HAL
open science

Intégration de micro-supercondensateurs à hautes performances sur puce de silicium et substrats flexibles

Kevin Brousse

To cite this version:

Kevin Brousse. Intégration de micro-supercondensateurs à hautes performances sur puce de silicium et substrats flexibles. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30090 . tel-02094294

HAL Id: tel-02094294

https://theses.hal.science/tel-02094294

Submitted on 9 Apr 2019

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Kévin BROUSSE

Le vendredi 9 mars 2018

Titre :

Intégration de micro-supercondensateurs à hautes performances sur puce de silicium et substrats flexibles

---

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

CIRIMAT (UPS)

Directeur(s) de Thèse :

Patrice SIMON, professeur
Pierre-Louis TABERNA, chargé de recherche

Rapporteurs :

Daniel Bélanger, professeur
Encarnación Raymundo-Piñero, directeur de recherche

Autre(s) membre(s) du jury :

Alain Pénicaud, directeur de recherche, Examinateur
Pierre Sutra, maître de conférence, Examinateur
Mathieu Bervas, docteur, Invité

Remerciements

Ces travaux sont le fruit de nombreuses discussions et collaborations. Je tiens donc à remercier tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce projet, aussi bien professionnellement qu'à l'extérieur des murs du laboratoire – même si c'est un exercice périlleux tant il est aisé d'oublier certains.

En premier lieu, je tiens à remercier Mr Philippe Tailhades, puis Mr Christophe Laurent pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.
Un simple merci n'est pas assez pour exprimer ma gratitude envers mes directeurs de thèse, le Professeur Patrice Simon et le plus-que-Docteur Pierre-Louis Taberna. Un bon joueur ne peut s'épanouir que dans une bonne équipe. Et quelle équipe ! J'ai eu la chance de pouvoir jouir de leur expérience, de leur savoir scientifique et de la passion qui les anime. Du fond du cœur, je les remercie pour m'avoir mis entre les mains un sujet intéressant et prometteur, pour m'avoir peu à peu fait confiance, pour m'avoir protégé ou au contraire exposé lorsqu'il le fallait, et pour m'avoir fait grandir (un peu). C'est un énorme plus de travailler avec des gens que l'on apprécie. Merci également pour leur indulgence.

J'adresse mes sentiments les plus sincères au Pr Daniel Bélanger et au Dr Encarnación Raymundo-Piñero qui ont accepté de rapporter mes travaux de thèse. Leurs commentaires et suggestions m'ont permis d'étoffer le manuscrit, et de passer un très bon moment lors de la soutenance. Dans cette optique, je suis également très reconnaissant envers le Dr Pierre Sutra pour avoir participé au jury, et le Dr Alain Pénicaud pour en avoir assuré la présidence. Merci aussi au Dr Mathieu Bervas de la Direction Générale de l'Armée.

Mes remerciements s'adressent également aux différentes équipes de recherche qui ont eu le malheur de croiser ma route au cours de ces trois années. Merci à Peihua Huang, Marie-Claire Barthélémy, Vincent Baylac, Benjamin Duployer et Geoffroy Chevallier du CIRIMAT pour leur expertise et leur aide, et merci à Barbara Daffos pour son soutien autant scientifique qu'humain. Que dire de Maryse, Nabila, Jessie, Murielle, Christiane et Sandrine, si ce n'est qu'elles sont indispensables ! Une pensée pour Patrick Rozier dont j'ai partagé le bureau pendant ces quelques années, et que j'apprécie beaucoup.

Je remercie le LPCNO et son directeur Bruno Chaudret : j'ai pris un malin plaisir à travailler avec Marc, Sébastien, Reasmey, Elie et la belle Angélique.

J'ai eu la chance de travailler avec Christophe Lethien de l'IEMN, qui est un puit de science et une personne formidable. Merci de m'avoir chaleureusement accueilli dans son équipe dans le Nord au mois de Janvier 2015, avec Etienne, Manon et Jérémy. Echange de bons procédés trois années plus tard avec Cassandra qui est venue à Toulouse avec toute sa gentillesse et sa bonne humeur.

Mes pensées se tournent aussi vers tous ceux qui ont égaillé ces trois années sur Toulouse. Ainsi, j'adresse toute ma gratitude à mes compagnons d'infortune pour ces repas endiablés et ces soirées reposantes. Ou serait-ce l'inverse. Merci à la gente féminine du CIRIMAT, Dash Dash, Fanny, Véronique, Elsa, Xue, Laura, pour leur affection. Désolé pour mes critiques vestimentaires, mais c'est pour votre bien. Merci aussi à Clarisse, Céline et Anaïs, pour avoir fait des conférences et rassemblement RS2E de très bons souvenirs. Je remercie les membres du groupe stockage électrochimique, pour leur sympathie et leurs enseignements géopolitiques. Mention spéciale pour mon collègue et ami Léo, dont l'humour et la bonne humeur sont sans failles. Promis, je te sortirai de mon cerveau. Merci à ce briscard de Julien pour les soirées foot, ses crochets extérieurs du droit suivi du classique plongeon qui nous ont rapporté nombre de coups francs, et plus sérieusement pour son amitié qui m'est précieuse. Un jour on leur dira tout.
Beaucoup de respect pour ceux qui ont tenté de rivaliser avec l'Expert Ligue 1 sur MPG, et qui ont illuminé mes lundis matins.
Dans la foulée, je remercie sincèrement mes amis toulousains, Cédric, Benoit, Alexandre, et mes amis nantais de longue date, Mathieu, Pauline, Aurel, Julie, Maxime et Marine. Merci à Flo pour son amitié et son soutien sans équivalents. Qu'il est difficile d'aller au Stadium quand notre cœur bat jaune et vert. Je n'oublie pas les gens qui bien au-delàs des murs du laboratoire m'ont épaulé et aidé à continuer d'avancer depuis que le silence m'a quitté. Je ne désespère pas qu'un jour cette période ne soit plus qu'un bon souvenir.

Enfin, je suis très reconnaissant envers ma chère et tendre, et envers mes familles nantaise, normande, méditerranéenne, lorraine…enfin bref ma famille quoi. Vous avez fait de ma soutenance un jour inoubliable. Merci à mes frères et sœurs Yaël, Titouan et Mina, pour la force qu'ils m'apportent au quotidien.

Un grand Merci.

« Chaque grande et profonde difficulté porte en elle-même sa propre solution. Elle nous oblige à changer notre façon de penser afin de la trouver. »

Niels Bohr

Table des matières

Introduction Générale **1**

Chapitre I. **Etude bibliographique** **5**

I. BESOINS EN SYSTEMES DE STOCKAGE DE L'ENERGIE MINIATURISES 5

I.1. Contexte *5*

I.2. Systèmes de stockage électrochimique de l'énergie *7*

II. MICRO-SUPERCONDENSATEURS 13

II.1. Définitions et architectures *13*

II.2. Mécanismes de stockage des charges *15*

II.3. Matériaux d'électrode *19*

II.4. Electrolytes *22*

II.5. Procédés de fabrication des micro-supercondensateurs *25*

III. ETAT DE L'ART 27

III.1. Intégration de micro-supercondensateurs sur puce de silicium *27*

III.2. Micro-supercondensateurs flexibles *39*

IV. OBJECTIFS DE LA THESE 47

IV.1. Films minces de carbone nanoporeux pour le stockage de l'énergie sur galette de silicium *47*

IV.2. Méthode de fabrication simple pour la réalisation de micro-supercondensateurs flexibles *48*

Chapitre II. **Matériaux et techniques expérimentales** **51**

I. MATERIAUX D'ELECTRODE ET CARACTERISATIONS STRUCTURALES 51

I.1. Carbones dérivés de carbures *51*

I.2. Caractérisation des CDCs *53*

II. PROCEDES DE MICROFABRICATION 59

II.1. Pulvérisation cathodique magnétron à courant continu *59*

II.2. Photolithographie *61*

II.3. Procédé de gravure *62*

II.4. Ecriture laser *62*

III. METHODES DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE 64

III.1. Voltammétrie cyclique *65*

III.2. Charge/Décharge galvanostatique *66*

III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique *68*

Chapitre III. **Préparation de films minces de carbure de titane sur wafer de silicium par pulvérisation cathodique** **73**

I. INTRODUCTION 73
II. ETUDE DES PROPRIETES DES FILMS MINCES DE CARBURE DE TITANE PULVERISES SUR SILICIUM 74
III. CONCLUSIONS 89

Chapitre IV. **Intégration de films de carbone nanoporeux sur wafer de silicium 91**

I. INTRODUCTION 91
II. PREPARATION D'ELECTRODES DE CDC PERFORMANTES EN ELECTROLYTE AQUEUX 92
II.1. Chloration des films de TiC 92
II.2. Caractérisations structurales des films de TiC-CDC obtenus 93
II.3. Caractérisations électrochimiques des électrodes de TiC-CDC 96
II.4. Propriétés mécaniques des films de TiC-CDC 99
II.5. Influence de la température de chloration sur le comportement capacitif 101
II.6. Influence de la pression de dépôt du TiC sur le comportement capacitif des électrodes de TiC-CDC obtenues 103
II.7. Transfert des films de CDC préparés à 450°C sur substrat flexible 105
III. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES ELECTRODES DE TIC-CDC EN ELECTROLYTE ORGANIQUE 107
III.1. Augmentation de la fenêtre de potentiel en électrolyte organique 108
III.2. Influence du solvant utilisé 112
III.3. Influence de l'épaisseur des films de CDC 115
IV. EVOLUTION DES PROPRIETES STRUCTURALES, MECANIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES FILMS DE CDC AVEC LA TEMPERATURE DE CHLORATION 120
IV.1. Stockage capacitif dans des films de CDC préparés à différentes températures 120
IV.2. Influence de T°Cl sur les propriétés mécaniques des films de CDC 123
IV.3. Evolution de la structure carbonée en fonction de $T°_{Cl}$ 124
V. AUGMENTATION DE LA CAPACITE DES FILMS DE CDC PAR GREFFAGE DE MOLECULES ELECTROACTIVES 125
V.1. Greffage chimique d'anthraquinone-1-diazonium 127
V.2. Détermination du potentiel de réduction des cations d'AQ-1-diazonium sur les films de CDC 130
V.3. Greffage électrochimique des molécules d'AQ 132
V.4. Influence de la porosité des films de CDC 133
V.5. Rôle du potentiel de greffage utilisé lors de la chronoampérométrie pulsée 134
V.6. Nature du greffage de l'AQ 135
VI. CONCLUSIONS 138

Chapitre V. **Micro-supercondensateurs de CDC à hautes performances intégrés sur wafer 141**

I. INTRODUCTION 141
II. PREPARATION DES MICRO-SUPERCONDENSATEURS DE CDC 142
II.1. Gravure des films de TiC 142
II.2. Chloration de motifs interdigités de TiC 148
III. CARACTERISATIONS DES MICRO-SUPERCONDENSATEURS DE CDC 151

III.1. Comportement électrochimique d'un micro-supercondensateur tout solide *151*

III.2. Amélioration de la collection du courant *154*

III.3. Performances des micro-supercondensateurs de TiC-CDC *155*

IV. CONCLUSIONS 159

Chapitre VI. **Micro-supercondensateurs flexibles réalisés par écriture laser** **161**

I. INTRODUCTION 161

II. ECRITURE LASER D'UN PRECURSEUR MOLECULAIRE DE RUTHENIUM METALLIQUE 162

II.1. Choix du substrat flexible *162*

II.2. Utilisation d'un précurseur moléculaire de ruthénium *162*

II.3. Nature du dépôt obtenu par décomposition laser de Ru(COD)(COT) *165*

II.4. Caractérisations électrochimiques des électrodes flexibles de RuO_2 ..... *169*

II.5. Augmentation des valeurs de capacités surfaciques des électrodes flexibles de Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2 ..... *173*

III. DEPOT PAR ECRITURE LASER DIRECT D'OXYDE DE RUTHENIUM COMMERCIAL SUR SUBSTRAT FLEXIBLE 175

III.1. Préparation d'électrodes de Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2 ..... *175*

III.2. Augmentation de la quantité de RuO_2 déposée par ELD *181*

III.3. Mise au point et caractérisations de micro-supercondensateurs interdigités de RuO_2 sans collecteur de courant Ti/Au *183*

III.4. Ecriture laser directe d'oxyde de nickel *193*

IV. CONCLUSIONS 195

Conclusions générales **199**

Perspectives **203**

Liste des Figures **205**

Liste des Tableaux **213**

Références **215**

Introduction Générale

L'avènement des technologies Bluetooth®, des réseaux sociaux et smartphones a chamboulé les mœurs de notre société. Les objets sont dorénavant connectés et contrôlables à distance par des applications afin de répondre à différents besoins en télémétrie, *tracking* ou encore en logistique apportant de l'intelligence dans nos environnements de vie ou de travail. Cette révolution permet à la fois l'intégration de dispositifs médicaux dans les foyers pour démocratiser l'assistance à domicile, le développement d'étiquettes intelligentes (tags RFID), mais aussi la démultiplication des fonctions d'objets plus ludiques. Ainsi, nos téléphones sont devenus nos meilleurs alliés, avec lesquels agenda, actualités, GPS, jeux, appareil photo et torches électriques se retrouvent à portée de doigts.

Ces applications ne peuvent cependant accomplir leurs tâches sans sources d'alimentation en énergie fiables et performantes. Bien que les énergies renouvelables soient une alternative intéressante, elles restent trop intermittentes et encombrantes. Ainsi, les dispositifs de stockage de l'énergie électrochimique, que sont les accumulateurs (batteries) et les supercondensateurs, ont conquis le marché de l'électronique. Ces technologies nourrissent de fortes attentes tant en termes d'énergie que de puissance, et doivent être capables d'emmagasiner et restituer un maximum de courant dans un volume toujours plus petit. En outre, leur intégration sur puces ou supports flexibles devient une nécessité.

Alors que les réseaux de capteurs communicants fonctionnent essentiellement en puissance, les micro-batteries réalisées jusqu'à présent souffrent de la nature faradique des mécanismes de stockage mis en jeu qui, inexorablement, rallongent leur temps de réponse, limitent le nombre de charges et décharges réalisables et restreignent leur utilisation à des températures comprises entre 0 et 45°C. De ce fait, la préparation de micro-supercondensateurs, forts de leurs aptitudes en puissance et de leur cyclabilité supérieures, permettrait de pallier à ces limitations.

L'objectif de cette thèse est donc de préparer des micro-supercondensateurs performants sur galette de silicium et sur substrats flexibles. Pour cela, deux axes de recherche ont été privilégiés :

1) l'intégration sur galette de silicium de carbone dérivé de carbure (CDC) – carbone exclusivement microporeux dans lequel le stockage électrostatique des ions engendre des valeurs de capacité plus élevées – par pulvérisation cathodique magnétron à courant continu de carbure de titane (TiC) et chloration.

2) la préparation de micro-supercondensateurs flexibles à base d'oxyde de ruthénium (RuO_2) par écriture laser directe sur polyimide.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de six chapitres : ***le premier chapitre*** définit le contexte de l'étude, en présentant la géométrie et les mécanismes de stockage des micro-supercondensateurs ; un état de l'art des travaux concernant l'intégration de micro-supercondensateurs sur substrats rigides et flexibles est dressé.

Le deuxième chapitre explicite les principales techniques de microfabrication et de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre décrit la déposition du précurseur de TiC sur galette de silicium sous forme de films minces par pulvérisation cathodique magnétron à courant continu ; l'influence de la pression de dépôt et de la température du substrat sur la morphologie et les propriétés des films a été étudiée.

Le quatrième chapitre concerne la préparation des électrodes de TiC-CDC par chloration des films de TiC. Le comportement électrochimique et les propriétés structurales et mécaniques des électrodes ont été étudiés. Des films de CDC ont également pu être transposés sur substrat polymère.

Le cinquième chapitre porte sur la réalisation de micro-supercondensateurs de TiC-CDC par chloration de motifs interdigités de TiC obtenus par gravure. Une quarantaine de micro-dispositifs ont été intégrés sur galette de silicium. Des électrolytes liquides et gélifiés ont été utilisés, et les performances des micro-supercondensateurs obtenues concurrencent celles rapportées dans l'état de l'art.

Le sixième chapitre conclut ces travaux avec la réalisation de micro-supercondensateurs flexibles à base de RuO_2 par écriture laser directe. Un précurseur moléculaire de ruthénium métallique a d'abord été utilisé pour réaliser des films minces de RuO_2 adhérents sur polyimide. L'écriture laser d'une poudre de RuO_2 commerciale a ensuite permis d'obtenir des capacités surfaciques plus importantes, et ouvre la voie vers la préparation de micro-dispositifs sur une feuille de Kapton^{TM} sans collecteur de courant à grande échelle.

Une conclusion générale rappelle les principaux résultats obtenus dans cette thèse, et présente les perspectives envisageables à la lumière de ces travaux.

Chapitre I. Etude bibliographique

I. Besoins en systèmes de stockage de l'énergie miniaturisés

I.1. Contexte

La révolution du sans fil, avec laquelle émerge le concept « d'internet des objets », ainsi que la tendance vers les applications nomades et multifonctionnelles que sont les smartphones et autres tablettes tactiles, requièrent de stocker le maximum d'énergie en un minimum de volume. De ce fait, la fabrication de dispositifs de stockage miniaturisés pour la récupération ou la restitution d'énergie démontrant des aptitudes en puissance demeure un véritable challenge (*1*,*2*). Le développement des premiers réseaux de capteurs sans fils (wireless sensor networks, WSN) remonte aux années 1980 et a depuis montré son intérêt pour la communication, la gestion de l'environnement, la santé, l'agriculture ou encore la filière militaire (*2*). Le rêve serait à termes de pouvoir gérer et répondre automatiquement aux catastrophes naturelles telles que les avalanches, feux de forêt et cyclones, ainsi qu'aux variations de santé et à l'agencement du trafic automobile qui concerneront les 10 milliards d'individus qui habiteront la Terre d'ici 2050 (*3*).

Ces réseaux de capteurs sont des systèmes de faible puissance (centaines de milliwatts) équipés de capteurs, processeurs, mémoires, sources d'alimentation, radios et actionneurs (*4*). On citera ainsi l'exemple des lecteurs d'étiquettes intelligentes, dites « tags RFID » (Radio frequency ID), qui sont utilisées comme un support d'identification électronique (elles transportent un numéro de série ou une série de données et sont reliées à une antenne) et qui n'ont pas besoin d'être vues pour être lues (*5*).

Les dernières avancées concernant la mise en réseau de capteurs offrent de nouvelles opportunités pour les systèmes de gestion de la santé. Ainsi, les dispositifs médicaux existants sont peu à peu intégrés aux habitations pour encourager l'assistance à domicile, permettant de soulager les patients atteints de dégénérescences cognitives en proposant des rappels de prises de médicaments ou la localisation d'objets (*6*). Les WSNs médicaux sont également voués à superviser les apnées du sommeil, en enregistrant chaque nuit l'oxygénation du sang, la respiration ou encore le rythme cardiaque à l'aide de capteurs intégrés sur le corps qui peuvent alerter en cas d'insuffisances. Le dépistage précoce de maladies cardiaques sera également favorisé par le port de capteurs détectant des changements de rythme cardiaque anormaux qui

passent souvent inaperçus au cours de la journée (*6*). Plus intéressant encore, le développement de tels environnements connectés ouvrirait la voie vers une nouvelle génération d'essais cliniques, en collectant et rapportant les changements physiologiques et psychiques d'un grand nombre simultané de patients, et ainsi permettre une augmentation conséquente du nombre d'essais.

Cependant, la démocratisation des WSNs et autres microsystèmes électromécaniques (microelectromechanical systemes, MEMS) dépend essentiellement de l'émergence de micro-sources d'énergie performantes et fiables. En effet, les WSNs existants sont déployés aussi bien à l'extérieur que dans des réseaux souterrains (caves, mines) ou même sous-marins (véhicules d'exploration sous-marines). On imagine aisément que ces derniers peuvent être soumis à des problématiques d'atténuation de signal mais aussi d'autonomie. Pour le moment, l'énergie est fournie par des micro-accumulateurs. Les MEMS sont la plupart du temps équipés de microcontrôleurs qui organisent les phases d'enregistrement, d'émission, de réception des informations ou de repos, pour réduire la consommation de puissance de près de 65% (*6*). Néanmoins, après optimisation, la miniaturisation de ces micro-dispositifs se heurte actuellement à la difficulté de concilier autonomie et volume d'unité de stockage d'énergie réduit.

En ce qui concerne la consommation de tels micro-dispositifs, ils fonctionnent essentiellement en puissance, notamment lors de la transmission des données enregistrées. En effet, les micro-systèmes impliqués dans la gestion de l'environnement effectuent une mesure par minute, la surveillance du taux de glucose ou de la pression sanguine chez l'homme s'effectue à raison d'une mesure par heure, agissant ainsi par succession d'impulsions de courant et de phases de repos. La Figure I-1 donne un aperçu des exigences en puissance d'applications existantes. A titre d'exemple, des modules communiquant Bluetooth TI CC2560 de Texas Intruments, ou BCM4329 de Broadcom ont une consommation de l'ordre du milliwatt, tout comme les pacemakers modernes (*7*). La puissance rapportée pour des tags RFID varie quant à elle de 10 µW à 100 mW (*8*).

