. Cette preuve de concept, première réalisation de micro-supercondensateurs utilisant du silicium nanostructuré, ouvre des perspectives intéressantes pour l'élaboration de dispositifs de stockage d'énergie « sur-puce ». D'autre part, il a été observé que les dispositifs « sandwich » utilisant des nano-arbres optimisés conservent de bonnes propriétés supercapacitives sur une grande plage de température (-30 et +100°C), même avec un électrolyte standard comme l'EMI-TFSI. De plus, une asymétrie existe entre électrode négative et électrode positive dans l'EMI-TFSI, entrainant une diminution d'un facteur 3 à 5 entre une électrode en demi-cellule et un dispositif, ouvrant de nettes perspectives d'amélioration de la capacité par équilibrage du comportement des électrodes. Enfin, un électrolyte ionogel solide peut être employé sans dégradation des performances des dispositifs, tout en apportant une simplicité d'intégration et une robustesse à basse ou haute température. L'ensemble de ces éléments combinés laissent entrevoir d'immenses perspectives d'applications des nanostructures de silicium pour des dispositifs supercondensateurs « sur puce ».

Références

[1] W. Olthuis, W. Streekstra, and P. Bergveld, "Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 24, no. 1–3, pp. 252–256, 1995.

[2] V. Zadin, D. Brandell, H. Kasemägi, A. Aabloo, and J. O. Thomas, "Finite element modelling of ion transport in the electrolyte of a 3D-microbattery," *Solid State Ionics*, vol. 192, no. 1, pp. 279–283, 2011.

[3] V. Zadin, H. Kasemägi, A. Aabloo, and D. Brandell, "Modelling electrode material utilization in the trench model 3D-microbattery by finite element analysis," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 18, pp. 6218–6224, 2010.

[4] V. Zadin, D. Brandell, H. Kasemägi, J. Lellep, and A. Aabloo, "Designing the 3D-microbattery geometry using the level-set method," *J. Power Sources*, vol. 244, pp. 417–428, 2013.

[5] D. Pech, M. Brunet, T. M. Dinh, K. Armstrong, J. Gaudet, and D. Guay, "Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors," *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 230–235, 2013.

[6] T. M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, and D. Pech, "High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 20, p. 7170, 2014.

[7] W. Liu, C. Lu, X. Wang, R. Y. Tay, and B. K. Tay, "High-performance microsupercapacitors based on two-dimensional graphene/manganese dioxide/silver nanowire ternary hybrid film," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1528–1542, 2015.

[8] C. Meng, J. Maeng, S. W. M. John, and P. P. Irazoqui, "Ultrasmall integrated 3d micro-supercapacitors solve energy storage for miniature devices," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, pp. 1–7, 2014.

[9] V. Schmidt, J. V Wittemann, and U. Gosele, "Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires.," *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)*, vol. 110, no. 1, pp. 361–388, 2010.

[10] F. Thissandier, "Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : Des nanomatériaux aux dispositifs," Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2013.

[11] F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, and S. Sadki, "Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications," *Electrochem. commun.*, vol. 25, no. 1, pp. 109–111, 2012.

[12] R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Pérez, F. Malbosc, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Capacitive Energy Storage from -50 to 100 C Using an Ionic Liquid Electrolyte," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 19, pp. 2396–2401, 2011.

[13] P. Huang, D. Pech, R. Lin, J. K. McDonough, M. Brunet, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, "On-chip micro-supercapacitors for operation in a wide temperature range," *Electrochem. commun.*, vol. 36, pp. 53–56, 2013.

[14] K. Hung, C. Masarapu, T. Ko, and B. Wei, "Wide-temperature range operation supercapacitors from nanostructured activated carbon fabric," *J. Power Sources*, vol. 193, no. 2, pp. 944–949, 2009.

[15] C. Masarapu, H. F. Zeng, K. H. Hung, and B. Wei, "Effect of Temperature on the Capacitance of Carbon Nanotube Supercapacitors," *ACS Nano*, vol. 3, no. 8, pp. 2199–2206, 2009.

[16] X. Liu and P. G. Pickup, "Performance and low temperature behaviour of hydrous ruthenium oxide supercapacitors with improved power densities," *Energy Environ. Sci.*, pp. 494–500, 2008.