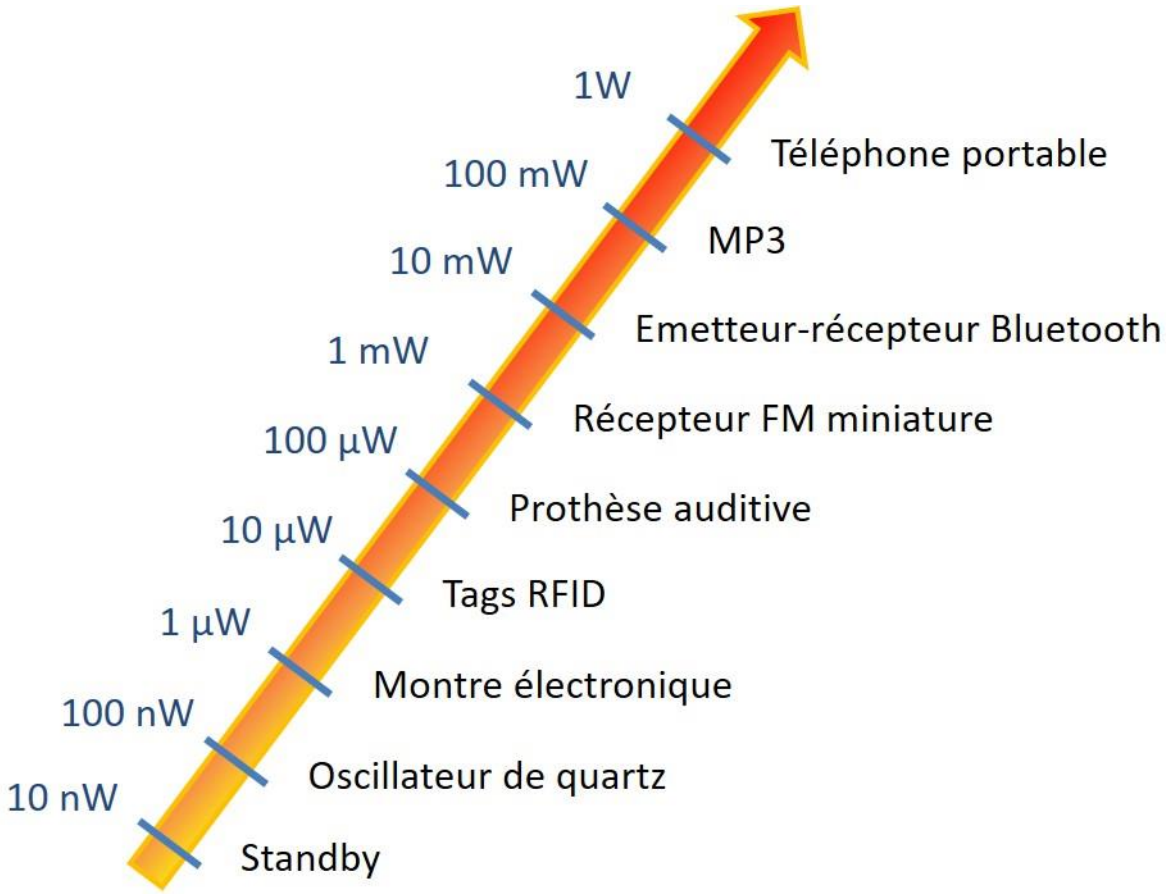

Figure I-1. Ordre de grandeur des exigences en puissance de micro-systèmes existants (*9*).

Plusieurs pistes sont explorées afin d'optimiser l'approvisionnement en énergie des MEMS, comme par exemple l'utilisation de l'énergie environnante telle que celle provenant de la lumière du soleil, du vent, des courants d'eau, des vibrations ou encore de la récupération de chaleur. Cependant, ce type de stratégie nécessite la mise au point de systèmes permettant de stocker l'énergie et ainsi de pallier leur intermittence (*2*) ; un dispositif de stockage électrochimique de l'énergie apparaît alors comme une solution parfaitement appropriée.

I.2. Systèmes de stockage électrochimique de l'énergie

Depuis 1800 et l'invention de la pile voltaïque – consistant en un empilement successif de disques de cuivre et de zinc séparés par des disques de tissu imprégné d'eau salée –, les technologies utilisées pour le stockage électrochimique de l'énergie ont continuellement évolué au fil des siècles. L'un des principaux inconvénients du premier générateur électrochimique inventé par Volta est sa non réversibilité – une pile ne peut être rechargée. Il faudra attendre 1859 pour voir apparaître l'invention de l'accumulateur au plomb par Gaston Planté – contrairement aux piles les accumulateurs sont réversibles et peuvent donc être rechargés. On

trouvera souvent, par abus de langage ou par anglicisme, le terme de batterie à la place d'accumulateur, ce terme désignant normalement l'association de plusieurs accumulateurs.
Les générateurs électrochimiques réversibles sont divisés en deux grandes familles : les accumulateurs et les supercondensateurs. Les premiers offrent de plus grandes densités d'énergie que les seconds au détriment de plus faibles densités de puissance.

- ***Les accumulateurs électrochimiques***

Les accumulateurs électrochimiques permettent de convertir l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique, ceci de façon réversible. De nombreux couples électrochimiques ont été associés (nickel-cadmium, nickel-métal hydrure, ou encore métal-air), mais les accumulateurs au lithium, de par leur forte densité d'énergie (≥200Wh/kg), s'imposent assez naturellement lorsque la mobilité/portabilité est une contrainte.

Les accumulateurs au lithium, et plus particulièrement les accumulateurs lithium-ion ont été commercialisés pour la première fois par Sony Energitech en 1991. Brièvement, leur principe de fonctionnement s'appuie sur l'échange réversible de l'ion lithium entre un matériau à base de métal de transition lithié (électrode positive) et une électrode négative en graphite. Les caractéristiques principales de ces systèmes sont leur forte densité d'énergie, leur faible autodécharge et une tension de fonctionnement unitaire de cellule de 3,7 V. Avec la découverte du LIPON ($Li_{2.94}PO_{2.37}N_{0.75}$), premier électrolyte solide présentant une conductivité électronique satisfaisante et une stabilité permettant d'être mis en forme par pulvérisation cathodique, la société Bellcore a proposé en 1994 un micro-accumulateur (ou micro-batterie, terme le plus souvent employé dans ce domaine) au lithium (*10*). L'électrode positive était alors composée de $LiMn_2O_4$ (de type spinelle) couplée à une électrode négative de lithium métallique, offrant une tension de cellule moyenne de 4,1 V. Le LIPON était quant à lui déposé par évaporation de Li_3PO_4 sous atmosphère de N_2. Les micro-accumulateurs de $LiMn_2O_4$ délivraient 45 $\mu Ah.cm^{-2}$ avec un film de 1 µm pendant plus de 150 cycles.

Bien que des micro-accumulateurs soient déjà disponibles sur le marché, les processus électrochimiques mis en jeu lors de la charge et de la décharge limiteront toujours leur utilisation en puissance (densités de courant élevées sur des temps courts) ainsi que leur cyclabilité – capacité d'un générateur électrochimique à se charger et se décharger un grand nombre de fois. On soulignera également leur maintenance coûteuse et leurs défaillances de sécurité – les accumulateurs peuvent être sujet à un emballement thermique conduisant à l'incendie voire l'explosion. Assez récemment, en 2016, la compagnie Samsung a dû retirer du marché le smartphone Galaxy Note 7 suite à plusieurs cas d'incendies et d'explosions.

- ***Les supercondensateurs***

Les condensateurs à double couche électrochimique ou supercondensateurs (le terme anglais étant Electrochemical Double Layer Capacitors, ou EDLCs) utilisant des électrodes à base de charbon actif sont les plus répandus dans le commerce (*11*). Dans ces systèmes, l'énergie est stockée électrostatiquement tout comme dans les condensateurs classiques, à la différence que les charges présentes à la surface de l'électrode sont compensées par les ions d'un électrolyte – et non par un diélectrique. Ainsi, les électrodes ne consistent plus en une simple armature métallique, mais en un matériau actif de très grande surface développée (typiquement du carbone poreux de plus de 1000 $m^2.g^{-1}$) déposé sur une feuille de métal jouant le rôle de collecteur de courant.

La capacité d'un supercondensateur est définie selon l'équation I-1 (de la même façon que pour les condensateurs diélectriques) :

$$C_{SC} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \cdot S \qquad \textit{I-1}$$

avec C_{SC} la capacité en Farad (F), S la surface effective de l'interface électrode/électrolyte (m^2), ε_0 la permittivité du vide ($1/36\pi\ 10^{-9}$ $F.m^{-1}$), ε_r la permittivité relative de l'électrolyte (sans dimensions) et d la distance (m) entre les surfaces chargées. En première approximation, cette dernière grandeur étant, selon le modèle de Stern de la double couche électrochimique, la distance de Debye. Ici, la surface effective ainsi que la faible distance qui sépare les espèces de charges opposées (< 1 nm) engendrent des valeurs de capacité bien supérieures pour les supercondensateurs comparé aux condensateurs diélectriques.

Deux grandeurs fondamentales définissent les performances d'un supercondensateur. L'énergie E, exprimée en Joules par unité de masse, dépend de la charge du condensateur Q(C), et de la tension de cellule U(V), si bien qu'elle est tout simplement proportionnelle à la capacité C du système (F) selon l'équation I-2:

$$E = \frac{1}{2} \cdot CV^2 \qquad \textit{I-2}$$

La puissance P (W) traduit la faculté à délivrer cette quantité d'énergie en un temps Δt (s) :

$$P = \frac{E}{\Delta t} \qquad \textit{I-3}$$

On comprend alors que la puissance d'un supercondensateur est liée à de nombreux paramètres, et notamment à la résistance interne du dispositif, somme des résistances des matériaux et des interfaces qui le composent. Ces résistances sont généralement rassemblées en une grandeur

mesurable dite « résistance équivalente en série (R_S) » (Ω) (equivalent serie resistance, ESR), qui induit une diminution brusque du potentiel de cellule sans qu'aucune charge ne soit délivrée (on parle souvent de chute ohmique ou de « IR drop » en anglais). Ainsi, la puissance maximale P_{max} d'un supercondensateur peut s'exprimer selon l'équation I-4:

$$P_{max} = \frac{U^2}{4ESR} \qquad \textit{I-4}$$

On notera cependant que cette valeur reste théorique.

Les densités d'énergies maximales délivrées sont donc plus importantes que pour des condensateurs diélectriques (jusqu'à 8 $Wh.kg^{-1}$), tout en conservant une puissance maximale élevée (≈ 20 $kW.kg^{-1}$). La cyclabilité des supercondensateurs est également très avantageuse par rapport à celle des accumulateurs (1 000 000 de cycles de charges/décharges contre quelques milliers pour les accumulateurs), du fait de la nature électrostatique du stockage de la charge. Autre propriété essentielle : la température de fonctionnement des supercondensateurs peut varier de -40 à +70°C, alors que les cinétiques de réactions redox plus lentes contraignent les accumulateurs à fonctionner entre 0 et 45°C (*12*).

Ces deux systèmes de stockage de l'énergie sont résumés de façon schématique en Figure I-2.

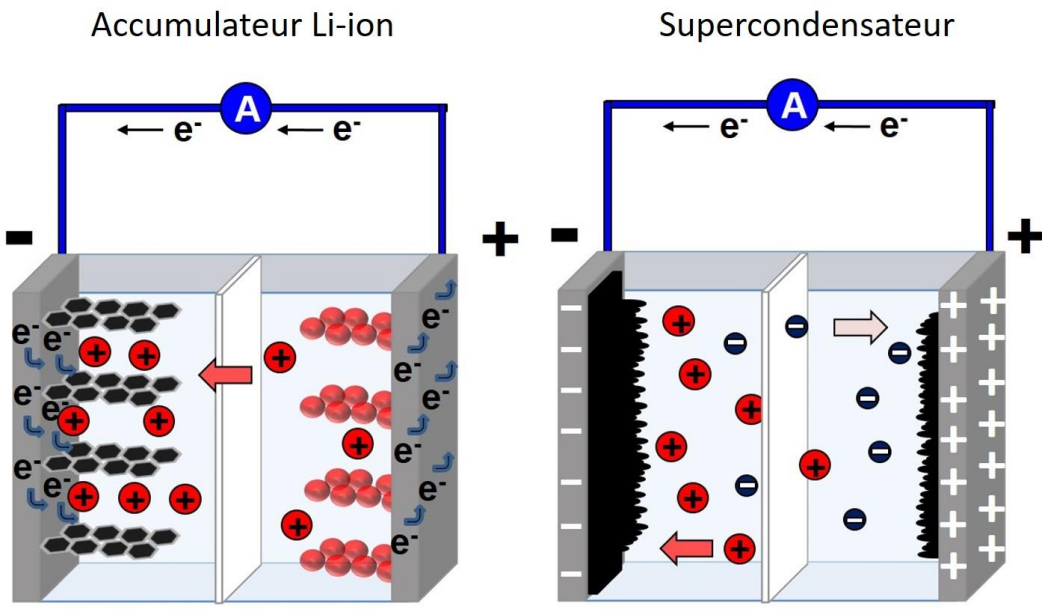

Figure I-2. Accumulateur lithium-ion et supercondensateur représentés en cours de charge.

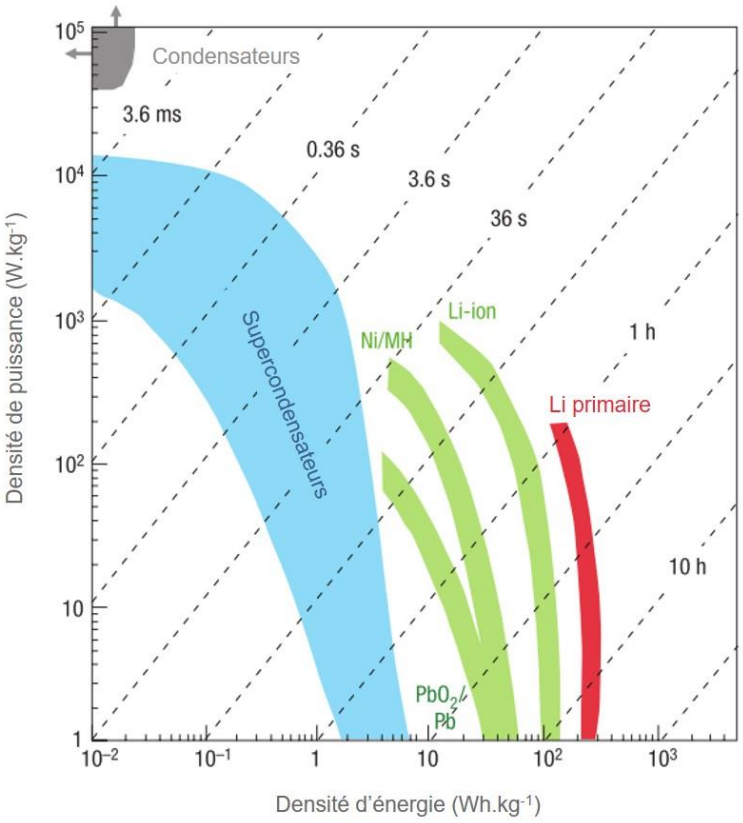

Figure I-3. Diagramme de Ragone rapportant les technologies majeures dédiées au stockage électrochimique de l'énergie en fonction des densités d'énergie et de puissance gravimétriques délivrées (*13*).

Ainsi, on peut classer ces deux grands systèmes de stockage de l'énergie sur un diagramme de Ragone présenté en Figure I-3 (*13*), qui répertorie les densités d'énergie et de puissance associées aux technologies de stockage majeures rapportées jusqu'alors. A titre de comparaison, les condensateurs diélectriques ont été ajoutés sur ce diagramme et constituent la limite haute en termes de puissance massique. A l'autre extrémité, on retrouve les accumulateurs offrant les plus fortes énergies massiques. Les supercondensateurs occupent quant à eux la partie intermédiaire du diagramme. Le temps de réponse, défini par le rapport entre énergie et puissance, est également représenté sur ce diagramme de Ragone. Les supercondensateurs possèdent ainsi une constante de temps oscillant entre la milliseconde et la seconde, tandis que celle des accumulateurs est de l'ordre de la minute à l'heure.

En ce qui concerne leur miniaturisation, il existe très peu de micro-dispositifs commerciaux. On pourra citer le groupe Seiko Instruments (Japon) qui propose des supercondensateurs de taille inférieure à 10 mm^2, compatibles avec les procédés dits de « solder

reflow » (refusion) par lesquels les composants électroniques sont chauffés à 250 °C pour être fixés sur une grille de connexion en vue d'un assemblage collectif sur carte (*14*).

- ***Applications***

Chaque jour, les titres de transport en commun, les badges d'accès, les passeports biométriques ou encore le télépéage fonctionnent selon le principe de la radio-identification. Les marqueurs RFID dits "actifs" sont des marqueurs alimentés par une batterie, permettant à la puce électronique d'enregistrer des données et de diffuser un signal électromagnétique à destination d'un lecteur sur des distances supérieures à 10 mètres (*15*). Grâce à l'utilisation de micro-batteries performantes, une nouvelle génération de marqueurs RFID actifs est développée. Ces derniers profitent d'une part d'une meilleure autonomie énergétique, et d'autre part de l'intégration de micro-capteurs qui enregistrent des fluctuations de pression, température, humidité, ainsi que de nombreux autres paramètres. Néanmoins, l'autonomie de ces marqueurs RFID actifs reste limitée par la durée de vie de la micro-batterie.

Un autre exemple d'application des micro-sources d'énergie concerne le domaine de l'aéronautique, où le déploiement de capteurs est limité par un câblage défavorable en termes de poids et de consommation (*15*). Le déploiement de réseaux de capteurs sans fil de faible consommation, et localisables dans des environnements hostiles, permettra de s'affranchir de la maintenance tout en assurant la collecte des données relatives à l'historique des pièces d'avion. Cependant, le système embarqué est soumis à des températures variant de −50 à +80°C, domaine de température dans lequel les micro-batteries ne peuvent plus assurer correctement leur fonction de stockage et de restitution de l'énergie. De plus, la durée de vie du dispositif doit égaler celle de l'avion (soit 40 ans) (*15*). Ainsi, les micro-supercondensateurs semblent être la solution à ces problématiques de température de fonctionnement et de durée de vie. Ils sont également préconisés pour l'alimentation de secours des horloges temps réel, ou encore les flashs LED des équipements portables (comme les smartphones ou les appareils photo). Ce sont ces dispositifs qui nous intéresseront dans ces travaux de thèse. Leur fonctionnement et leur architecture sont décrits dans la section suivante.

II. Micro-supercondensateurs

II.1. Définitions et architectures

Bien qu'il n'y ait pas de définition arrêtée sur le terme, l'appellation micro-supercondensateur désigne un supercondensateur miniaturisé qui a pour but d'alimenter un micro-système. Comme un supercondensateur macroscopique, il est constitué de deux électrodes en contact avec un électrolyte contenant les ions qui participent au stockage. Les microélectrodes sont isolées électriquement l'une de l'autre pour éviter tout court-circuit dans la cellule, par des espacements (ou gaps en anglais) et non plus par un séparateur poreux imbibé d'électrolyte, difficilement intégrables sous forme de film mince. Le terme électrode désigne la matière active qui permet de stocker la charge, déposée sur un collecteur de courant métallique qui assure la mobilité des électrons au sein de l'électrode tout en résistant à la corrosion au contact de l'électrolyte. La matière active est préparée sous forme de film mince par des procédés de fabrication classiques de l'industrie des semiconducteurs, ou par dispersion dans un solvant (éthanol ou n-méthyle-2-pyrrolidone, NMP) avec un liant polymère (polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou polyfluorure de vinylidène (PVDF)).

L'électrolyte peut être un matériau solide inorganique vitreux, dans lequel les charges se déplacent de lacunes en lacunes, ou un liquide constitué d'un solvant contenant les ions qui participent au stockage de la charge et au transport du courant entre l'électrode positive et négative. C'est également lui qui détermine en grande partie la tension de fonctionnement du micro-supercondensateur – au-delà d'une certaine valeur celui-ci subit une oxydation et/ou une réduction à l'électrode positive et négative, respectivement. Les électrolytes utilisés seront explicités dans la partie suivante.

Un micro-supercondensateur est défini par son aire projetée, ce qui revient à considérer la surface comprenant les microélectrodes, dont la configuration sera discutée ci-après, mais également les éventuels espaces ou matériaux qui séparent ces électrodes. La taille de ces dispositifs, à l'image des micro-accumulateurs, varie généralement du millimètre au centimètre carré, pour une épaisseur totale comprise entre 100 et 600 µm en fonction du substrat, avec des épaisseurs d'électrodes de plusieurs centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres (*16*). Cette définition peut être étendue à des dispositifs moins conventionnels que sont les supercondensateurs flexibles intégrés sur substrats plastiques, tissus ou même papiers, qui visent à assurer le fonctionnement de microsystèmes portatifs, à l'image des vêtements intelligents.

Alors que les caractéristiques et performances des supercondensateurs macroscopiques sont rapportées à leur masse, il est peu judicieux de normaliser des grandeurs telles que la capacité, la densité d'énergie ou la densité de puissance à la masse de matériau actif (*17*), car la masse de matière active est négligeable par rapport à celle du support sur lequel le dispositif est intégré. Des propriétés rapportées au volume sont plus pertinentes pour définir et comparer des micro-dispositifs. Néanmoins, le facteur limitant l'usage de micro-supercondensateurs pour les micro-systèmes étant généralement l'espace qu'ils occupent sur un circuit imprimé, la capacité et les densités d'énergie et de puissance sont souvent normalisées à l'aire projetée de dispositif.

Même si les propriétés intrinsèques des matériaux d'électrode sont essentielles, il n'est pas possible de dissocier le couple matériaux-architecture des performances du micro-dispositif. On retiendra deux architectures principales pour les micro-supercondensateurs : la configuration planaire empilée et la configuration planaire interdigitée

- ***Electrodes en configuration planaire empilée***

A l'image des supercondensateurs conventionnels assemblés en structure sandwich avec deux électrodes isolées par un séparateur, une première génération de micro-dispositifs consiste en l'empilement des divers composants (collecteur de courant, matériau actif, électrolyte). Dans ce cas, les électrodes et l'électrolyte sont successivement déposés sous la forme de films minces (moins de 10 µm d'épaisseur) comme présenté sur la Figure I-4A. Les micro-batteries étaient les premiers systèmes de stockage à présenter cette configuration (*9*). En 2001, Yoon *et al*. ont rapporté la fabrication d'un micro-supercondensateur par empilement successifs de $Pt/RuO_2/Li_{2.94}PO_{2.37}N_{0.75}$ (LIPON) (*18*). Notons qu'ici l'électrolyte remplit une double fonction : conducteur ionique et isolant électronique assurant la séparation physique des électrodes ; il doit également être mécaniquement résistant. Ainsi, l'utilisation d'électrolytes solides (matériaux inorganiques vitreux lithiés dans le cas des micro-batteries) offre une sécurité d'utilisation en éliminant le risque de fuites d'électrolyte et limitant grandement l'autodécharge.

Cet empilement des matériaux permet également une facilité de mise en œuvre et un coût de fabrication moindre. Cependant, cette configuration ne permet pas l'usage d'électrolytes liquides ou gélifiés et engendre une résistance interne de cellule importante du fait de la conductivité ionique du LIPON inférieure à 5 $\mu S.cm^{-1}$ (*19*).

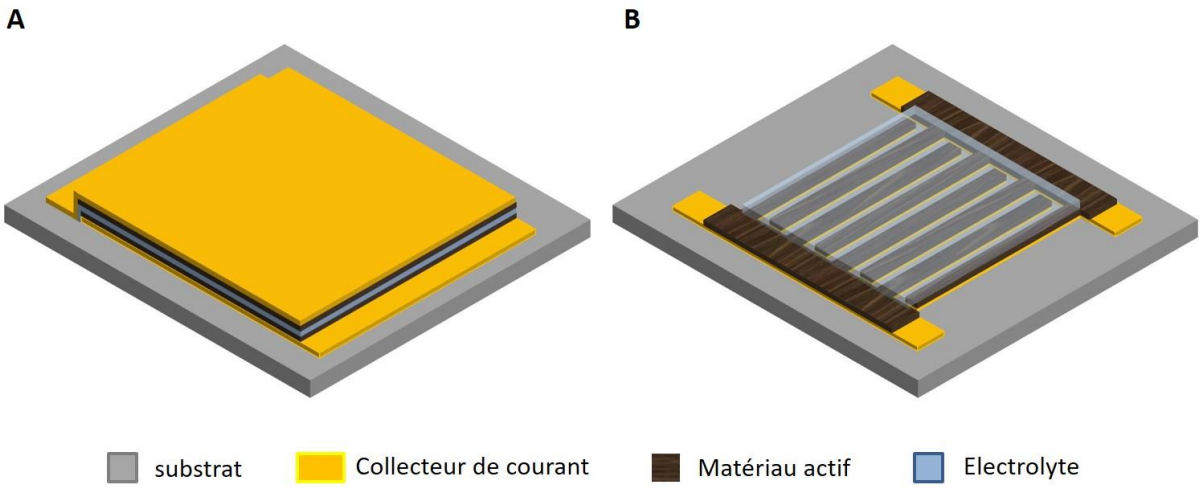

Figure I-4. Représentations schématiques de micro-supercondensateurs en configuration planaire (A) empilée et (B) interdigitée.

- ***Electrodes en configuration planaire interdigitée***

Une seconde configuration s'est détachée au fil des années, avec deux électrodes non plus empilées mais placées face à face sur le substrat et séparées physiquement par un inter-espace (ou gap en anglais), comme l'ont réalisé Arnold *et al.* avec des électrodes de $RuO_2.xH_2O$, déposées par transfert assisté par laser sur un substrat borosilicaté (*20*). Cependant, la distribution du potentiel et la diffusion des ions ne sont pas optimum au sein d'un tel arrangement, et une partie des électrodes ne participe pas au stockage des charges. Ainsi, la géométrie des électrodes a été retravaillée pour finalement retenir une architecture sous forme de peignes interdigités contenant des branches ou doigts, comme illustré en Figure I-4B. Chaque doigt se retrouve alors en vis-à-vis avec deux doigts de la contre électrode et immergé dans l'électrolyte, ce qui augmente la surface effective électrode/électrolyte et mène ainsi à une diminution de la résistance ionique. Cet agencement est particulièrement favorable aux électrodes en feuillets (graphène, oxydes lamellaires) pour lesquelles l'accessibilité des ions est décuplée (*1*,*21*). L'espace entre chaque doigt définit la résolution du motif (de 500 µm à 5 µm), et apparaît comme un facteur déterminant pour les performances du micro-supercondensateur (*22–24*).

II.2. Mécanismes de stockage des charges

En s'inspirant des techniques utilisées pour la conception de micro-accumulateurs, les matériaux d'électrode des supercondensateurs peuvent être miniaturisés et intégrés sous forme de films minces sur puce. Ces matériaux peuvent être classés en deux catégories : capacitifs,

lorsque le stockage de la charge se fait par formation d'une double couche électrochimique à l'interface électrode/électrolyte ; et pseudocapacitifs, lorsque s'ajoutent des réactions d'oxydo-réduction de surface très réversibles. Le carbone activé est le matériau le plus démocratisé pour la fabrication de supercondensateurs commerciaux, de par sa conductivité, sa stabilité chimique, sa surface très développée et son faible coût. Cependant, nous verrons que les capacités gravimétriques délivrées par les carbones sont limitées à la centaine de Farads par grammes. De plus, l'intégration de carbone poreux sur galette de silicium reste à optimiser (adhérence, épaisseur). De ce fait, d'autres matériaux sont exploités, mettant cette fois en jeu des réactions faradiques de surface rapides en plus des mécanismes de double couche. Puisque la charge transférée est proportionnelle à la tension de cellule, comme dans le cas d'un stockage capacitif, on parle de pseudocapacité (*25*). Ces mécanismes et matériaux sont explicités dans cette partie.

- ***Double couche électrochimique***

A l'image des supercondensateurs commercialisés jusqu'à présent, le stockage de charges aux électrodes s'effectue généralement par accumulation d'ions à l'interface électrode/électrolyte. L'arrangement des ions à cette interface peut être décrit par un modèle établi par Stern qui concilie les modèles proposés par Helmholtz et Gouy-Chapman (*26*). La variation de potentiel à l'électrode est donc linéaire à proximité immédiate de l'électrode (couche compacte de capacité C_H, Figure I-5) pour décroitre ensuite exponentiellement en première approximation (couche diffuse de capacité C_{diff}). Selon cette description, l'épaisseur moyenne de la double couche électrochimique correspond à la distance de Debye, soit entre 1 et 2 nm dans un électrolyte organique.

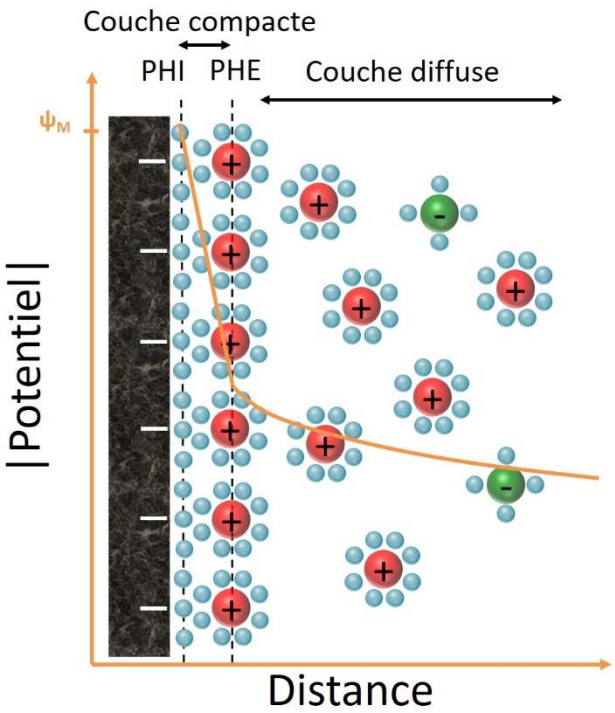

Figure I-5. Double couche électrochimique selon le modèle de Stern (*26*).

Ainsi, la capacité de double couche C_{dl} est la somme des deux composantes C_H et C_{diff} mises en série, et obéit à la relation :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \qquad \textit{I-5}$$

L'usage d'électrolytes concentrés réduit cette relation à $C_{dl} = C_H$, et la valeur de la capacité est de l'ordre de 10 à 30 µF.cm^{-2} en fonction de l'électrolyte (*27*).

Pour des électrodes de carbone poreux (majorité des supercondensateurs macroscopiques commerciaux), de surface spécifique comprise entre 1000 et 2000 m².g^{-1}, la capacité massique d'une électrode atteint la centaine de farads par grammes.

- ***Stockage capacitif de la charge***

Le mécanisme de stockage capacitif de la charge dans un micro-supercondensateur symétrique à électrodes de carbone poreux est représenté en Figure I-6.

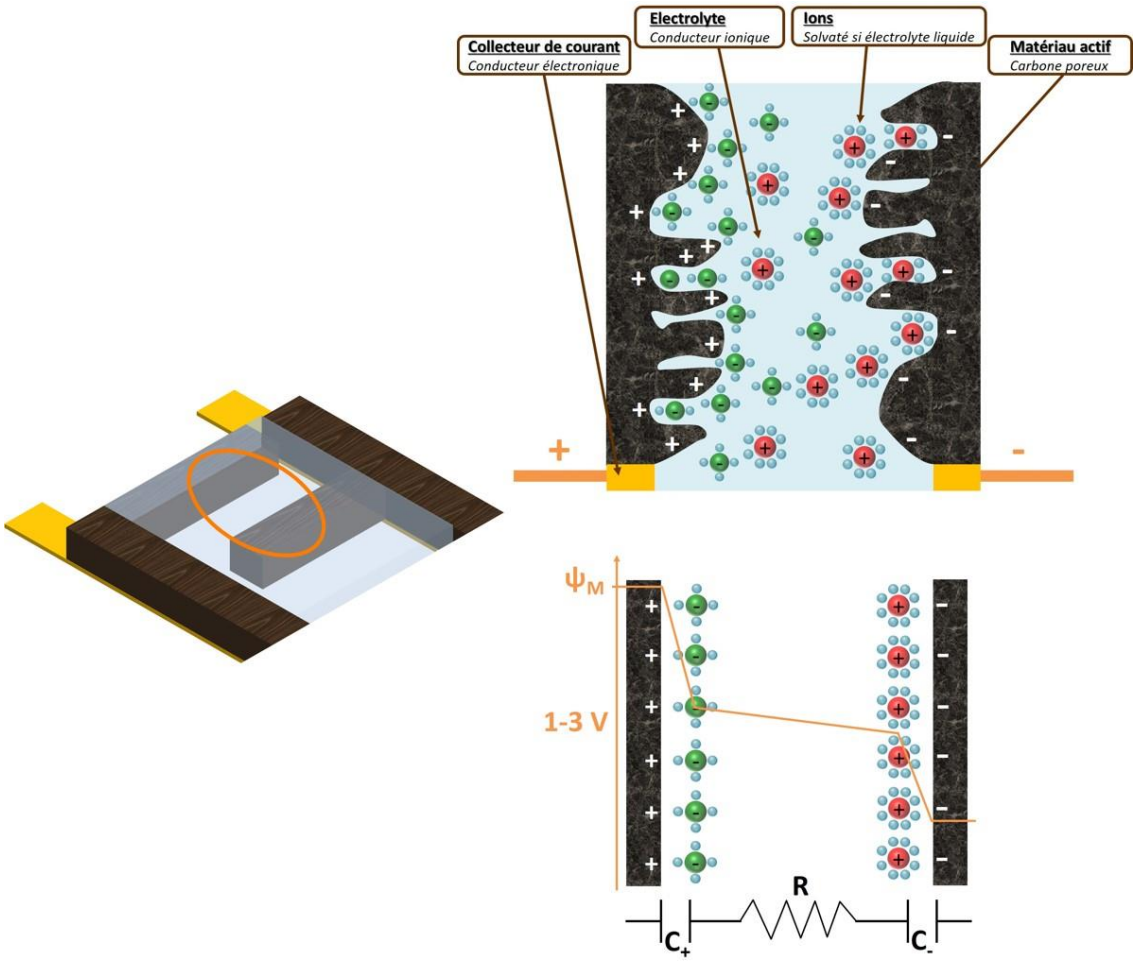

Figure I-6. Stockage capacitif de la charge dans un micro-supercondensateur à électrodes de carbone poreux et schéma équivalent.

Lors de la charge, les ions de l'électrolyte viennent compenser les charges accumulées à la surface des électrodes positives et négatives, formant ainsi la double couche électrochimique explicitée précédemment à chaque interface électrode/électrolyte. Cette dernière peut alors être modélisée par un condensateur, et la cellule complète n'est autre que la combinaison de deux condensateurs en série. La capacité de la cellule C_{cell} devient alors :

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \qquad \textit{I-6}$$

Avec C_+ et C_- les capacités des électrodes positives et négatives, respectivement. Lorsque $C_+ = C_- = C_{elec}$, on obtient :

$$C_{cell}(F.cm^{-2}) = \frac{C_{elec}(F)}{2} \times \frac{1}{A_{cell}(cm^2)} = \frac{C_{elec}(F)}{2} \times \frac{1}{A_{elec}(cm^2)} \qquad \textit{I-7}$$

Lorsque le micro-supercondensateur est assemblé en configuration interdigitée, l'inconvénient est que la capacité surfacique d'une cellule complète n'est plus égale à C_{elec} / 2, mais que l'on a :

$$C_{cell}(F.cm^{-2}) = \frac{C_{elec}(F)}{2} \times \frac{1}{A_{cell}(cm^2)} < \frac{C_{elec}(F)}{2} \times \frac{1}{2A_{elec}(cm^2)} = \frac{C_{elec}(F.cm^{-2})}{4} \qquad \text{I-8}$$

où A_{cell} et A_{elec} sont respectivement les aires du dispositif et d'une seule électrode, avec $A_{cell} > 2A_{elec}$ (avec la contribution des inter-espaces) contrairement aux dispositifs en configuration empilée où l'aire d'une électrode et de la cellule sont les mêmes.

Pour compléter cette modélisation, il est nécessaire de considérer la résistance électrique des différents composants du supercondensateur. Ainsi, une résistance R est ajoutée, engendrant une diminution du potentiel au sein de la cellule par chute ohmique.

II.3. Matériaux d'électrode

- ***Matériaux d'électrode capacitifs***

Puisque l'énergie accumulée dans les supercondensateurs provient de l'accumulation de charges à l'interface électrode/électrolyte, l'utilisation de matériaux actifs de grande surface développée permet d'augmenter la densité de charge et donc la capacité spécifique de l'électrode ; les carbones activés – et plus particulièrement les charbons actifs – se sont imposés comme des matériaux idéaux. Hormis cette dernière propriété, ces composés offrent également l'avantage d'être stables chimiquement et électrochimiquement, et d'être bons conducteurs électriques. La représentation schématique d'un grain de charbon actif poreux est présentée en Figure I-7.

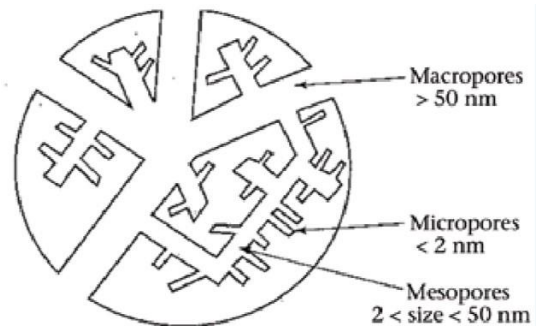

Figure I-7. Représentation schématique des micropores, mésopores et macropores d'un grain de charbon actif selon la norme IUPAC (*28*).

Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), trois catégories de pores sont différenciées en fonction de leur diamètre (*29*) :

- les macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm, facilement accessibles par l'électrolyte, incarnent une réserve d'électrolyte (*30*).
- les mésopores, avec un diamètre compris entre 2 et 50 nm, également facilement accessibles, constituent des chemins dans lesquels le transport ionique est rapide (*30*).
- les micropores, dont le diamètre est inférieur à 2 nm, sont plus difficilement accessibles, surtout en électrolyte organique comme nous le verrons dans la section suivante.

La dernière classe de porosité – les micropores – a assez récemment été subdivisée en deux sous-classes : celle des supramicropores pour un diamètre de pore compris entre 0,7 nm et 2 nm ; celle des ultramicropores lorsque le diamètre de pore est inférieur à 0,7 nm.

L'épaisseur moyenne de la double couche électrochimique étant de l'ordre de la longueur de Debye, soit comprise entre 1 et 2 nm en électrolyte organique, il a longtemps été considéré que les micropores ne pouvaient participer au stockage de charges. Ainsi, une diminution de la capacité massique a été rapportée lorsque le diamètre moyen de pore diminue (*30*). Cependant, certains travaux de recherche ont démontré que la capacité augmente brutalement lorsque le diamètre moyen de pore descend en dessous de 1 nm, soit en dessous du diamètre des ions solvatés (*31*,*32*). Sur la Figure I-8 est présentée la variation de capacité spécifique pour des carbones mésoporeux ainsi que pour des carbones dérivés de carbure (*33*) – un carbone modèle obtenu par chloration de carbures permettant l'obtention de carbones ayant une taille de pore moyenne inférieure au nanomètre (*34*).

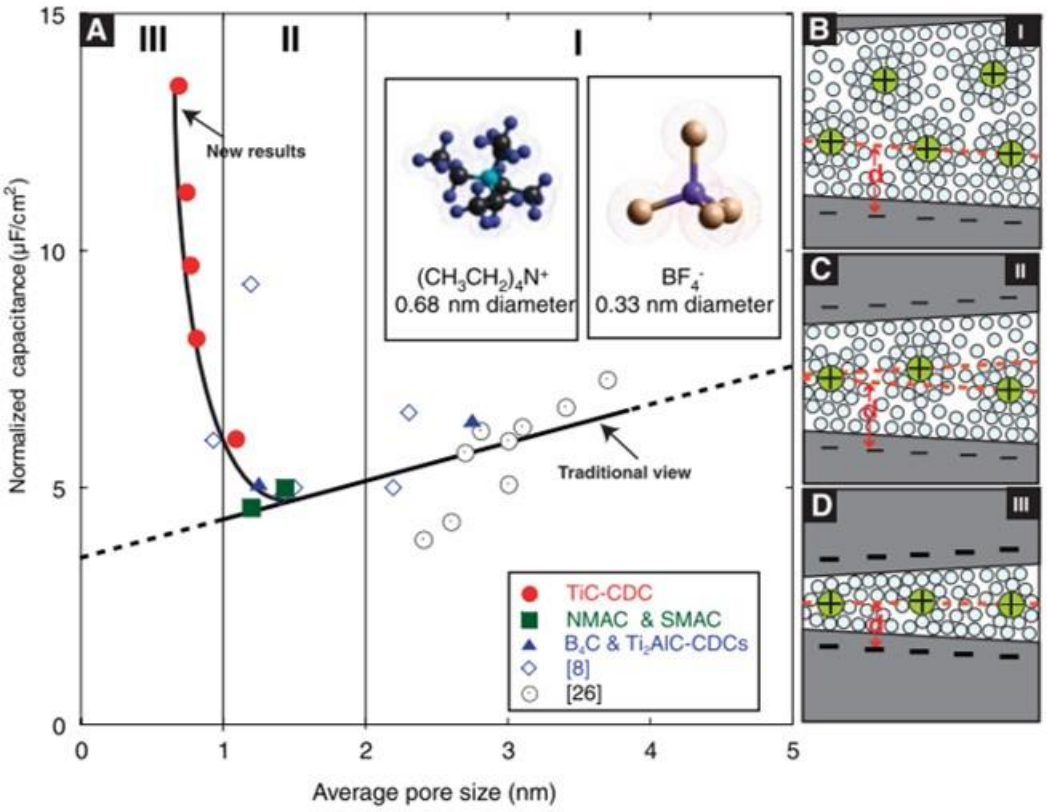

Figure I-8. Evolution des valeurs de capacités en fonction du diamètre des micropores de carbone (*33*).