[17] Q. Abbas and F. Béguin, "High voltage AC/AC electrochemical capacitor operating at low temperature in salt aqueous electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 318, pp. 235–241, 2016.

[18] L. Negre, B. Daffos, V. Turq, P. L. Taberna, and P. Simon, "Electrochimica Acta Ionogel-based solid-state supercapacitor operating over a wide range of temperature," *Electrochim. Acta*, vol. 206, no. 2015, pp. 2–7, 2016.

[19] J. M. Dorkel and P. Leturcq, "Carrier mobilities in silicon semi-empirically related to temperature, doping and injection level," *Solid State Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 821–825, 1981.

[20] S. S. Li and W. R. Thurber, "The Dopant Density and Temperature Dependence of Electron Mobility And Resistivity in n-type Silicon," *Solid. State. Electron.*, vol. 20, no. 7, pp. 609–616, 1977.

[21] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak, "Ionic liquids as electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 26, pp. 5567–5580, 2006.

[22] M. Brachet, D. Gaboriau, P. Gentile, S. Fantini, G. Bidan, S. Sadki, T. Brousse, and J. Le Bideau, "Solder-Reflow Resistant Solid-State Micro-Supercapacitor based on Ionogels," *J. Mater. Chem. A*, pp. 11835–11843, 2016.

[23] H. Gualous, D. Bouquain, A. Berthon, and J. M. Kauffmann, "Experimental study of supercapacitor serial resistance and capacitance variations with temperature," *J. Power Sources*, vol. 123, no. 1, pp. 86–93, 2003.

[24] M. Brachet, "Micro-supercondensateurs tout solides à électrolyte ionogel," Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2015.

[25] N. Berton, M. Brachet, F. Thissandier, J. Le Bideau, P. Gentile, G. Bidan, T. Brousse, and S. Sadki, "Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid

electrolyte," *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 31–34, 2014.

[26] K. L. Van Aken, M. Beidaghi, and Y. Gogotsi, "Formulation of ionic-liquid electrolyte to expand the voltage window of supercapacitors," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 16, pp. 4806–4809, 2015.

[27] M. Brachet, D. Gaboriau, P. Gentile, S. Fantini, G. Bidan, S. Sadki, T. Brousse, and J. Le Bideau, "Solder-Reflow Resistant Solid-State Micro-Supercapacitor based on Ionogels," *J. Mater. Chem. A*, pp. 11835–11843, 2016.

Conclusion générale

Le domaine des supercondensateurs est indubitablement l'un des sujets scientifiques les plus prolifiques et prometteurs du domaine du stockage électrochimique de l'énergie, en ce début du XXIème siècle. Les fascinantes découvertes des quinze dernières années en la matière, ainsi que la foisonnante littérature scientifique existante laissent augurer que ces systèmes de stockage d'énergie vont probablement s'imposer pour nombre d'applications, voire entrainer une révolution dans l'usage de l'énergie mobile.

En particulier, l'usage généralisé de micro-sources d'énergie pour des applications autonomes permet une nouvelle ère de l'électronique mobile, où la conjonction d'un système de récupération d'énergie et d'un supercondensateur donnerait des systèmes autonomes à très longue durée de vie. Ces applications représenteraient une rupture face aux systèmes actuels, privilégiant la concentration d'une forte densité d'énergie, mais nécessitant une recharge fréquente par branchement, et possédant une durée de vie limitée.

Dans ce domaine, l'utilisation du silicium directement comme matériau d'électrode supercapacitive à double couche électrochimique présente des avantages immédiats, avec la possibilité d'employer facilement des techniques de micro-fabrication, tout en conservant d'excellentes propriétés de conductivité et de tenue sur une large plage de températures. En particulier, la micro et nanostructuration d'électrodes par synthèse montante a récemment prouvé son intérêt, du fait de l'excellent contrôle des propriétés électroniques et morphologiques apportée par cette méthode, et de la très grande stabilité électrochimique des nanostructures synthétisées. Ces travaux de thèse, s'inscrivant dans la continuité de ces découvertes, répondant à trois questions primordiales :

- Peut-on améliorer les performances électrochimiques des électrodes de silicium nanostructuré, et quelles capacités, densités d'énergie et de puissance peuvent être envisagées ?
- Quelles améliorations la fonctionnalisation des nanostructures peut-elle apporter aux performances des supercondensateurs ?
- Peut-on employer des nanostructures de silicium crues par CVD pour des micro-supercondensateurs, et quelles seront leurs performances optimales ?