Ceci s'explique par une distorsion de la sphère de solvatation ou même une désolvatation partielle des ions, et a été démontré, entre autres, par modélisation en dynamique moléculaire (*35*) ainsi que par microbalance électrochimique à quartz (*36*). Dans la continuité des travaux de Lévi et Aurbach, pionniers de la caractérisation par microbalance à quartz, Tsai *et al.* ont déterminé un nombre de solvatation de 3-4 pour les cations d'éthylmethylimidazolium (EMI^+) en électrolyte organique lorsqu'ils sont confinés dans des micropores de 1 nm, alors que ce nombre est de 8 en solution (*37*).

L'ensemble de ces travaux a ainsi montré l'importance d'adapter la porosité de l'électrode de carbone à l'électrolyte utilisé pour atteindre des valeurs de capacité plus importantes.

Par ailleurs, une autre stratégie consiste à utiliser des matériaux non plus exclusivement capacitifs, mais qui stockent aussi la charge à travers des mécanismes faradiques.

- ***Matériaux d'électrode pseudocapacitifs***

Pour augmenter les valeurs de capacité délivrées par les supercondensateurs, il est possible de s'affranchir des électrodes de carbone usuelles, pour utiliser des matériaux dits pseudocapacitifs. En effet, certains oxydes ont la particularité d'emmagasiner de l'énergie par

des mécanismes non plus exclusivement électrostatiques, par formation d'une double couche électrochimique, mais par des réactions d'oxydo-réduction – dans ce cas, un transfert de charge a lieu à l'interface électrode/électrolyte. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont d'une part des constantes de vitesse de transfert de charge et de diffusion élevées, et d'autre part un potentiel d'équilibre suivant une loi de type Frumkin. Il en résulte une signature électrochimique similaire à celle obtenue pour un matériau capacitif. A titre d'exemple, ce type de comportement est observé pour le MnO_2 (*38,39*), le RuO_2 (*40,41*), le Nb_2O_5 (*42,43*), et dans le cas de certains polymères organiques que sont les polymères conducteurs (*44*). Ces derniers ont progressivement été abandonnés, car ils présentent comme inconvénient majeur d'avoir une très faible cyclabilité par rapport aux autres matériaux de cette famille.

Le terme pseudocapacité est donc utilisé pour décrire le comportement de matériaux dont la signature électrochimique est celle d'une électrode capacitive, c'est-à-dire qu'il existe une dépendance linéaire entre la charge stockée et le potentiel de travail, mais pour lesquels le stockage de la charge se fait par un transfert d'électron. C'est en 1971 que ce comportement a été mis en évidence avec l'oxyde de ruthénium (RuO_2) (*45*). En stockant les protons de l'électrolyte comme le décrit l'équation I-9 pour le RuO_2 hydraté, le voltamogramme d'un film mince de RuO_2 est pourtant rectangulaire.

$$RuO_x(OH)_y + \delta H^+ + \delta e^- \leftrightarrow RuO_{x-\delta}OH_{y+\delta} \qquad \textit{I-9}$$

Depuis, un grand nombre d'oxydes métalliques ont été envisagés en tant que matériaux d'électrodes, délivrant des valeurs de capacité importantes (de 50 à 1350 $F.g^{-1}$), tout en conservant de bonnes aptitudes en puissance. Généralement, 85 % de l'énergie résulte des réactions faradiques, tandis que 15 % de l'énergie provient de la double couche électrochimique (*11*). L'intérêt de tels matériaux est donc de tirer profit de cet échange d'électrons, engendrant des courants plus importants, comme c'est le cas dans les accumulateurs ; néanmoins, à l'instar de ces derniers, leur cyclabilité se trouve affectée et donc inférieures à celle des matériaux purement capacitifs.

II.4. Electrolytes

Les électrolytes pouvant être utilisés dans les micro-supercondensateurs sont tantôt solides lorsque les matériaux sont assemblés en configuration empilée, tantôt liquides si les électrodes se présentent sous la forme de peignes interdigités séparés par des gaps. Tout comme pour les supercondensateurs classiques, les électrolytes liquides sont classés en trois catégories : les électrolytes dits aqueux, organiques et liquides ioniques. Bien que les premiers

supercondensateurs contenaient exclusivement des électrolytes aqueux, dont la conductivité est de l'ordre de 1 $S.cm^{-1}$, les fabricants se sont rapidement tournés vers les électrolytes organiques pour augmenter la tension de fonctionnement des cellules, et ainsi les densités d'énergie et de puissance délivrées.

- ***Electrolytes aqueux***

Les électrolytes aqueux les plus répandus sont l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'hydroxyde de potassium (KOH), du fait de leur conductivité élevée et leur faible coût ; mais ces électrolytes imposent d'employer des collecteurs de courant en acier inoxydable, dans le cas de l'acide sulfurique, ou de nickel dans le cas de l'hydroxyde de potassium, seuls collecteurs de courant ayant des cinétiques de corrosion suffisamment faibles. La fenêtre de travail de ces électrolytes aqueux est limitée par l'électrolyse de l'eau et vaut théoriquement $\Delta U = 1,23$ V. Ceci est contrebalancé par l'obtention de capacités gravimétriques des carbones bien plus élevées qu'en solution non aqueuse, du fait d'une accessibilité des ions accrue à la surface de l'électrode (faible taille des ions solvatés) et de la bonne conductivité ionique (*46*). Leur usage est limité par ces problématiques de mise en forme des collecteurs de courant.

- ***Electrolytes organiques***

Les électrolytes dits organiques sont constitués d'un sel – le plus souvent un alkyl d'ammonium – en solution dans un solvant organique tel que l'acétonitrile (ACN) ou le carbonate de propylène (PC), offrant ainsi comme principal avantage une plage de fonctionnement de 2,7 V et plus. Ainsi, une solution concentrée à 1M de tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (NEt_4BF_4 ou $TEABF_4$ selon les abréviations) présente une conductivité de 60 $mS.cm^{-1}$ lorsque le solvant est l'ACN, et 11 $mS.cm^{-1}$ avec le PC. L'inconvénient principal de ces électrolytes réside dans les problèmes de sécurité qu'ils engendrent, étant très volatils et inflammables (point d'ébullition à 81,6°C ; pression de vapeur saturante de 9,7 kPa à 20°C et point éclair à 2°C pour l'acétonitrile) (*47*).

- ***Liquides ioniques***

Les liquides ioniques, développés depuis peu**,** sont quant à eux des sels organiques liquides à température ambiante et ne contiennent pas de solvant. Ils sont plus visqueux et moins bons conducteurs ioniques (de 0,1 à 15 $mS.cm^{-1}$) que les électrolytes usuels (*48*). Les plus utilisés sont les liquides ioniques à base de cations pyrrolidinium et imidazolium, avec des plus petits anions de types tétrafluoroborate (BF_4^-), dicyanamide ($N(CN)_2^-$),

(fluorométhanesulfonyl)imide (FSI^-) et bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($TFSI^-$), offrant des fenêtres de potentiel pouvant aller jusqu'à 4 V avec des électrodes carbonées. Ils sont stables au-delà de 100°C mais leur viscosité – donc leur résistivité – augmente notablement lorsque la température diminue. A ce titre, des mélanges de liquides ioniques peuvent être réalisés (*49*), ou une dilution dans des solvants organiques (*50*). Quelques propriétés intéressantes des électrolytes que nous venons de citer sont résumées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1. Caractéristiques principales des électrolytes de type aqueux, organiques et liquides ioniques.

Electrolyte	Tension de travail (V)	Conductivité ($mS.cm^{-1}$)	Sensibilité à l'air	Toxicité	Tailles des ions
Aqueux	≤ 1	≈ 1000	Très modérée	faible	HSO_4^- : 0,37 nm K^+ : 0,26 nm
Organique	2,5 – 3,0	≈ 100	oui	forte	NEt_4^+ (7ACN) : 1,30 nm BF_4^- (9ACN) : 1,16 nm
Liquide ionique	3,0 à 4,0	De 0,1 à 10	oui	faible	EMI^+ : 0,76 x 0,43 nm TFSI : 0,8 x 0,3 nm

Pour pouvoir être injectés dans des supercondensateurs miniatures, de nombreux travaux sont aujourd'hui consacrés à l'élaboration d'électrolytes gélifiés (*51*). L'objectif est d'apporter une solution aux problématiques de sécurité liées aux fuites et à l'inflammabilité des électrolytes organiques. La plupart des électrolytes gélifiés consistent en un mélange comportant un polymère en solution et un électrolyte standard aqueux ou organique. Bien que les conductivités ioniques de ces gels soient satisfaisantes (1-100 $mS.cm^{-1}$), leur tenue en température limite leur utilisation (moins de 100°C). Pour y remédier, une alternative consiste à réaliser un simple mélange physique de liquide ionique et de silice (*52*), ou de faire réticuler une matrice de silice autour du liquide ionique qui se retrouve piégé, communément appelés ionogels (*53*). Les ionogels offrent en effet une conductivité ionique acceptable de l'ordre du millisiemens par centimètre, tout en conservant une bonne tenue mécanique (*47*,*54*).

II.5. Procédés de fabrication des micro-supercondensateurs

La préparation de dispositifs à électrodes interdigitées s'appuie généralement sur les mêmes procédés de microfabrication que ceux utilisés couramment dans l'industrie des semiconducteurs pour la préparation de films minces, avec une étape de structuration des électrodes avant ou après le dépôt du film mince de matériau actif. On notera cependant un intérêt grandissant quant à l'optimisation du motif des électrodes, avec à titre d'exemple un article publié en 2015 concernant l'élaboration de micro-supercondensateur à base de micropylônes d'hydroxyde de cobalt ($Co(OH)_2$) avec un motif en spiral (Figure I-9) (*55*). Malheureusement, les performances du micro-dispositif ont été comparées à un micro-supercondensateur de $Co(OH)_2$ sans structures 3D, ne permettant pas de conclure quant à l'intérêt du motif en spirale – sans compter que le $Co(OH)_2$ n'est pas à proprement parler un matériau capacitif ou pseudocapacitif.

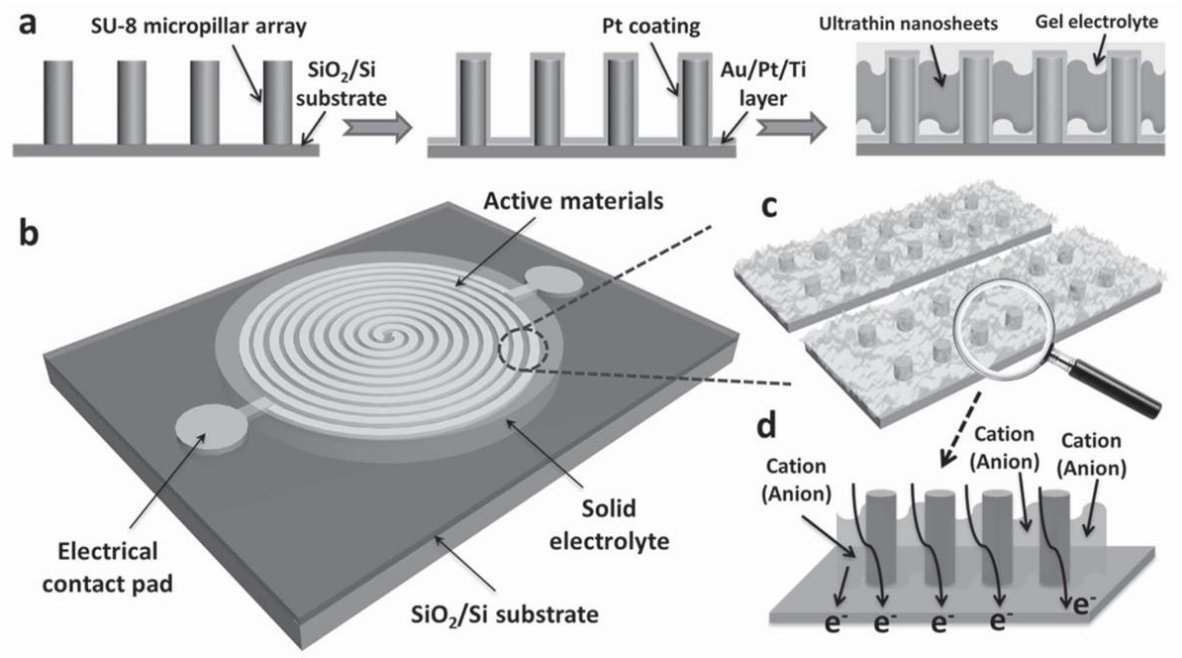

Figure I-9. Fabrication de micro-supercondensateurs à électrodes spiralées de micropilonnes de $Co(OH)_2$ (*55*).

De nombreux procédés ont été utilisés durant les 15 dernières années pour la fabrication de micro-supercondensateurs. On retiendra deux grandes stratégies pour leur réalisation. Une première approche consiste à transférer un matériau d'électrode existant sous forme de poudre sur une cellule miniature. Dans ce cas, la poudre de matière active est dispersée dans un solvant pour former tantôt une suspension colloïdale stable, tantôt une pâte visqueuse en utilisant un

liant polymère. Le mélange est ensuite déposé sur des collecteurs de courant interdigités, à l'aide de techniques en voie humide. Parmi ces techniques, les plus répandues sont l'impression jet d'encre (*56*), la sérigraphie (*57*), la pulvérisation en spray (*58*) et le dépôt électrophorétique (*59*) comme résumé sur la Figure I-10A.

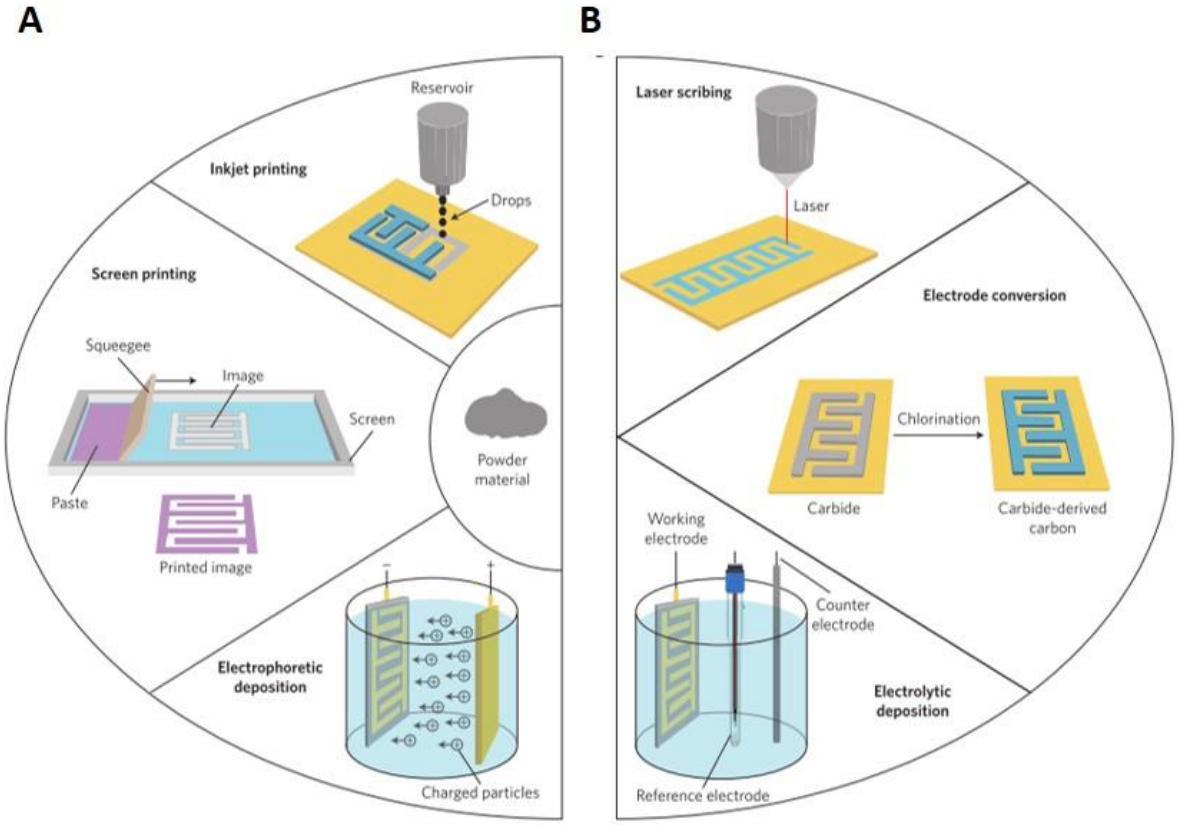

Figure I-10. Procédés de fabrication principaux utilisés pour la préparation de micro-supercondensateur en configuration planaire (*19*).

Une autre stratégie consiste à réaliser à la fois la synthèse du matériau actif d'électrode et la fabrication du micro-dispositif (*60–62*), ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation de liants tout en diminuant le nombre d'étapes de fabrication. Par exemple, l'écriture laser a été utilisée pour simultanément réduire du graphène oxydé (GO) et dessiner les motifs interdigités (*63*). Le faisceau laser peut aussi être utilisé pour retirer de la matière active et ainsi créer les séparations entre les électrodes (*21*). Une autre piste réside dans la conversion d'un précurseur déposé sur puce, en carbonisant du sucrose (*64*) ou une résine photosensible (*65*) déposés à la tournette. Par ailleurs, le matériau d'électrode peut aussi être préparé par dépôt électrolytique d'oxydes métalliques (*55*,*66*) ou électropolymérisation (*67*,*68*). En effet, l'électrodéposition est une technique adaptée pour la préparation de micro-supercondensateurs pseudocapacitifs,

permettant de synthétiser la matière active directement sur les collecteurs de courant interdigités, tout en offrant la possibilité d'être réalisée sur plusieurs dispositifs simultanément à faible coût. Ces techniques de fabrication sont rassemblées sur la Figure I-10B, et les travaux significatifs seront détaillés dans la section suivante.

III. Etat de l'art

III.1. Intégration de micro-supercondensateurs sur puce de silicium

Pour tenter de répondre aux problématiques de miniaturisation des dispositifs de stockage capacitif de l'énergie, de nombreux travaux de recherches ont rapportés la fabrication de micro-supercondensateurs sur substrat silicium, permettant leur intégration sur les circuits électroniques existants. De ce fait, il est nécessaire de trouver un compromis entre performances des micro-supercondensateurs et compatibilité des procédés utilisés avec les techniques de microfabrication existantes, coût des matériaux et de leur mise en forme, ainsi que réalisation des micro-dispositifs à grande échelle.

Dans cette partie, nous nous efforcerons de dresser un récapitulatif des micro-supercondensateurs rapportés jusqu'à présent, en organisant cet état de l'art selon les différents procédés de microfabrication utilisés. Nous définirons ensuite la stratégie à adopter pour se positionner favorablement par rapport à l'état de l'art.

- ***Pulvérisation cathodique***

En s'inspirant des techniques de microfabrication usuelles, la pulvérisation cathodique s'est naturellement imposée pour la préparation d'électrodes intégrées sur substrat silicium sous forme de films minces. Dès 2001, la fabrication de micro-supercondensateurs en configuration empilée par pulvérisations successives de Pt, RuO_2 et LIPON est rapportée (*18*). Le dispositif délivrait 7 $mF.cm^{-2}$ sur 2,5 V, mais seulement 50% de la capacité initiale était enregistré après 500 cycles. D'autres oxydes, tels que l'oxyde de cobalt Co_3O_4 (*69*) et l'oxyde de manganèse (*70*) ont également été pulvérisés sur galette de silicium. Cependant, les valeurs de capacité et le comportement en puissance de ces micro-dispositifs réalisés restent limités. En effet, cette méthode de fabrication à basse pression engendre généralement des films minces très denses qui ne sont pas favorables à la diffusion des ions au sein d'électrodes pseudocapacitives, résultant ainsi en la diminution drastique des performances rapportées au volume du micro-supercondensateur.

La transformation de films minces de carbure de titane (TiC) en CDC permet néanmoins de s'affranchir de cet inconvénient en créant un film de carbone microporeux par chloration d'un film dense de carbure comme décrit en Figure I-11 (*71*). Près de 55 mF.cm^{-2} (180 F.cm^{-3}) ont été calculés pour une électrode de CDC chlorée à 400°C et testée en électrolyte organique de 1,5M NEt_4BF_4 dilué dans l'ACN.

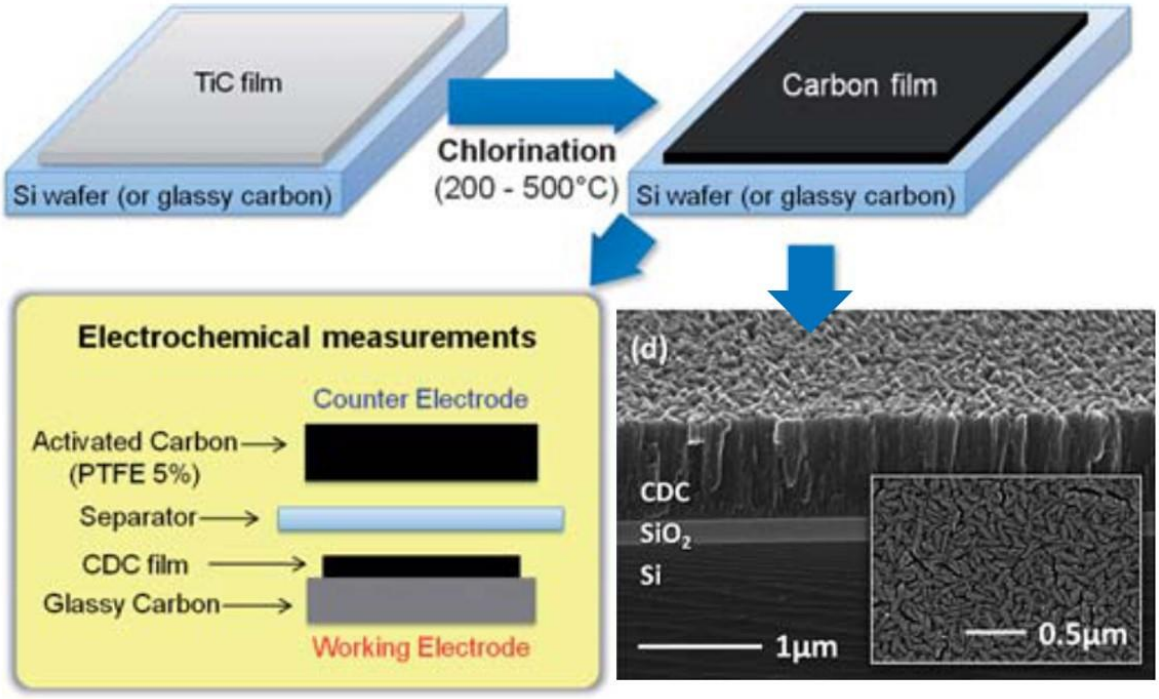

Figure I-11. Electrodes de carbone dérivé de carbure microporeux obtenues par conversion d'un précurseur de TiC déposé par pulvérisation cathodique sous forme de film mince sur puce de silicium (*71*).

Des micro-dispositifs interdigités ont par la suite été préparés au sein de notre groupe, en réalisant la chloration de motifs interdigités de TiC à 450°C, mais seulement 1,5 mF.cm^{-2} ont été rapportés par Huang *et al.* pour le dispositif testé en milieu 1M NEt_4BF_4 + PC (*61*). C'est cette preuve de concept qui a motivé une partie de ces travaux de thèse, et nous reviendrons sur ces résultats à la fin de ce chapitre.

- ***Dépôt chimique en phase vapeur***

Les microélectrodes de carbone préparées sous forme de films ne sont généralement pas déposées par pulvérisation cathodique, technique qui engendre des films graphitiques présentant des surfaces très peu développées. De ce fait, les carbones de type graphène,

matériau très prisé en raison de sa surface spécifique théorique élevée (jusqu'à 2630 m^2g^{-1}), combinée à une faible résistivité (10^{-6} Ω.cm), ou nanotubes de carbone (carbon nanotubes, CNTs), ont été intégrés sur puce par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (*72,73*). Cependant, la surface développée de ces électrodes restreint les capacités délivrées à moins de 1 $mF.cm^{-2}$, malgré de très bonnes aptitudes en puissance. Le groupe de Tour a néanmoins proposé la croissance de graphène multicouches par CVD sur lequel des CNTs sont préparés par catalyse (Figure I-12) (*74*). L'introduction de chemins préférentiels pour la diffusion des ions confère aux micro-supercondensateurs obtenus des capacités de 2,2 $mF.cm^{-2}$ en électrolyte aqueux de 1M Na_2SO_4. Les performances de ces micro-supercondensateurs ont par ailleurs été améliorées en utilisant un liquide ionique de $BMIBF_4$, mais l'augmentation de la tension de cellule ne suffit pas à compenser les faibles capacités délivrées par de tels carbones.

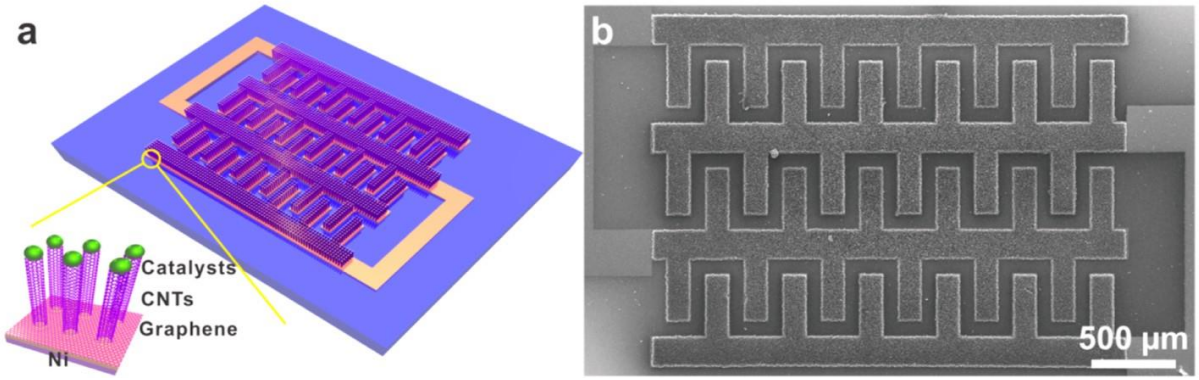

Figure I-12. Micro-supercondensateurs à base de graphène et de nanotubes de carbone préparés par dépôt par voie chimique (*74*).

- ***Dépôt par voie électrochimique***

Alors que les techniques de pulvérisation offrent la possibilité de déposer des couches minces de nombreux oxydes, les structures denses obtenues entravent la diffusion des ions au sein de l'électrode, et ainsi les performances des dispositifs. L'électrodéposition est une alternative pour préparer des électrodes pseudocapacitives. Dans ce cas, un métal de transition est introduit sous forme de sel dans un solvant, tandis que le substrat à recouvrir est utilisé en tant qu'électrode de travail dans une cellule électrochimique (avec une contre électrode inerte de platine ou d'acier inoxydable, et une référence). Lors de l'application d'une différence de potentiel ou d'un courant, le métal de transition se dépose sur le substrat en changeant d'état d'oxydation par échange d'électrons à la surface de l'électrode de travail. Cette technique permet entre autres un contrôle de l'épaisseur de matériau déposée en ajustant le temps

d'électrodéposition. Ainsi, des électrodes de MnO_2 (*23,75*), d'hydroxyde de cobalt $Co(OH)_2$ (*76*) et de $RuO_2.xH_2O$ (*62,77–79*) ont été intégrées sur silicium. Le RuO_2 est un bon candidat pour la préparation de micro-supercondensateurs du fait de sa capacité gravimétrique théorique élevée (1450 $F.g^{-1}$ en H_2SO_4), couplée à une conductivité électronique décente (de 4 à 46 $S.cm^{-1}$ en fonction du taux d'hydratation) (*80*). Le ruthénium est souvent décrié pour son coût élevé (2000 USD/kg) (*81*) alors que moins de 1 $mg.cm^{-2}$ d'électrode sont nécessaires pour la préparation de micro-dispositifs, levant ainsi ce verrou économique (*78*).

Le RuO_2 est obtenu à partir de $RuCl_3$ dissout dans l'acide chlorhydrique, via une réduction puis une réoxydation après dépôt par voltammétrie cyclique. Récemment, des valeurs de capacité surfacique de 3250 $mF.cm^{-2}$ ont été rapportées pour des électrodes de RuO_2 déposées sur des collecteurs d'Au poreux (Figure I-13A) obtenus par électrodéposition sous bullage d'hydrogène (*82*). La conductivité électronique de telles électrodes, combinée à une surface spécifique favorable aux réactions faradiques rapides mises en jeux lors du stockage de la charge (Figure I-13B), ouvrent la voie vers l'élaboration de micro-supercondensateurs à hautes performances. On notera cependant que cette valeur de capacité surfacique est enregistrée à une vitesse de balayage de 0,1 $mV.s^{-1}$ et diminue fortement dès 20 $mV.s^{-1}$ (*82*).

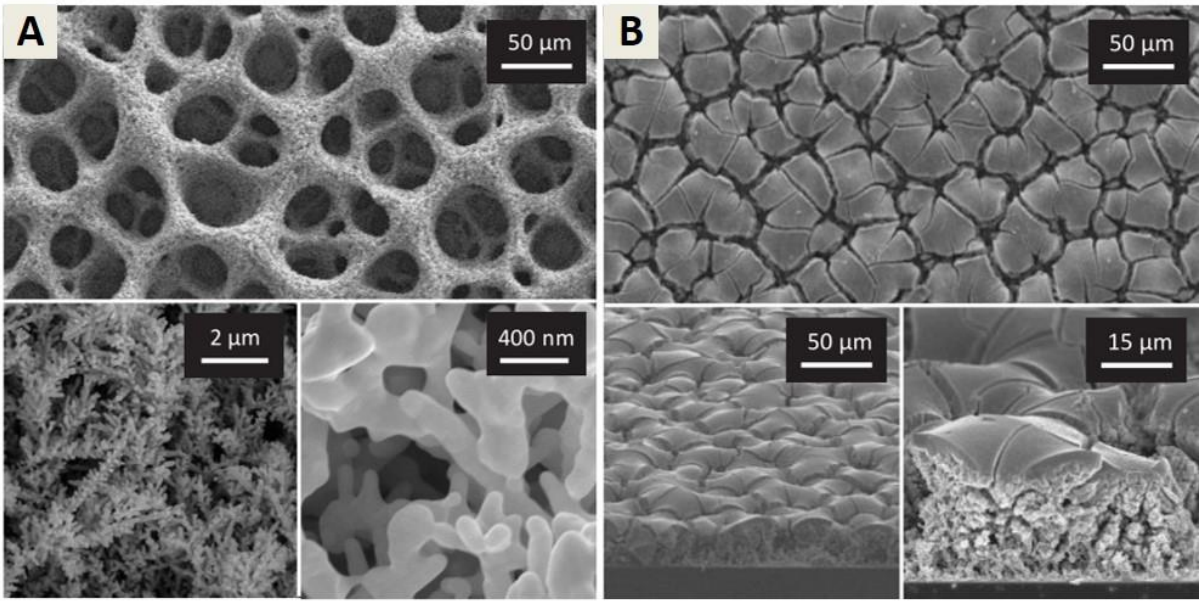

Figure I-13. (A) Collecteurs d'Au mésoporeux et (B) électrodéposition de $RuO_2.xH_2O$ pour la réalisation de micro-supercondensateurs à fortes capacités spécifiques (*82*).

Des électrodes de polymère conducteur de type polypyrrole (Ppy) et polyaniline (PANI) ont également pu être préparées de la même manière par électropolymérisation (*67,83*).

Typiquement, un monomère de pyrrole ou d'aniline est dissout dans un électrolyte support et déposé à potentiel constant sur l'électrode de travail. Des micro-supercondensateurs à électrodes de Ppy interdigitées ont pu être préparés, délivrant jusqu'à 120 $mF.cm^{-2}$ à 0,5 $mA.cm^{-2}$ avec un gel de $PVA/LiClO_4$ (*84*). Cependant, les performances en puissance de ces dispositifs restent limitées (25 $mF.cm^{-2}$ à 5 $mA.cm^{-2}$). Récemment, la polymérisation d'aniline sur du graphène fonctionnalisé avec un copolymère amphiphile a permis l'obtention d'électrodes de PANI mésoporeuses, prodiguant ainsi une meilleure diffusion des espèces chargées (*85*). Les épaisseurs d'électrodes n'excèdent cependant pas 500 nm.

Le champ électrique peut aussi être utilisé pour déposer des particules chargées en suspension. C'est tout l'intérêt du dépôt électrophorétique, qui permet de déposer non plus des métaux de transitions, mais des matériaux carbonés en s'affranchissant de tout liant polymérique. Des électrodes de carbone activé et d'oignons de carbone (onion-like carbon, OLC) ont par exemple été préparées sur puce de silicium (Figure I-14A), et les valeurs de capacité relevées pour les micro-supercondensateurs atteignent 4,5 et 0,9 $mF.cm^{-2}$ respectivement (*59*). Les OLC se présentent sous la forme de nanoparticules quasi-sphériques (5 à 10 nm), sans porosité. Toutefois, la poudre d'OLC présente une surface développée de l'ordre de 500 $m^2.g^{-1}$. L'utilisation de tels carbones permet de conserver un comportement capacitif quasi-idéal jusqu'à 100 $V.s^{-1}$ (Figure I-14B), et engendre une réduction de la constante de temps τ des dispositifs, de 700 ms pour du carbone activé à 26 ms avec des OLCs (*59*).

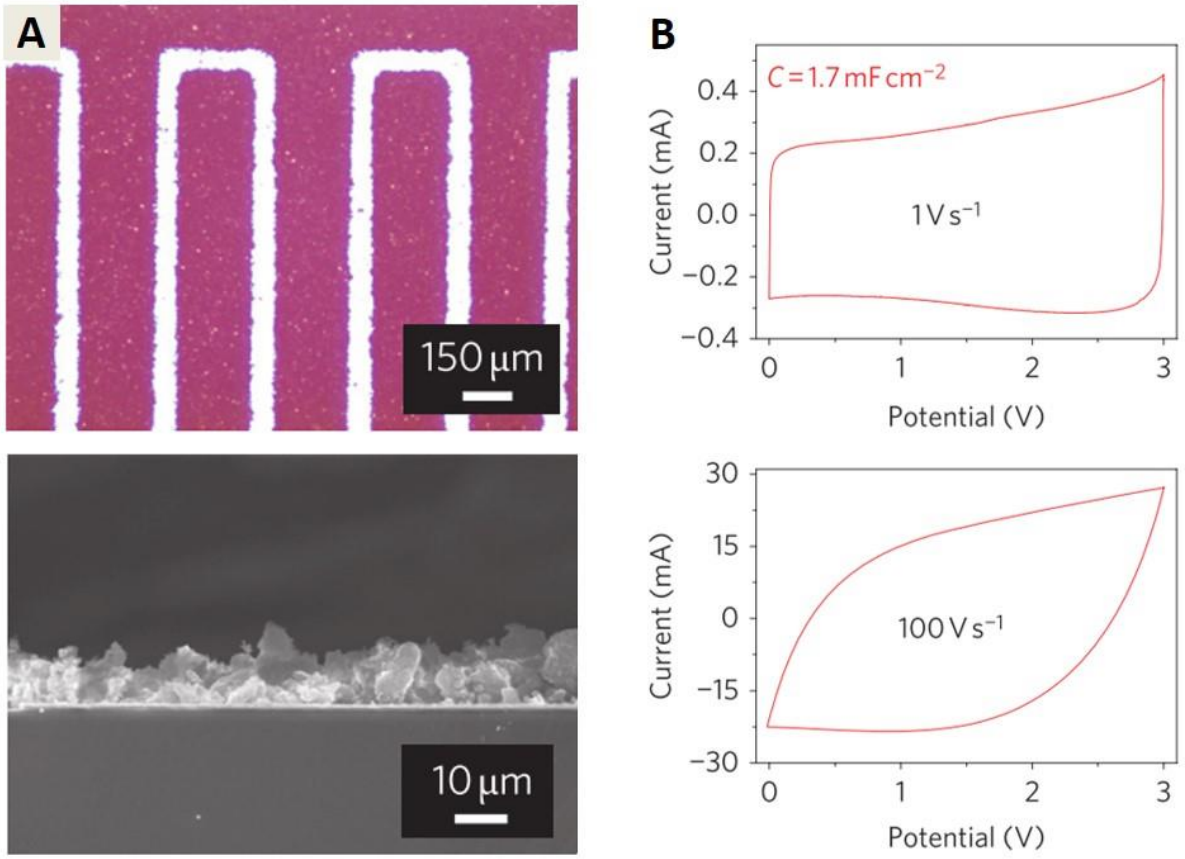

Figure I-14. (A) Micro-dispositifs de carbone oignons et (B) voltamogrammes enregistrés à 1 V.s^{-1} et 100 V.s^{-1} en milieu 1M NEt_4BF_4+PC (*59*).

- ***Impression par jet d'encre***

Un des leviers majeurs à la commercialisation de micro-supercondensateurs réside dans la fabrication en série de ces derniers. En effet, même si de nombreux travaux rapportent la préparation de micro-dispositifs délivrant des densités d'énergie de plusieurs dizaines de µWh.cm^{-2}, le coût et la facilité de mise en œuvre des procédés de fabrication restent une problématique essentielle. En ce sens, les techniques d'impression, déjà largement utilisées pour la production de transistors, cellules solaires et autres micro-systèmes (*86*), sont peut-être la solution qui sera retenue dans les années à venir. En effet, un motif défini à l'aide d'un logiciel est directement intégré sur le substrat choisi sous forme d'encre à l'aide d'une imprimante (Figure I-15) (*87*).

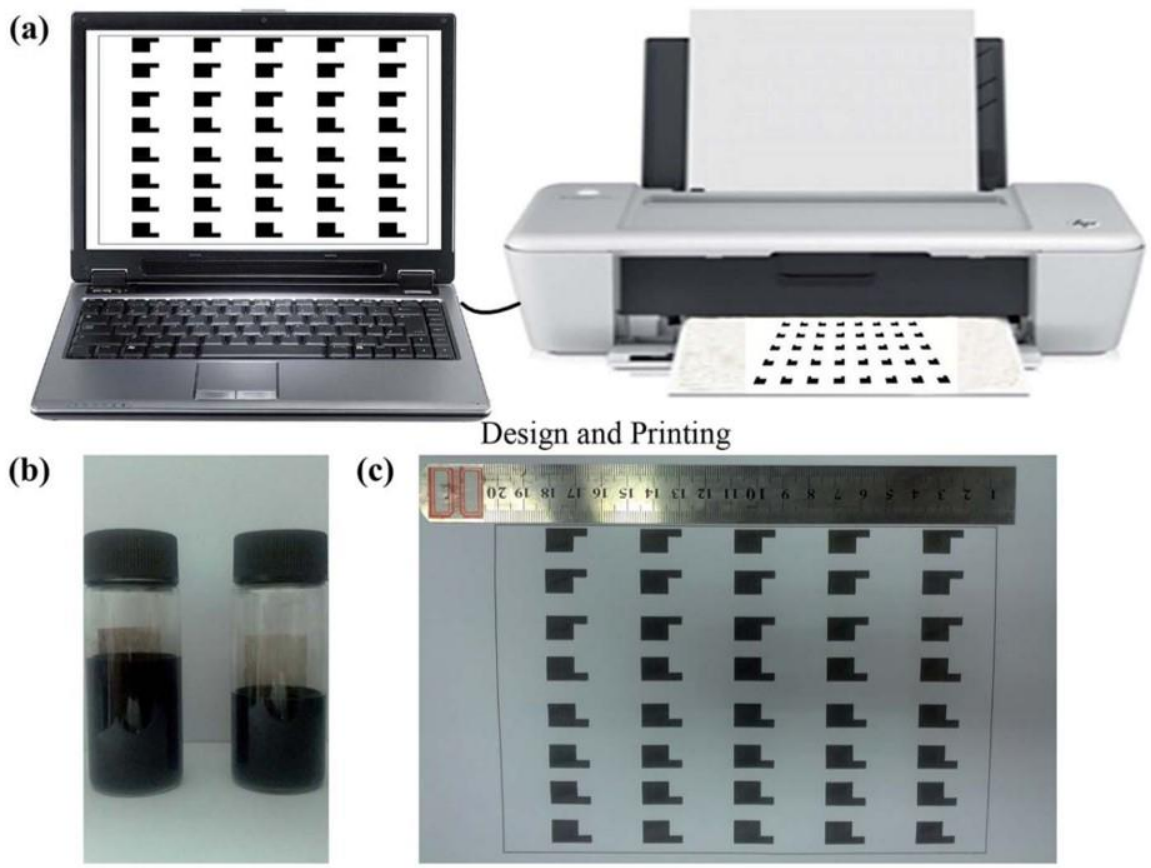

Figure I-15. Impression d'électrodes de MnO_2/MWCNTs à l'aide d'une imprimante HP Deskjet 1010 (*87*).

Pour illustrer cette option, des micro-supercondensateurs ont été préparés par impression jet d'encre de carbone activé sur des collecteur d'Au interdigités, avec 2,1 $mF.cm^{-2}$ rapportés dans un électrolyte de 1M NEt_4BF_4 + PC (*56*). L'usage de liant polymère dans les encres restreint toutefois l'accessibilité aux pores du matériau actif.