L'exposé s'est articulé autour de deux premiers chapitres s'attachant à décrire les résultats préexistants, et à exposer les techniques employées, puis trois chapitres de résultats ont abordés séquentiellement chacune de ces questions, permettant de livrer didactiquement des réponses à ces interrogations.

Le **chapitre I** a permis dans un premiers temps d'expliquer les principes régissant les supercondensateurs, et de dresser un panorama complet des résultats existants à ce jour, en particulier dans le domaine des micro-supercondensateurs. Cette description critique a rendu compte des limitations et potentialités des supercondensateurs, ainsi que des matériaux usuellement utilisées comme électrodes et électrolytes, pour ensuite aborder certaines applications existantes de ces dispositifs de stockage d'énergie, appelés à être employés dans une nombre croissant de systèmes. En particulier, la miniaturisation des supercondensateurs, domaine encore balbutiant, a été décrite en détail, permettant d'entrevoir le large éventail de potentialités découlant de ces micro-dispositifs. Un inventaire exhaustif des résultats existants dans le domaine des micro-supercondensateurs, a été réalisé, présentant une revue harmonisée facilitant la comparaison des performances. Enfin, les résultats existants dans le domaine des supercondensateurs à base de silicium, matériau encore peu étudié dans la littérature, ont été analysés, nous permettant de remettre en perspective le sujet de la thèse, de comparer les méthodes de nanostructuration, et de déterminer les axes d'avancées majeures.

A la suite de cet exposé, le **chapitre II** s'est attaché à aborder plus en détails la méthode de dépôt par CVD de nanofils et nanoarbres de silicium, ainsi que les moyens de caractériser électrochimiquement les électrodes et dispositifs les utilisant. La technique de dépôt par CVD catalysée par l'or, via le mécanisme VLS a été décrite précisément, les différents paramètres thermodynamiques et cinétiques influant sur les nanostructures étant présentés, de même que les diverses méthodes de dépôt de catalyseur, permettant d'expliciter le procédé complet de synthèse des nanostructures. Enfin, la caractérisation électrochimique des électrodes et dispositifs supercondensateurs ainsi synthétisés a été abordée, l'accent étant mis sur une description didactique des méthodes électrochimiques usuellement employées dans le domaine des supercondensateurs.

Après ces deux chapitres descriptifs des diverses méthodes et résultats préexistants à la thèse, le **chapitre III** s'est focalisé sur l'optimisation des nanostructures de silicium, dans le but d'améliorer les performances électrochimiques. L'étude, utilisant une méthode simple et efficace de dépôt d'or par déplacement galvanique, a permis de comprendre l'influence de la quantité de catalyseur déposée sur la morphologie et la capacité des électrodes ainsi synthétisés. L'impact des longueurs des troncs et des branches des nano-arbres a été par ailleurs été étudié, livrant des résultats intéressants sur les propriétés supercapacitives des nanostructures. Cette étude, menée de façon systématique, a permis d'observer la dépendance non-linéaire de la capacité des nano-fils de silicium avec leur longueur, selon la quantité d'or employée pour réaliser leur croissance, et a permis l'obtention d'un large spectre de nanostructures, allant de nano-arbres bien définis à des réseaux interpénétrés 3D de nanofils de silicium. Les meilleurs nanostructures obtenues, utilisant des troncs et des branches de 100 et 70 µm de long respectivement, obtenues avec les quantités les plus importantes d'or déposée par déplacement galvanique, ont permis d'atteindre des capacités de plus de 500 $\mu F.cm^{-2}$ en dispositif symétrique dans EMI-TFSI, soit une amélioration d'un facteur 6 à 8 comparé aux meilleurs résultats obtenus préalablement à la thèse, tout en conservant une excellente stabilité électrochimique et une fenêtre électrochimique de 4 V, livrant des valeurs de densité d'énergie et de puissance importantes.