- ***Déposition par spray électrostatique***

Le dépôt par spray électrostatique est également un moyen envisageable pour la fabrication de micro-supercondensateurs. Ce procédé est illustré en Figure I-16. Brièvement, la matière active est mise en suspension et injectée dans une seringue placée au-dessus d'un substrat chauffé, et une différence de potentiel est appliquée entre l'aiguille de la seringue et le substrat. La matière active est ainsi vaporisée sur le substrat à l'aide d'une pompe. L'épaisseur de l'électrode obtenue peut être modulée avec le champ électrique appliqué, la vitesse d'injection ou encore la distance entre la seringue et le substrat. A titre d'exemple, des micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées d'oxyde de graphène réduit (reduced graphene oxide, rGO) ont été

préparés sur silicium (*88*). Dans ces travaux, un mélange de rGO et de CNTs est vaporisé sur des collecteurs de Ti/Au interdigités recouverts d'un masque de résine SU-8, et les dispositifs obtenus délivrent 6,1 $mF.cm^{-2}$ en électrolyte aqueux de KCl (3M).

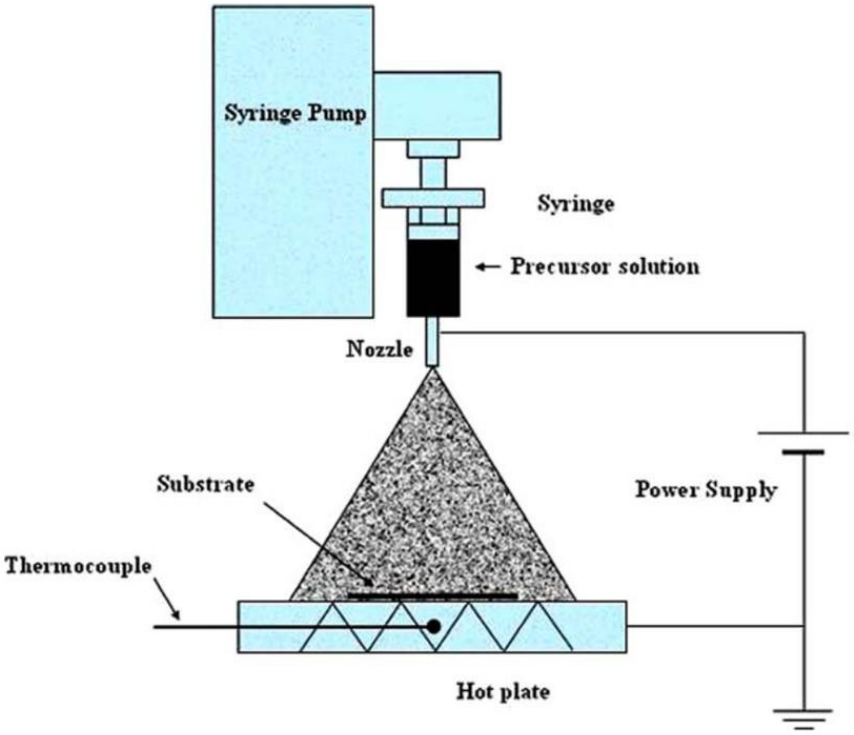

Figure I-16. Procédé de déposition par spray électrostatique (*89*).

- ***Ablation laser***

Les techniques de gravure laser sont appréciées dans l'industrie de la micro-électronique pour leur rapidité d'exécution et leur versatilité, permettant de mettre en forme un grand nombre de matériaux sur divers substrats. De cette façon, des MXenes ont pu être utilisées comme matériaux d'électrodes. En effet, ces composés sont synthétisés par extraction de la couche 'A' d'un précurseur carburé ou nitruré ternaire, dit phase MAX. Les MXenes sont alors décrites par la formulation $M_{n+1}X_nT_x$, où M désigne un métal de transition, X les atomes de carbone ou d'azote (n variant de 1 à 3) et T_x les groupements de surface de type -OH, =O ou -F. De cette façon, des feuillets de $Ti_3C_2T_x$ sont par exemple préparés par extraction de l'Al d'un précurseur de Ti_3AlC_2 dans une solution de LiF et HCl (*90*). Le procédé de fabrication complet est décrit en Figure I-17. Le matériau est étalé sur un substrat de verre, et les électrodes interdigitées sont

dessinées par ablation sous faisceau laser, délivrant 27 mF.cm^{-2} avec un électrolyte gélifié de PVA/H_2SO_4 (*21*). La tension de cellule n'est cependant que de 0,6 V.

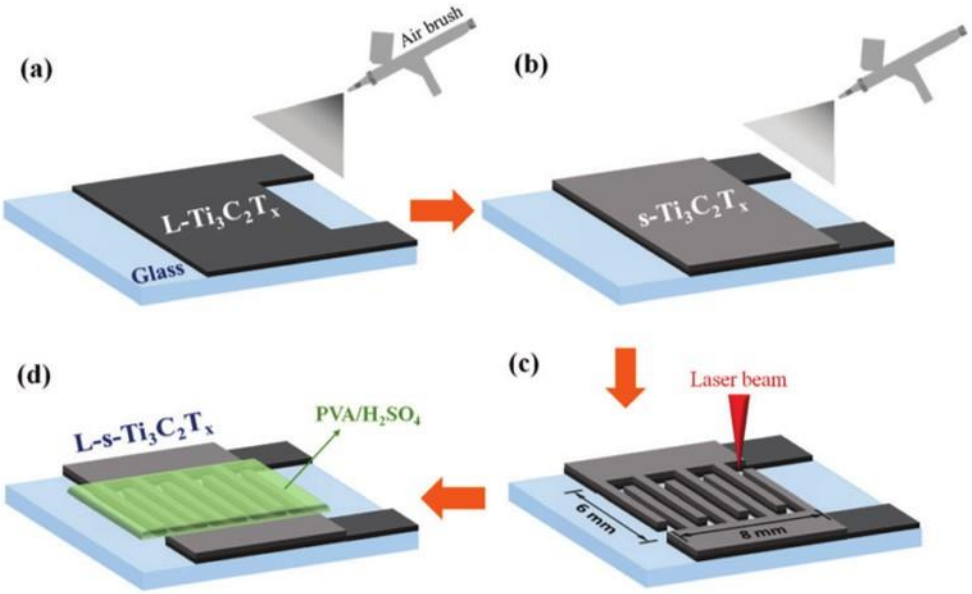

Figure I-17. Ablation laser pour la réalisation d'électrode de MXene interdigitées (*21*).

Comme pour les supercondensateurs, on peut répertorier les micro-supercondensateurs en fonction de leurs densités d'énergie et de puissance sur un diagramme de Ragone. La Figure I-18 représente les principaux micro-dispositifs rapportés jusqu'à présent. Comme attendu, les micro-supercondensateurs à base de matériaux pseudocapacitifs offrent des densités d'énergie plus importantes, au détriment d'une diminution rapide des performances en puissance. Ceci est dû à la nature faradique des mécanismes de stockage, ainsi qu'aux conductivités électroniques et ioniques plus limitées que pour des électrodes carbonées. Par ailleurs, même si les meilleurs dispositifs semblent être obtenus avec des électrodes de carbone activé en électrolyte organique, il faut souligner que les épaisseurs de ces électrodes sont supérieures à 100 µm, impactant fortement les propriétés rapportées au volume du dispositif.

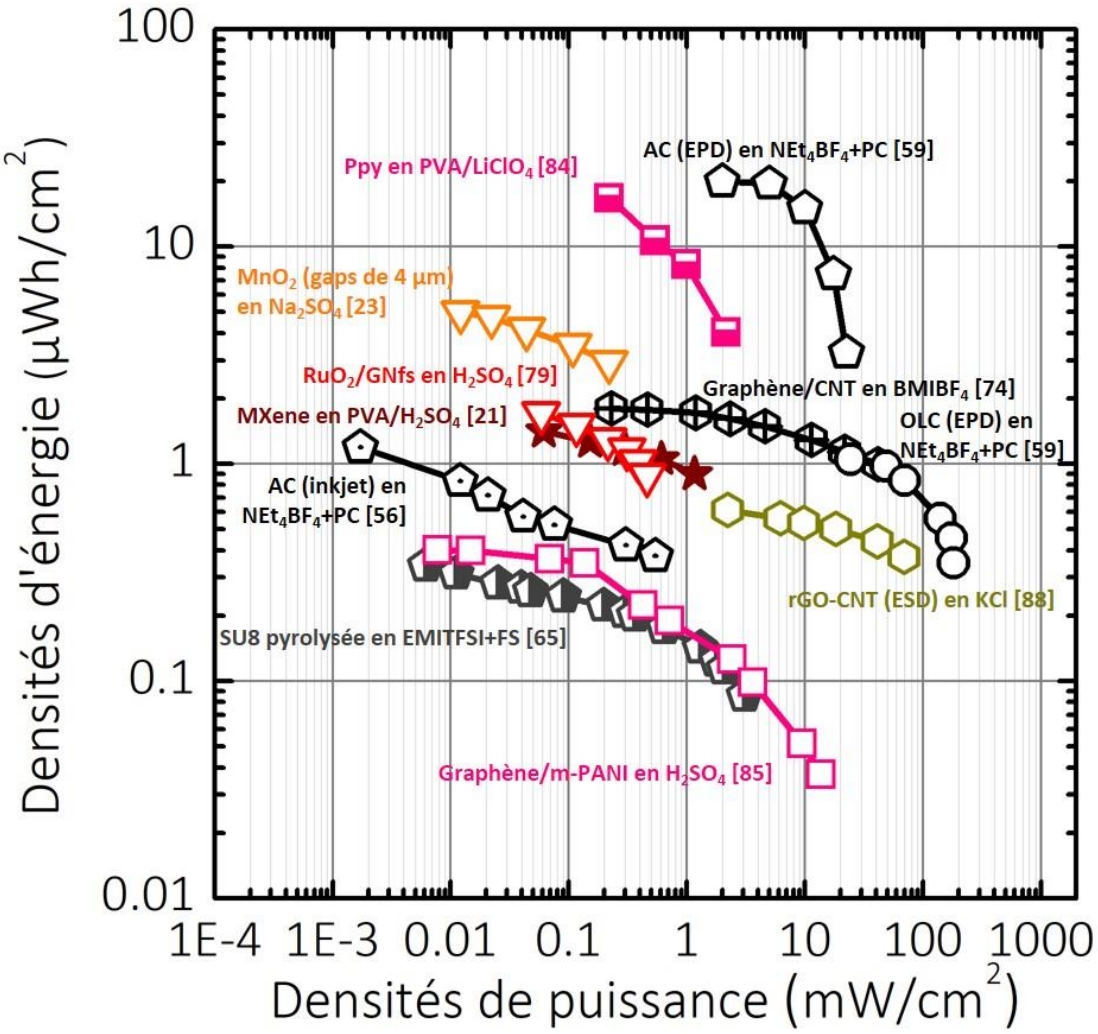

Figure I-18. Etat de l'art des micro-supercondensateurs en configuration planaire interdigitée intégrés sur puce de silicium

- ***Encapsulation de l'électrolyte***

Une des problématiques suscitant un nombre croissant de travaux de recherches reste l'encapsulation de l'électrolyte. En effet, ce dernier peut être déposé sous forme d'électrolyte gélifié comme nous l'avons vu précédemment, ou injecté dans le micro-dispositifs qui est ensuite scellé à l'aide d'un capot en verre ou polymère (*91*). Ce capot doit être mis en forme à basse température pour ne pas endommager l'électrolyte tout en restant chimiquement inerte à son contact, être hermétique à l'humidité ambiante, et ne pas entraver la connexion entre le dispositif et le circuit extérieur. Shen *et al.* ont par exemple proposé la fabrication de micro-supercondensateurs de carbone activé hermétiques par micro-moulage d'un mélange carbone

activé/graphite/PVDF (Figure I-19A) (*92*). Dans ces travaux, la pâte de matière active est coulée sur des structures interdigitées de silicium obtenues par gravure au plasma (inductive coupled plasma, ICP). Ce moule en silicium est ensuite retiré par une seconde étape de gravure ICP, et un électrolyte de $NaNO_3$ est encapsulé avec une couche de poly-diméthylsiloxane (PDMS). La Figure I-19B présente les observations MEB correspondant au dispositif final. Des valeurs de capacité de 91 $mF.cm^{-2}$ ont été rapportées pour ces micro-dispositifs, avec des électrodes épaisses de 50 µm.

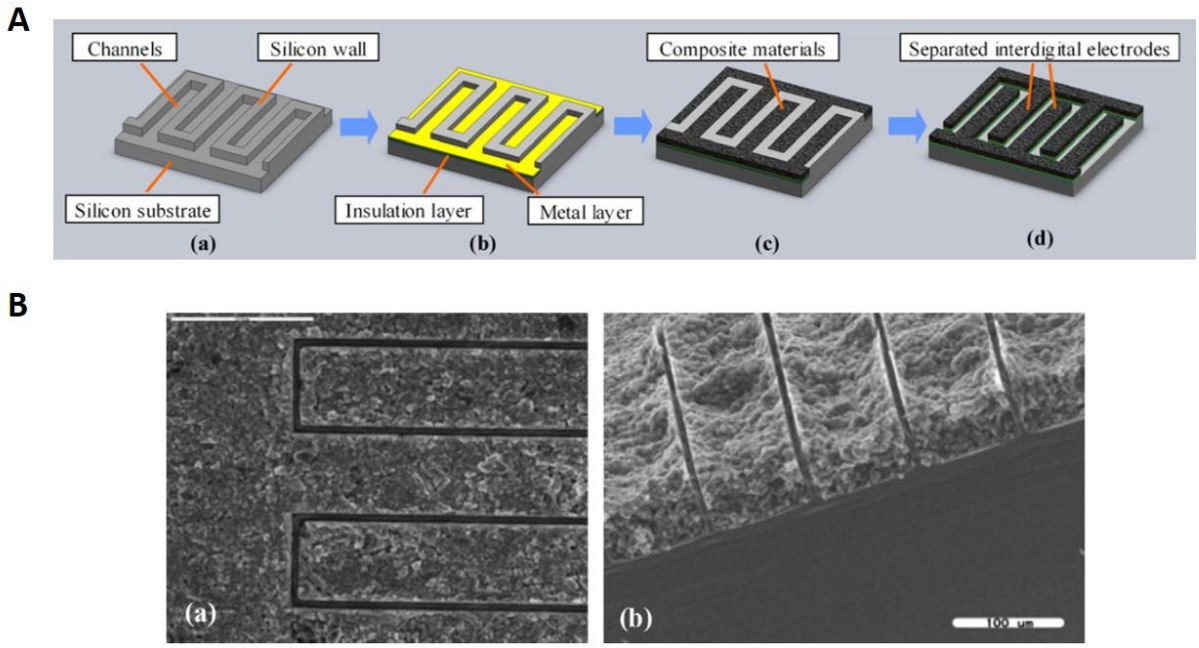

Figure I-19. (A) Procédé de micro-moulage pour la fabrication de micro-supercondensateurs 3D de carbone activé et (B) observations MEB d'un dispositif (*92*).

Une autre méthode d'encapsulation à souligner consiste à coller une lame de pyrex sur le silicium (*57*). En effet, Durou *et al.* ont rapporté la fabrication de micro-supercondensateurs de carbone activé performants, avec 81 $mF.cm^{-2}$ enregistrés dans un électrolyte organique de 1M NEt_4BF_4 dilué avec du PC et encapsulé par réticulation d'une résine photosensible à l'interface de la puce de silicium et d'une lame de verre borosilicaté (*57*). Le dispositif obtenu est présenté en Figure I-20. Ces procédés nécessitent néanmoins de nombreuses étapes de fabrication, et l'usage d'électrolytes gélifiés semble être la solution la plus prometteuse.

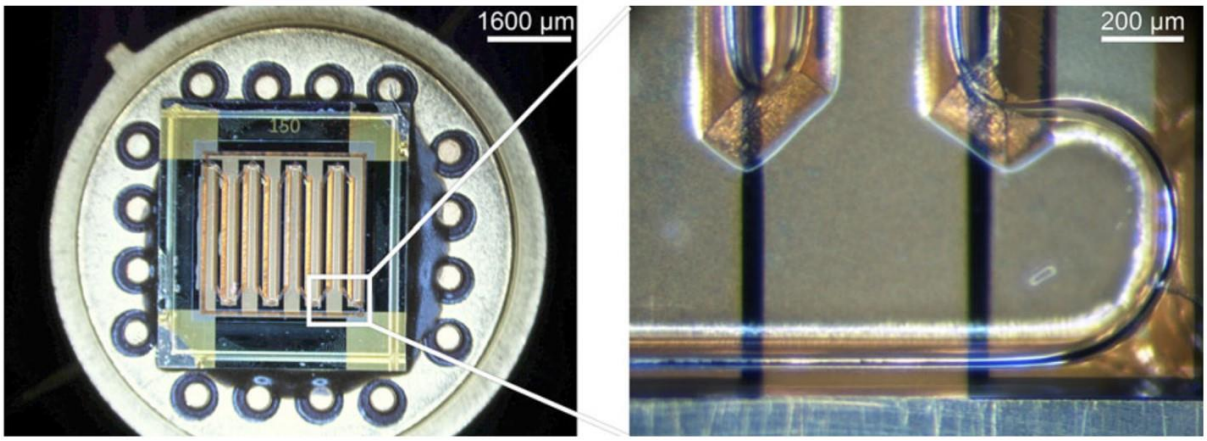

Figure I-20. Observations au microscope optique d'un micro-supercondensateur de YP50 contenant un électrolyte de 1M NEt_4BF_4+PC encapsulé (*57*).

- ***Architectures 3D***

Pour finir, on soulignera la tendance actuelle à aller vers l'utilisation d'architectures 3D pour augmenter la quantité de charges stockées pour une même surface projetée de dispositif (*93*). Ainsi, les substrats de silicium peuvent être creusés, voire nanostructurés pour démultiplier la surface de l'électrode. La matière active est généralement déposée sur ces structures de silicium pour augmenter la teneur en matière active de l'électrode, et atteindre des valeurs de capacité plus conséquentes. Un micro-dispositifs de RuO_2 3D a par exemple été réalisé par électrodéposition sur des piliers de silicium, et 23 $mF.cm^{-2}$ ont été rapportés pour un dispositif plan testé en milieu 0,1M Na_2SO_4 , avec cependant des électrodes de 80 µm d'épaisseur (*94*).

Une autre stratégie s'appuie sur la structuration en 3D du matériau d'électrode déposé sur un substrat silicium non structuré. A titre d'exemple, des structures en pylônes de carbone activé ont été obtenues par pyrolyse d'un empilement de résine SU-8 25 et SU-8 100 à 1000°C sous atmosphère de N_2/H_2 (95 : 5) (*95*). Les micro-dispositifs obtenus délivrent 12 $mF.cm^{-2}$ en milieu 1M H_2SO_4 après activation électrochimique. Une étape supplémentaire d'électropolymérisation a par la suite permis de préparer des micro-supercondensateurs de Ppy délivrant 78 $mF.cm^{-2}$, même si seulement 56% de la capacité initiale ont été enregistrés après 1000 cycles en 0,1M KCl (*96*).

Des électrodes de MnO_2 ont par ailleurs été préparées sur des structures 3D de nanotubes de silicium (Figure I-21) (*97*). Dans ces travaux, un précurseur de $MnSO_4$ est dissout dans l'acide sulfurique, puis des impulsions de potentiel sont appliqués pour réaliser l'électrodéposition de MnO_2. Une capacité de 670 $mF.cm^{-2}$ est rapportée pour une électrode testée en 0,5M Na_2SO_4. Les structures 3D doivent maintenant être réalisées sur des électrodes interdigitées.

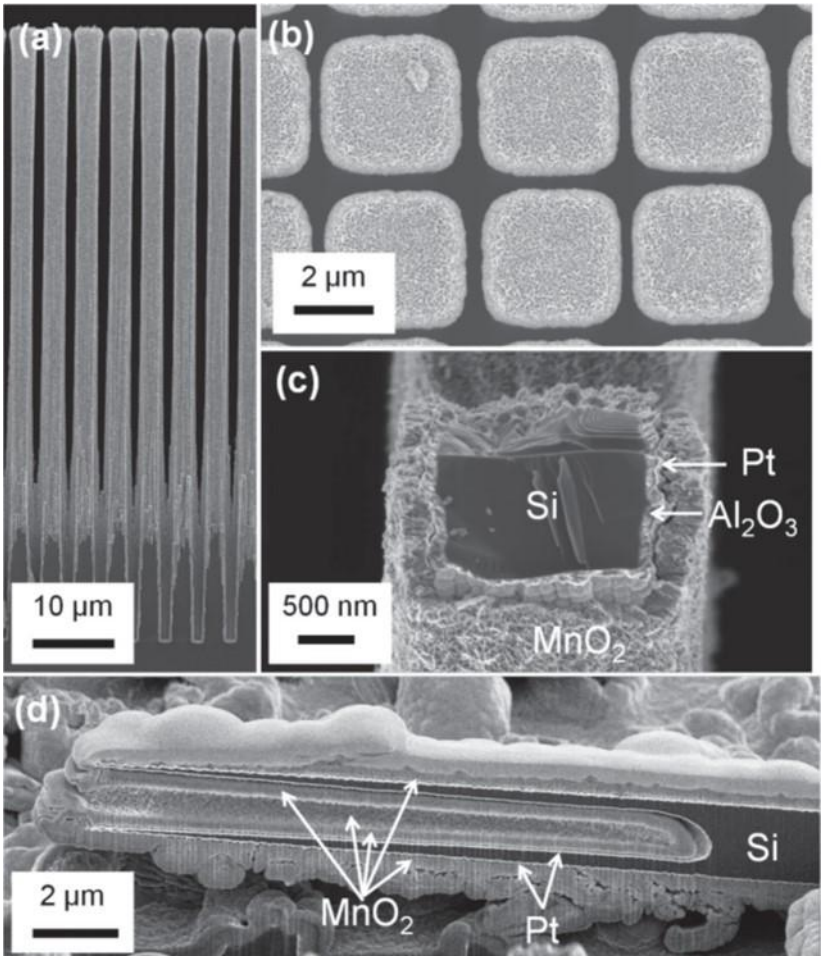

Figure I-21. Electrodéposition de MnO_2 sur nanotubes de silicium pour la réalisation de micro-supercondensateurs à forte capacité surfacique (*97*).

III.2. Micro-supercondensateurs flexibles

Le silicium s'est imposé comme matériaux de référence dans l'industrie des semiconducteurs. Cependant, la rigidité mécanique de ce dernier ne permet pas son utilisation dans des applications souples telles que les papiers électroniques (ou e-papers), vêtements intelligents et autres dispositifs biomédicaux (*98–103*). En effet, l'émergence de diodes émettrices de lumière, (light-emitting diodes, LEDs) pour dispositifs électroluminescents, signalisation ou logos, constitue une véritable aubaine pour la réalisation d'écrans pliables pour smartphones. Les vêtements électroniques, équipés de capteurs qui enregistrent et gèrent les signes vitaux et l'activité du corps humain, sont d'autres applications pressenties comme les futurs produits phares de notre société connectée. Encore faut-il pouvoir alimenter ces applications. Ainsi, des micro-supercondensateurs ont été intégrés sur substrats flexibles.

La voie idéale pour une commercialisation rapide reste l'adaptation des procédés classiques de la micro-électronique pour la préparation d'électrodes sur substrats polymères.

De ce fait, des micro-supercondensateurs ont été réalisés par empilement de couches Au/MnOx/Au/MnOx via évaporation sous faisceau d'électrons sur PET (*104*). La conductivité électronique médiocre de l'oxyde est alors compensée par la structuration en multicouches. La capacité volumique délivrée par les micro-dispositifs atteint 78,6 $F.cm^{-3}$, mais la faible épaisseur de matière active limite les performances par surface de dispositif à moins de 1 $mF.cm^{-2}$.

Pour tenter d'apporter une solution pour la fabrication à grande échelle, la sérigraphie (screen printing), une technique d'imprimerie qui repose sur l'usage de masques interposés entre le support à imprimer et une encre, semble prometteuse (*105*). Des micro-supercondensateurs à électrodes de MnO_2/OLC interdigitées ont été imprimés sur PET (Figure I-22), mais ne délivrent pas plus de 7 $mF.cm^{-2}$ avec un électrolyte gélifié de PVA/H_3PO_4 (*106*).

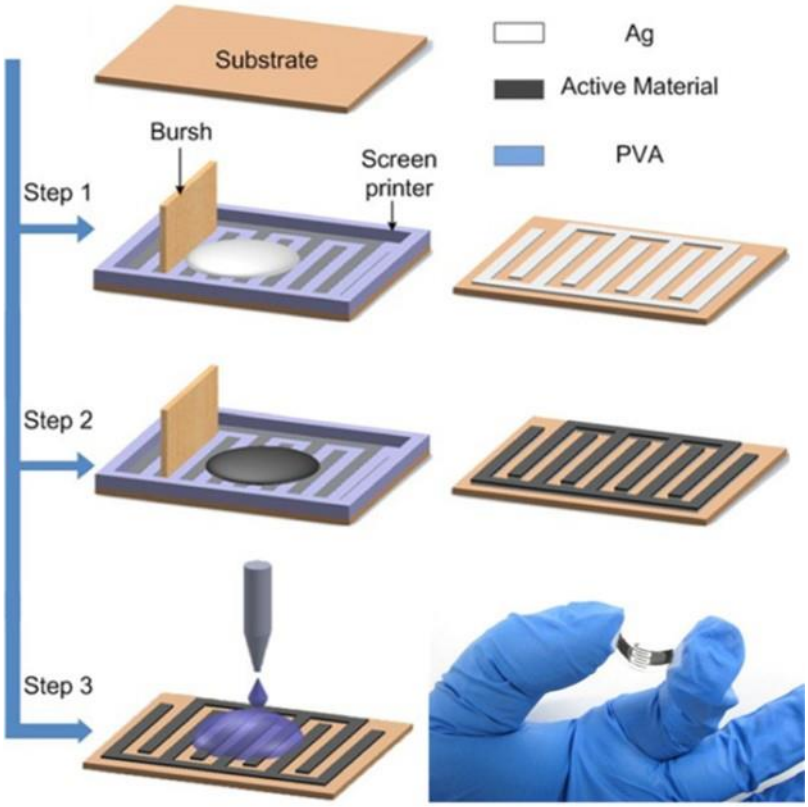

Figure I-22. Procédé de sérigraphie pour la réalisation de micro-supercondensateurs flexibles (*106*).

L'impression par jet d'encre utilisée pour la réalisation de micro-dispositifs sur galette de silicium a été transposée pour substrats flexibles et a ainsi permis de préparer des électrodes souples de matériaux capacitifs (*107*) et pseudocapacitifs (*87*,*108*). A titre d'exemple, des cellules asymétriques de $K_2Co_3(P_2O_7)$ (KCP) // graphène ont été imprimées sur substrat PET. Cependant, seulement 0,63 $mF.cm^{-2}$ (6,0 $F.cm^{-3}$) ont été rapportés avec un gel de PVA-KOH

(*109*), et la fabrication de micro-supercondensateurs imprimés à forte capacité surfacique reste à démontrer.

La Figure I-23 présente une technique de fabrication originale de filtration de graphène et de phosphorène, nouveau matériau 2D pseudocapacitif, à travers un masque en PTFE (*110*). Les dispositifs interdigités transférés sur PET délivrent 9,8 mF.cm^{-2} avec une tension de cellule de 3 V en liquide ionique de $BMIMPF_6$. Il reste maintenant à démontrer la faisabilité de cette technique à grande échelle.

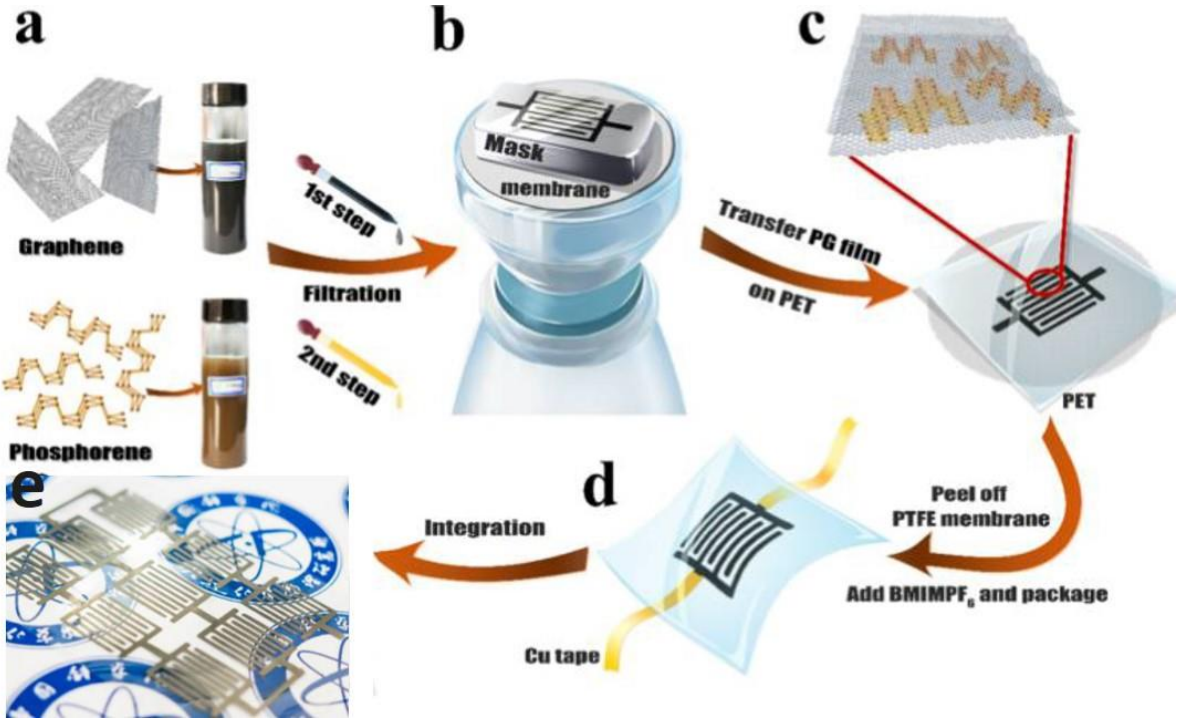

Figure I-23. Fabrication de micro-dispositifs à base de matériaux 2D par filtration à travers un masque (*110*).

Les techniques d'écriture laser directe semblent prometteuses pour la réalisation de micro-dispositifs à grand échelle. Arnold *et al.* publièrent l'un des premiers travaux de recherche concernant la fabrication de supercondensateurs par transfert induit par laser ou LIFT (laser induced forward transfer) (*20*) qu'ils brevetèrent par la suite (*111*). La Figure I-24 présente un schéma du montage. Un laser UV est utilisé pour transférer un matériau actif déposé sous forme d'encre sur un substrat donneur, vers un substrat accepteur. Dans le cas des micro-supercondensateurs, une encre à base de RuO_2 hydraté déposée sur un substrat borosilicaté est transférée vers un support de quartz recouvert d'or. L'électrode ainsi préparée délivrait 720 F.g^{-1} en milieu 0,5M H_2SO_4.

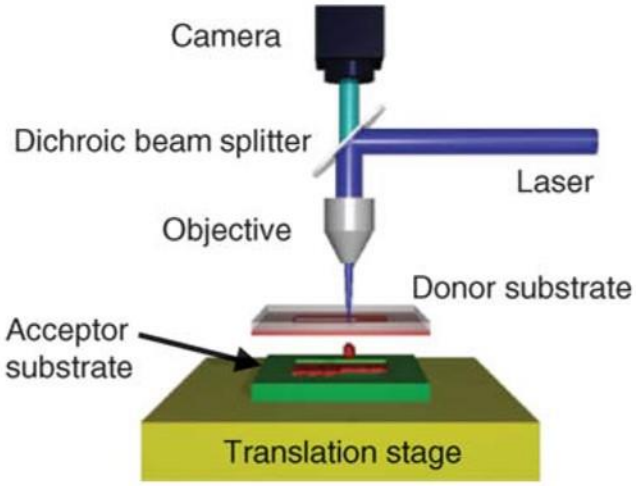

Figure I-24. Procédé de transfert par écriture laser (*112*).

Depuis, les équipements lasers ont été mis à profit de plusieurs façons. Des nanotubes de carbone ont été intégrés sur le polymère par transfert en voie sèche assisté par laser (Figure I-25) (*113*). Dans ce cas, le film polymère est appliqué à la surface du silicium recouvert de CNTs orientés verticalement, et les zones à transférer sont irradiées par laser (514 nm). L'échauffement apporté par le laser engendre le transfert du matériau actif tout en définissant le motif d'électrode. Une capacité surfacique de 0,43 mF.cm^{-2} a été enregistrée sur une fenêtre de potentiel de 3V en ionogel d'EMITFSI pour le micro-supercondensateur tout solide et flexible ainsi réalisé (*113*).

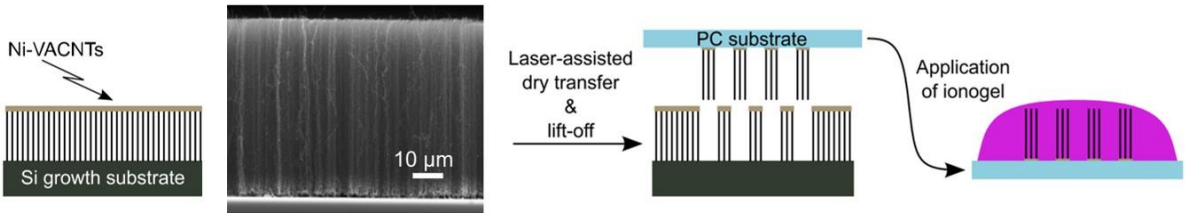

Figure I-25. Préparation de micro-supercondensateur par transfert de nanotubes de carbone sur polycarbonate (*113*).

Ici, le procédé nécessite une étape de préparation du matériau source sur galette de silicium (substrat donneur). Des fragments de matériau actif sont transférés vers le substrat (accepteur) flexible (sur lequel le dispositif final est réalisé). Cette technique se rapproche des techniques d'impression additive permettant la réalisation de structures 3D, multi-matériaux. Elle permet

également des transferts doux de matériaux fragiles (par exemple d'origine biologique), car ne nécessite pas de laser à forte puissance. Cependant, l'adhérence est plus limitée et un post traitement est généralement requis.

Le groupe de Kaner est l'un des pionniers de l'usage de l'écriture laser pour la préparation de cellules électrochimiques. Cette approche repose sur une transformation de phase induite localement par le laser. Une couche de matériau « précurseur » est au préalable déposée sur le substrat. Les épaisseurs des couches traitées sont limitées mais adhérentes. L'augmentation de l'épaisseur nécessite de répéter à plusieurs reprises le procédé en conservant l'alignement. Dans ces travaux, l'irradiation laser est utilisée pour réduire l'oxyde graphitique et obtenir du graphène, dénommé « laser-scribed graphene », soit graphène gravé par laser (LSG) (*114*). Des micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées ont ainsi pu être réalisés, et 2,3 $mF.cm^{-2}$ (3,0 $F.cm^{-3}$) ont été rapportés avec un électrolyte gélifié de PVA/H_2SO_4 (*52,115*).

Pour améliorer la conductivité des électrodes, une étude a récemment été menée sur l'écriture laser d'un mélange de GO et d'un précurseur d'or, l'acide chloroaurique ($HAuCl_4$) (*116*). Le mélange de précurseurs est alors étalé sur papier, puis irradié avec un laser infrarouge (1030 nm) et un laser vert (532 nm). Le laser pulsé infrarouge apporte une quantité de chaleur suffisante pour faire croître des particules d'Au au sein d'une structure poreuse de rGO, et confère aux électrodes une conductivité plus importante que lorsqu'un laser vert est utilisé (1.10^4 $S.cm^{-1}$ contre 4.10^3 $S.cm^{-1}$). Une nouvelle fois, l'épaisseur des couches obtenues est restreintes à 500 nm, et il faut répéter le procéder de dépôt et d'écriture cinq fois pour délivrer des capacités supérieures à 5 $mF.cm^{-2}$ (électrodes de 13,7 µm) avec une adhérence limitée.

En 2015, la fabrication de micro-supercondensateurs flexibles à base de LSG et de RuO_2 a été rapportée. Comme présenté en Figure I-26, l'écriture laser d'un mélange GO/$RuCl_3$ engendre de façon simultanée la réduction du GO et l'oxydation du $RuCl_3$ en RuO_2. La structure unique obtenue de RuO_2 enroulé dans des wraps de LSG confère aux électrodes des propriétés de conduction électronique bien meilleures que la majorité des électrodes à base d'oxydes (911 $S.m^{-1}$) (*117*). Les micro-supercondensateurs de LSG/RuO_2 délivrent 11,7 $mF.cm^{-2}$ (10,8 $F.cm^{-3}$) en milieu 1M H_2SO_4. La capacité de tels dispositifs reste modérée du fait de la faible teneur en RuO_2 des électrodes (33 µg dans chaque dispositif) et ne peut être augmentée en utilisant ce procédé (perte d'adhérence pour film plus épais).

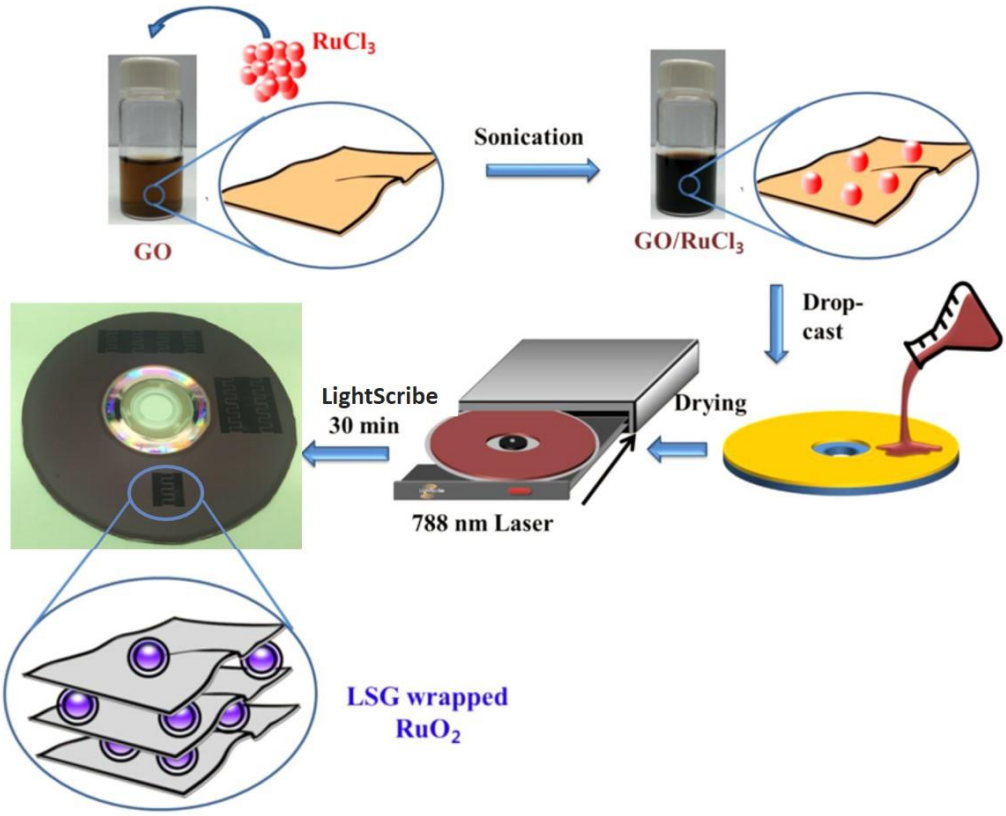

Figure I-26. Micro-supercondensateurs flexibles de LSG/RuO_2 préparés par écriture laser (*117*).

De manière plus directe, le groupe de Tour a entrepris de convertir un substrat polyimide (PI) en graphène induit par laser (laser-induced graphene, LIG) sous irradiation laser (*118*). La capacité des dispositifs interdigités obtenus atteint 9 mF.cm^{-2} avec un électrolyte gélifié de PVA/H_2SO_4 (*119*). Récemment, il a été démontré que l'usage d'un laser UV sous atmosphère contrôlée d'Ar permet d'obtenir une électrode carbonée de 531 m².g^{-1} avec une distribution de tailles de pore proche de celle des CDCs (*120*). Des capacités de 28,8 mF.cm^{-2} ont été rapportées après traitement au plasma O_2 (qui améliore l'affinité avec l'électrolyte gélifié de PVA/H_2SO_4). Une autre piste pour augmenter les performances des telles électrodes consiste en l'écriture laser de substrat de PI préparé à partir de poly(acide amique pyromellitic dianhydride-co-4,40-oxi-dianiline), dit PAA, mélangé avec un précurseur de bore (Figure I-27). Cette approche permet d'ajouter une contribution pseudocapacitive au courant, et d'atteindre une capacité de 16,5 mF.cm^{-2} avec 90% de rétention de capacité au bout de 12 000 cycles de charge /décharge (*121*). Néanmoins, seules des électrodes à base de carbone peuvent être préparées avec ce procédé, limitant ainsi les capacités des micro-supercondensateurs réalisés.

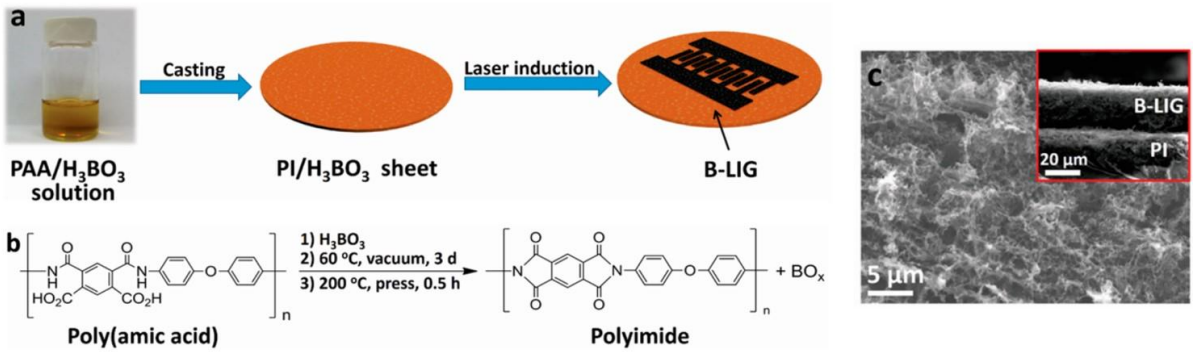

Figure I-27. Procédé de fabrication de micro-dispositifs à base de graphène dopé en bore par induction laser (*121*).