Le **chapitre IV** aborde la fonctionnalisation des nanostructures par remplacement de l'oxyde natif présent en surface sur silicium par une fine couche conforme d'alumine déposée par ALD. Cette couche mince a dans un premier temps été caractérisé de façon approfondie par XPS et MET, puis des électrodes employant du silicium plan, des nanofils et des nanoarbres recouverts d'alumine ont été étudiées en électrochimie. Le remplacement de l'oxyde natif, peu stable et source d'instabilité des électrodes, a permis un accroissement considérable de la fenêtre électrochimique des électrodes, du fait des surtensions apportées par l'ajout de cette couche isolante à tout transfert d'électrons à travers la double couche électrochimique. Cependant, cette amélioration s'est déroulée au prix d'une baisse de la capacité des électrodes, du fait de la couche de diélectrique ajoutée au sein de la double couche électrochimique. Cependant, le gain en tension apportée par la couche d'alumine compense cette perte de capacité, permettant d'atteindre des densités d'énergie et de puissance identiques voire légèrement supérieures pour les électrodes recouvertes d'alumine. La stabilité des électrodes a de plus été améliorée via l'ajout d'Al_2O_3, livrant des stabilités extraordinaires des dispositifs, pouvant être cyclés à des tensions supérieures à 5 V sans dégradation de leurs performances. Finalement, l'ajout d'une couche mince d'alumine permet d'obtenir des dispositifs aux propriétés hybrides entre condensateur électrolytique diélectrique et supercondensateur.

Enfin, le **chapitre V** a exploré quelques voies d'étude vis-à-vis de l'intégration des nanostructures de silicium par synthèse montante en micro-supercondensateur. Un premier axe a permis d'obtenir les premiers résultats concernant l'utilisation de telles nanostructures directement sur un micro-supercondensateur à architecture interdigitée. Le procédé permettant l'obtention des dispositifs a été détaillé, et les différents verrous technologiques ont été levés, livrant les premiers résultats selon l'architecture employée des électrodes. Dans un second temps, l'emploi des électrodes sur une gamme étendue de température a été envisagé, livrant d'excellents résultats concernant l'emploi des nanostructures de silicium en liquide ionique, avec quasiment aucune variation de la capacité des dispositifs entre -30 et 100 °C. Cette étude est assortie de résultats préliminaires de la part de partenaires du projet ANR ISICAP,

à propos de l'utilisation d'un électrolyte solide ionogel, laissant envisager d'intéressantes perspectives quant à l'utilisation des électrodes en dispositif « tout solide ». Enfin, l'emploi d'une référence interne en dispositif a donné des pistes concernant l'asymétrie existant entre les électrodes, suggérant l'existence d'une importante marge de progression des propretés des dispositifs, par une utilisation d'électrodes à fonctionnement symétrique.

Les nanostructures de silicium obtenues par synthèse montante constituent ainsi une véritable boîte à outils pour l'obtention de micro-supercondensateurs possédant de bonnes performances électrochimiques, ainsi que décrit sur la Figure 1. Possédant intrinsèquement une bonne conductivité électronique, une excellente stabilité électrochimique et thermique, ainsi qu'une fenêtre de potentiels de fonctionnement large de près de 4 V en milieu liquide ionique, ces nanostructures peuvent être façonnées facilement afin de répondre au cahier des charge nécessité par l'application. En effet, l'utilisation d'une croissance de nanoarbres optimisée peut permettre d'obtenir une maximisation des capacités observées, ou bien servir de support conducteur ad hoc pour une fonctionnalisation ultérieure. Celle-ci peut par exemple intervenir avec un dépôt conforme d'alumine par ALD, donnant des supercondensateurs fonctionnant sur de très larges fenêtres de tensions, avec une stabilité accrue. Enfin, la croissance des nanostructures sur des électrodes micro-structurées « sur-puce » permet d'obtenir des micro-supercondensateurs compatibles avec des micro-dispositifs, ou encore peut constituer un excellent support à une fonctionnalisation ultérieure.

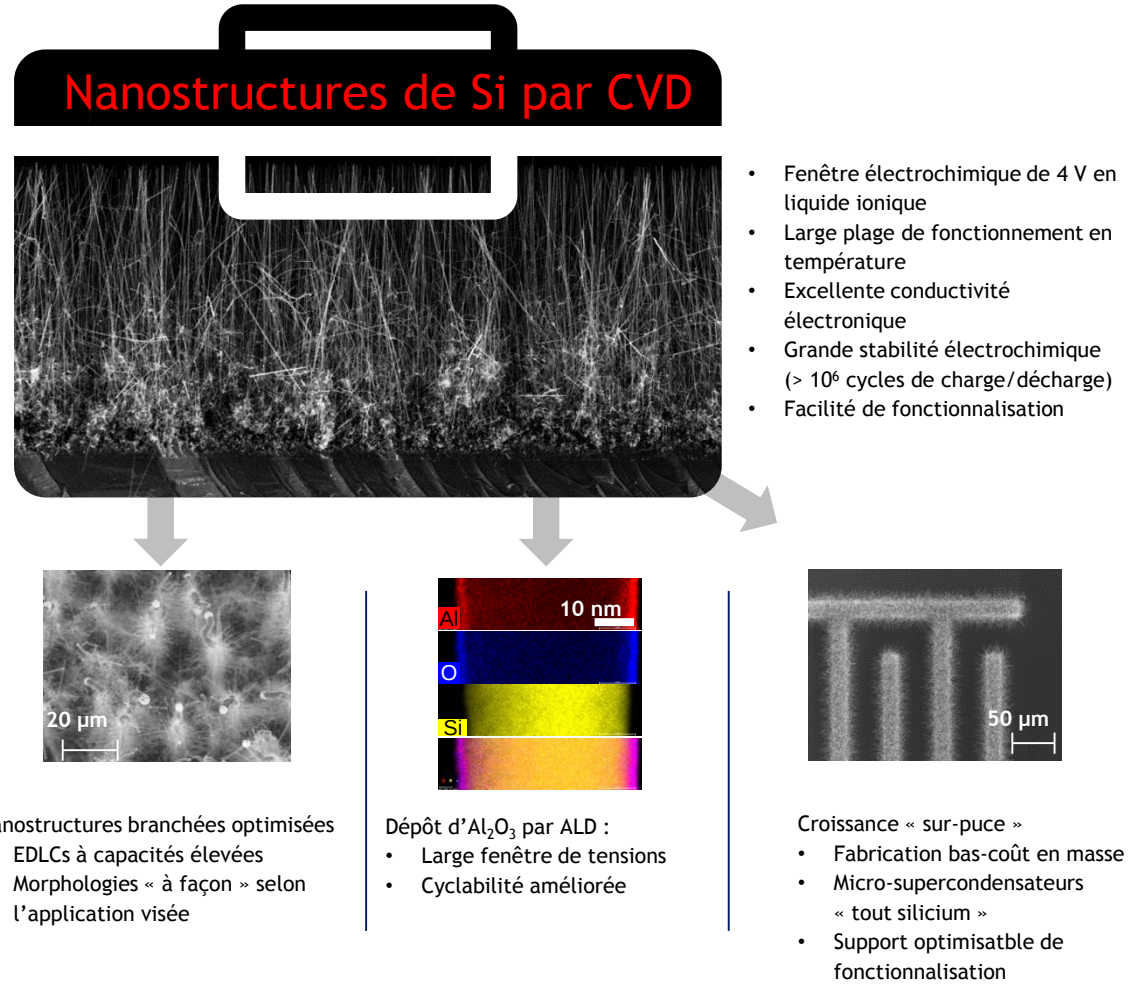


Figure 1 : illustration du concept de « plate-forme » appliqué aux nanostructures de silicium par synthèse montante.

Les perspectives d'utilisations de ces nanostructures « boîte à outil » sont ainsi extrêmement diverses. On peut ainsi envisager la croissance de nanostructures optimisées sur des électrodes interdigités, suivie d'un dépôt sélectif de matériau pseudo-capacitif et de double-couche électrochimique sur chacune des électrodes, ce qui permettrait d'obtenir des micro-supercondensateurs 3D asymétriques. Du fait de l'augmentation importante de la surface spécifique apportée par les nanostructures, celles-ci étant très conductrices, l'électrodépôt pulsé d'oxydes de métaux de transition ou de polymères conducteurs électroniques est facilement envisageable, avec une excellente conformité, permettant d'utiliser des couches minces de ces matériaux avec des masses de matériaux déposées importantes par unité de surface du dispositif. Ces dispositifs pourront ainsi facilement concurrencer les meilleurs résultats des micro-supercondensateurs actuels, lesquels utilisent en général un dépôt plan, sur une faible surface.

Concernant la fonctionnalisation des nanostructures, l'excellente stabilisation électrochimique, ainsi que la large amélioration de la fenêtre électrochimique démontre l'intérêt d'employer des techniques de dépôt par ALD. Des dépôts de matériaux possédant des constants diélectriques supérieurs tels HfO_2, ou encore apportant des propriétés de pseudocapacité (tels TiN ou VN) peuvent permettre d'espérer d'excellents résultats concernant la fonctionnalisation des nanostructures de silicium, et pourront être conduits en employant des nano-arbres « optimisés » dans cette optique. La fonctionnalisation par dépôt chimique ou l'électrodépôt de matériaux pseudo-capacitifs pourra aussi potentiellement accroitre la densité d'énergie de ces structures, tout en mettant à profit leur stabilité électrochimique et leur excellente conductivité électrique.

Enfin, les nano-fils et nano-arbres de silicium pourront être améliorés par l'ajout d'une porosité au sein de ces nanostructures, accroissant ainsi la surface développée, ce qui pourrait permettre aux nanostructures de silicium obtenues par synthèse montante de présenter des surfaces spécifiques supérieures, rendant ce matériau encore plus attractif pour des applications supercondensateurs.

Résumé

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie ayant été récemment mis au point et possédant des performances intermédiaires entre les condensateurs diélectriques et les batteries. Leurs intéressantes valeurs de densité d'énergie et de puissance, conjuguées à leur excellente durée de vie et à leur miniaturisation facilité rendent ces composants prometteurs pour des micro-dispositifs électroniques, tels des micro-capteurs autonomes ou des implants médicaux.
Le silicium nanostructuré par CVD a prouvé être un remarquable matériau d'électrode de supercondensateur, pour des applications miniaturisées, lors de récents travaux. L'excellent contrôle de la morphologie et des propriétés électroniques permis par la synthèse montante de nano-fils et nano-arbres de silicium, ainsi que la grande stabilité électrochimique et thermique de ce matériau font des nanostructures de silicium obtenues par synthèse montante une excellente plate-forme pour des micro-supercondensateurs.
La présente thèse s'attache à explorer plusieurs voies d'amélioration et d'utilisation des nano-fils et nano-arbres de silicium. Une étude systématique de l'optimisation des nanostructures a été conduite, permettant d'améliorer largement les performances précédemment établies. Ensuite, une fonctionnalisation par des couches minces d'alumines utilisant la technique d'ALD a permis d'accroitre largement la plage de tensions d'utilisation des supercondensateurs, et d'augmenter leur stabilité électrochimique. Enfin, la croissance « sur-puce », ainsi que l'étude de la stabilité en température des dispositifs ont été effectuées, laissant entrevoir d'importantes perspectives d'applications.

Mots-clés : ALD, CVD, électrochimie, électrolyte, fonctionnalisation, liquide ionique, nano-arbres, nano-fils, nanostructures, micro-supercondensateur, micro-fabrication, stockage d'énergie.

Abstract

Supercapacitors are electrochemical energy storage devices which have been recently developed, and possess intermediate performances between dielectric capacitors and batteries. These components exhibit interesting power and energy densities, combined with an exceptional cycle life and an easy miniaturization. Supercapacitors are thus envisioned as energy storage solutions for electronic micro-devices, such as autonomous micro-sensors or implantable medical devices.
In recent studies, CVD nanostructured silicon proved to be an excellent electrode material candidate for micro-supercapacitor applications. Bottom-up synthesis allows an exceptional control of the morphology and electrical properties of the obtained silicon nano-wires and nano-trees. Moreover, the nanostructured electrodes possess superior electrochemical and temperature stability. These arguments lead to consider silicon as an excellent platform for micro-supercapacitors applications.
This PhD thesis details various ways to improve and use silicon nano-wires and nano-trees. The nanostructures have been subjected to a systematic optimization study, yielding a significant increase of the electrochemical performances of the electrodes, compared to previously published studies. In addition, surface functionalization using thin ALD alumina layers permitted a considerable increase of the supercapacitor voltage window and an improved electrochemical stability. Finally, "on-chip" nanostructure growth, and temperature stability studies of the device were conducted, opening a broad field of improvements and potential uses for these silicon nanostructures.
Keywords: ALD, CVD, electrochemistry, electrolyte, energy storage, functionalization, ionic liquid, nano-trees, nano-wires, nanostructures, micro-supercapacitor, micro-fabrication.