Des micro-supercondensateurs flexibles performants à base de MXenes ont récemment été rapportés (*122*). Dans ces travaux, une phase MXene de $Ti_3C_2T_x$ est préparée puis dispersée dans un solvant de NMP avec un liant de PVDF pour former une encre ; le mélange est appliqué sur du papier à imprimer et les électrodes interdigitées sont dessinées par ablation sous faisceau laser. Une capacité surfacique de 25 mF.cm^{-2} a été obtenue pour le dispositif testé avec un gel de PVA/H_2SO_4 (*122*). Ici, le faisceau laser est utilisé pour mettre en forme une couche continue par « gravure/ablation », c'est à dire retirer de la matière active, et non pour la faire adhérer. Accessoirement, la matière retirée n'est dans ce cas pas réutilisable. Dans le cas particulier de ces travaux, l'adhérence reste un des problèmes majeurs. On notera qu'un procédé similaire de micro-jet de plasma a également permis de réaliser des micro-supercondensateurs à partir d'un film de MWCNTs (*123*).

Pour continuer à augmenter les valeurs de capacités des micro-supercondensateurs, des électrodes épaisses pseudocapacitives ont été déposées sur des motifs de LIG par électrodéposition, et 234 mF.cm^{-2} (seulement 23,3 F.cm^{-3}) ont été rapportés pour des dispositifs interdigités de LIG-MnO_2 en PVA/LiCl (*124*).

Le LIG peut également être décoré avec du PANI par électropolymérisation d'aniline, et 90 mF.cm^{-2} ont été enregistrés pour de tels micro-dispositifs recouverts de PVA/H_2SO_4 (*124*). Les performances rapportées au volume de dispositif sont par contre restreintes par le transport des charges dans de tels matériaux (11,9 F.cm^{-3}). Pour augmenter la conductivité d'électrodes à base de polymère conducteur, des feuillets de graphène ont été décorés par polymérisation *in situ* de monomères d'aniline (*125*). L'empilement de feuillets de graphène exfolié (exfoliated graphene, EG) et de graphène fonctionnalisé avec du PANI (EG-PANI) a permis d'atteindre des conductivités électroniques de 2450 S.m^{-1} (contre < 1 S.m^{-1} pour le polymère seul), et ainsi

de préparer des micro-supercondensateurs flexibles délivrant jusqu'à 210 mF.cm^{-1} (436 F.cm^{-3}) avec un gel de PVA/H_2SO_4. Les densités d'énergie obtenues ont même atteint 20 µWh.cm^{-2} en utilisant un liquide ionique de $EMIBF_4$ (*125*), faisant de ces dispositifs flexibles les plus performants de l'état de l'art comme démontré sur le diagramme de Ragone en Figure I-28. De telles synthèses par voie humide sont cependant peu compatibles avec les techniques de microfabrication utilisées habituellement dans l'industrie de la micro-électronique.

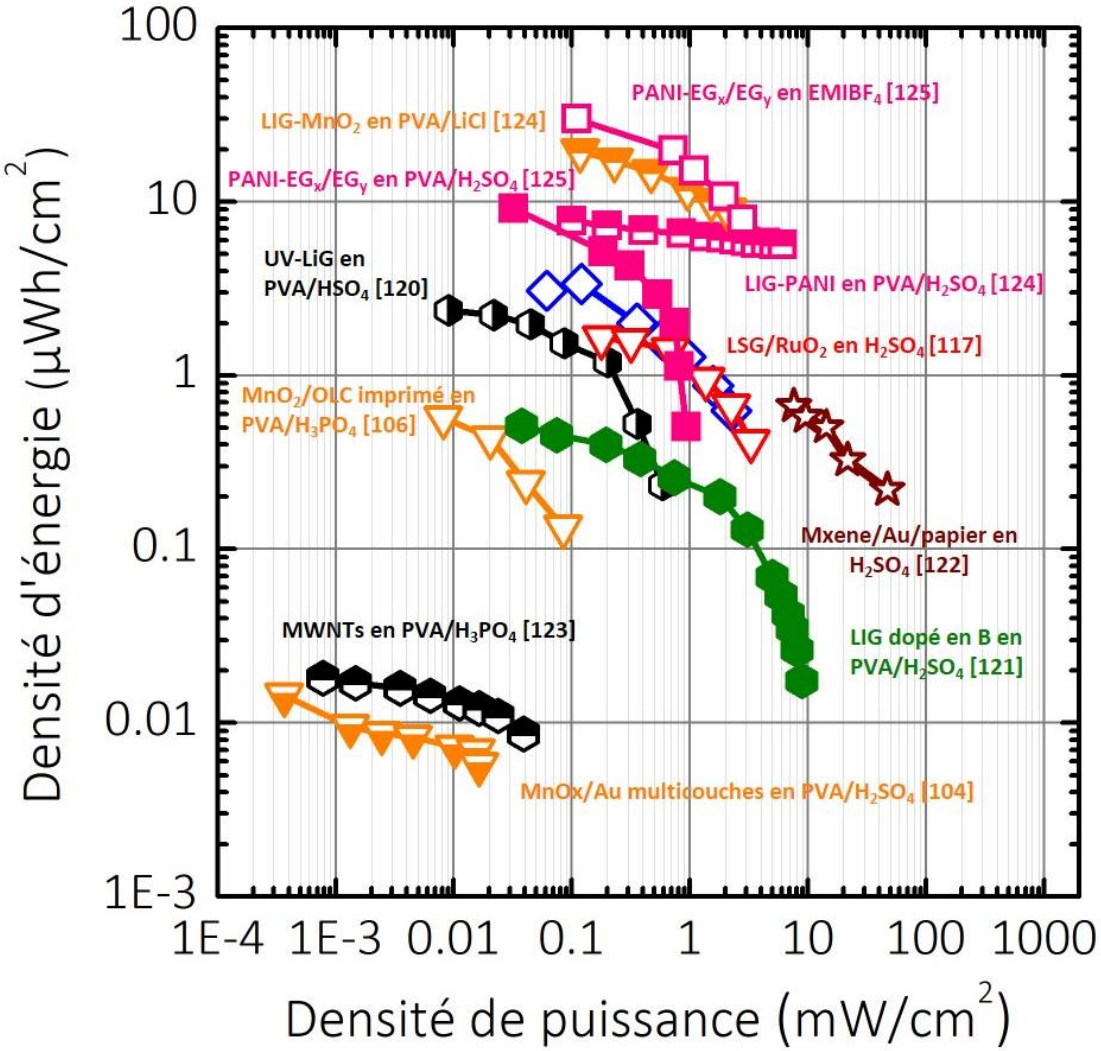

Figure I-28. Etat de l'art des micro-supercondensateurs en configuration planaire interdigitée intégrés sur substrats flexibles

IV. Objectifs de la thèse

IV.1. Films minces de carbone microporeux pour le stockage de l'énergie sur galette de silicium

Cette thèse est réalisée dans le cadre du projet MiSE (Micro-Sources d'Energie) financé par la Direction Générale de l'Armée, qui concerne la réalisation de micro-supercondensateurs performants sur silicium et sur substrat flexible. Dans le cadre de ce projet, P.Huang a réalisé en 2013 le dépôt et la conversion de films minces de TiC en CDC sur substrat silicium (*61*). Dans ces travaux, un film mince de TiC de 1,6 µm d'épaisseur est déposé par pulvérisation d'une cible de titane sous atmosphère d'acétylène (C_2H_2). Des motifs en peignes interdigités ont été réalisés par photolithographie et gravure sous atmosphère réactive de SF_6, avant de faire réagir le TiC avec un gaz de Cl_2 à 450°C pour finalement obtenir un film mince de carbone microporeux. L'évaporation de collecteurs de Ti/Au a permis de tester ces premiers dispositifs, et 1,5 mF.cm^{-2} ont été rapportés en électrolyte organique de 1M NEt_4BF_4 dilué en PC sur une fenêtre de potentiel de 2 V. Il aurait été cependant intéressant de sonder la signature électrochimique d'un tel film mince de CDC en configuration trois électrodes, pour vérifier que la taille des pores de carbone obtenue permettait de stocker à la fois les anions BF_4^- et les plus gros cations NEt_4^+. Une densité d'énergie de 0,83 mWh.cm^{-2} a été calculée pour une puissance de 83 mW.cm^{-2}, apparaissant ainsi comme un système prometteur lorsque l'on se reporte au diagramme de Ragone présenté en Figure I-18. Cependant, les films de CDC tendaient à se fissurer et se délaminer au cours du cyclage, témoignant d'une mauvaise adhésion sur le substrat. Cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces travaux, et a pour but de réaliser des électrodes de CDC adhérentes sur galette de silicium, en prenant soin d'ajuster les paramètres de chloration pour moduler les propriétés structurales des films de CDC obtenus, et donc les performances électrochimiques des électrodes. La mise en forme des collecteurs de courant est également l'une des clés pour augmenter les performances des électrodes, en cherchant à diminuer les résistances de cellule. La finalité de ces travaux est la réalisation de micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées de CDC.

IV.2. Méthode de fabrication simple pour la réalisation de micro-supercondensateurs flexibles

Un autre volet de cette thèse porte sur l'élaboration de micro-supercondensateurs flexibles. La conversion d'un précurseur carburé en CDC étant réalisée à haute température (*126*), il n'est pas envisageable de transférer les procédés utilisés pour l'intégration de micro-supercondensateurs sur silicium à un substrat flexible de type polymère. L'objectif est donc de pouvoir intégrer un matériau performant sur un support souple, en réduisant au maximum le nombre d'étapes de fabrication pour permettre la réalisation de micro-dispositifs flexibles à grande échelle. En effet, même si certains systèmes présentés dans la section précédente présentent des densités d'énergie supérieures à 10 $\mu Wh.cm^{-2}$, ces derniers reposent sur des procédés de fabrication qui ne sont pas toujours compatibles avec les techniques courantes utilisées dans l'industrie de la micro-électronique, et n'incarnent pas une solution viable à plus grande échelle. Par ailleurs, l'étude de l'état de l'art révèle que les performances des dispositifs souples à base de carbone sont globalement limitées en termes de densités d'énergie. L'usage de matériaux pseudocapacitifs idéaux, tel que le RuO_2, est par conséquent préféré dans cette étude. L'intérêt de cette thèse est donc de proposer un procédé simple permettant d'intégrer ces matériaux sur feuille de polymère, et de les mettre en forme pour préparer des micro-supercondensateurs flexibles.

Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales

I. Matériaux d'électrode et caractérisations structurales

I.1. Carbones dérivés de carbures

Les carbones dérivés de carbures, ou CDCs, sont des carbones exclusivement microporeux (contrairement aux carbones activés) dont les tailles de pores sont de l'ordre du nanomètre. Les CDCs sont obtenus par extraction des atomes métalliques d'un précurseur carburé (noté *MC*) via la réaction de chloration (Eq. II-1) (*34*) :

$$MC + nCl_2 \rightarrow MCl_{2n} + C_s \qquad \text{II-1}$$

où M est un métal de transition.

Lorsque les atomes métalliques quittent la structure du carbure, les atomes de carbones se réorganisent et forment une structure désordonnée composée de liaisons sp^2 et sp^3. La taille moyenne[1] des pores – et donc la distribution en taille – des CDCs obtenus est influencée par le choix de carbure précurseur et la température, comme le montre la Figure II-1 (*34*).

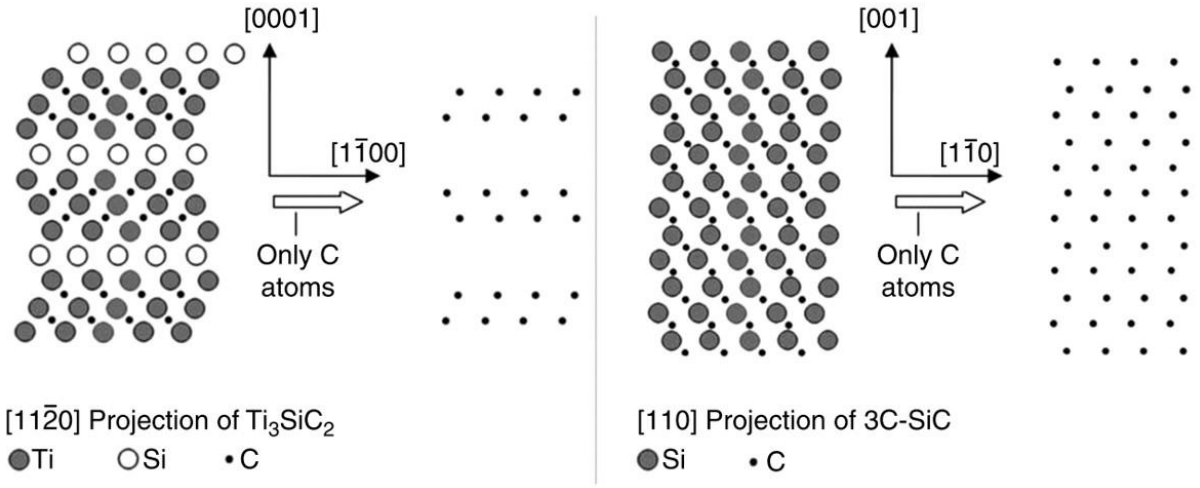

Figure II-1. Schéma des mailles cristallines de précurseurs de Ti_3SiC_2 (gauche) et de SiC (droite) avant et après chloration (*34*).

[1] La taille moyenne des pores est obtenue en considérant un modèle NLDFT de type « slit pore ».

Le Tableau II-1 résume les caractéristiques principales de CDCs préparés à partir de différents précurseurs carburés (*127*).

Tableau II-1. Taille moyenne de pores et surfaces BET de CDC issus de différents carbures (*127*)

CDC	$T°_{Cl}$ (°C)	d (nm)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
B_4C-CDC	600	1,25	1150
NbC-CDC	700	0,79	1864
SiC-CDC	600	NA	675
TaC-CDC	700	0,82	1963
Ti_2AlC-CDC	600	1,4	650
TiC-CDC	600	0,74	1270
Ti_3SiC_2-CDC	600	0,68	NA
VC-CDC	600	0,60	1266
WC-CDC	700	1,27	474

Dans ces travaux de thèse, c'est le carbure de titane (TiC) qui a été choisi comme précurseur pour la préparation de CDC (Figure II-2).

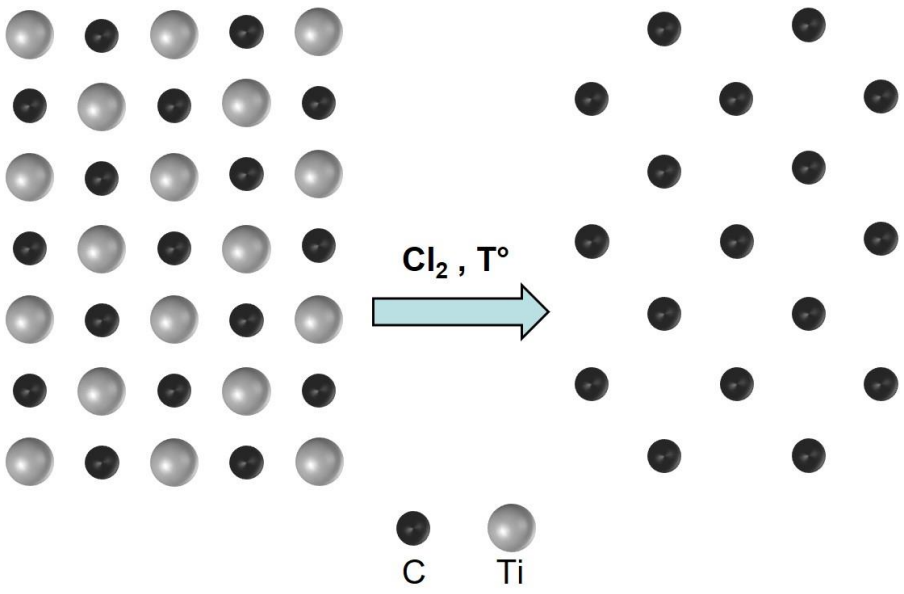

Figure II-2. Vue en projection [100] du TiC avant (gauche) et après (droite) chloration.

I.2. Caractérisation des CDCs

Les CDCs sont obtenus par chloration d'un film de TiC. Ainsi, la conversion du TiC en CDC est vérifiée par spectroscopie Raman.

- *Spectroscopie Raman*

La spectrométrie Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels dans un matériau. Pour observer l'effet Raman, un milieu matériel est éclairé par une lumière monochromatique ($\lambda = 532\ nm$), provenant d'une source laser. Une partie des photons constituant cette radiation est réfléchie ou transmise, tandis qu'une fraction est diffusée dans toutes les directions de l'espace (Figure II-3).

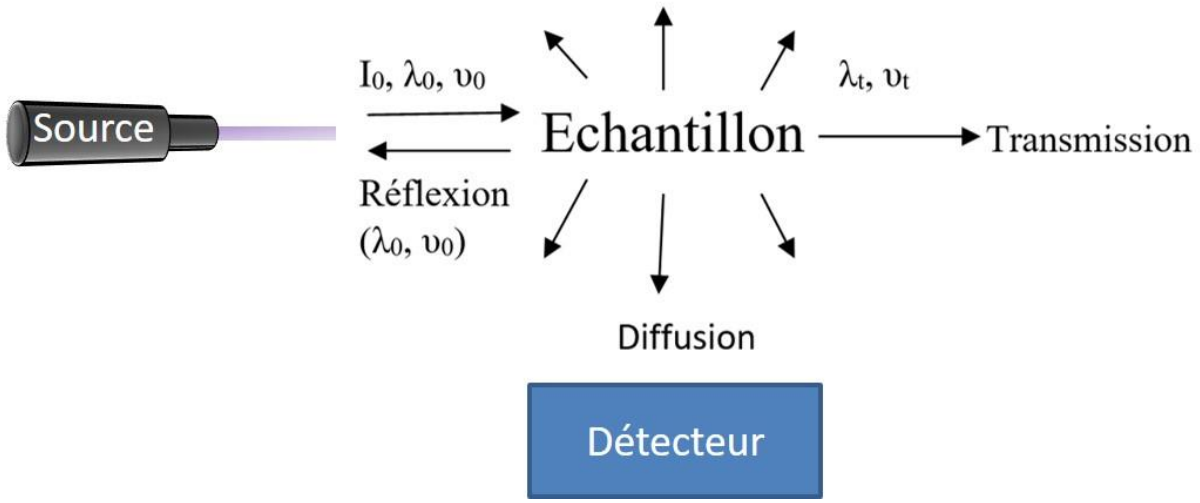

Figure II-3. Principe de la spectroscopie Raman.

Parmi les photons diffusés, on distingue ceux dont la fréquence ν_d (en cm^{-1}) est identique à la fréquence ν_0 du rayonnement excitateur (diffusion élastique dite de Rayleigh) de ceux dont ν_d est différente de ν_0 (diffusion inélastique Raman dite de Stokes et anti-Stokes). On obtient ainsi un spectre de raies ou bandes, caractéristique des liaisons moléculaires considérées (Figure II-4).

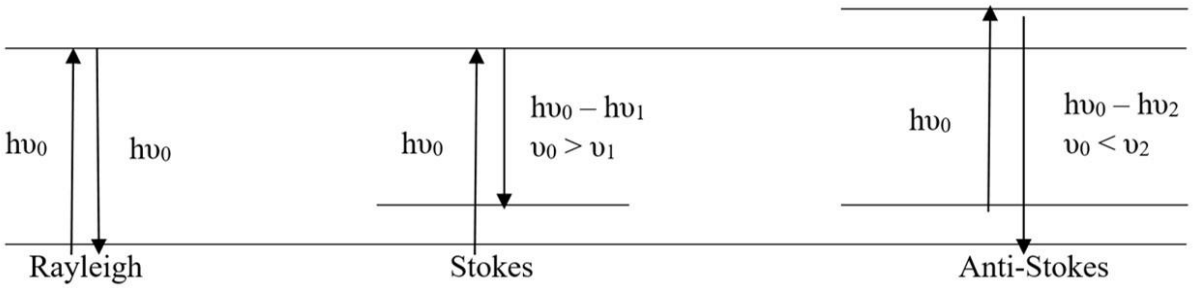

Figure II-4. Modes de diffusion de l'onde incidente par l'échantillon.

Le signal obtenu pour un carbone graphitique est lié à la structure de bande d'un feuillet de graphène présentée en Figure II-5 (*128,129*).

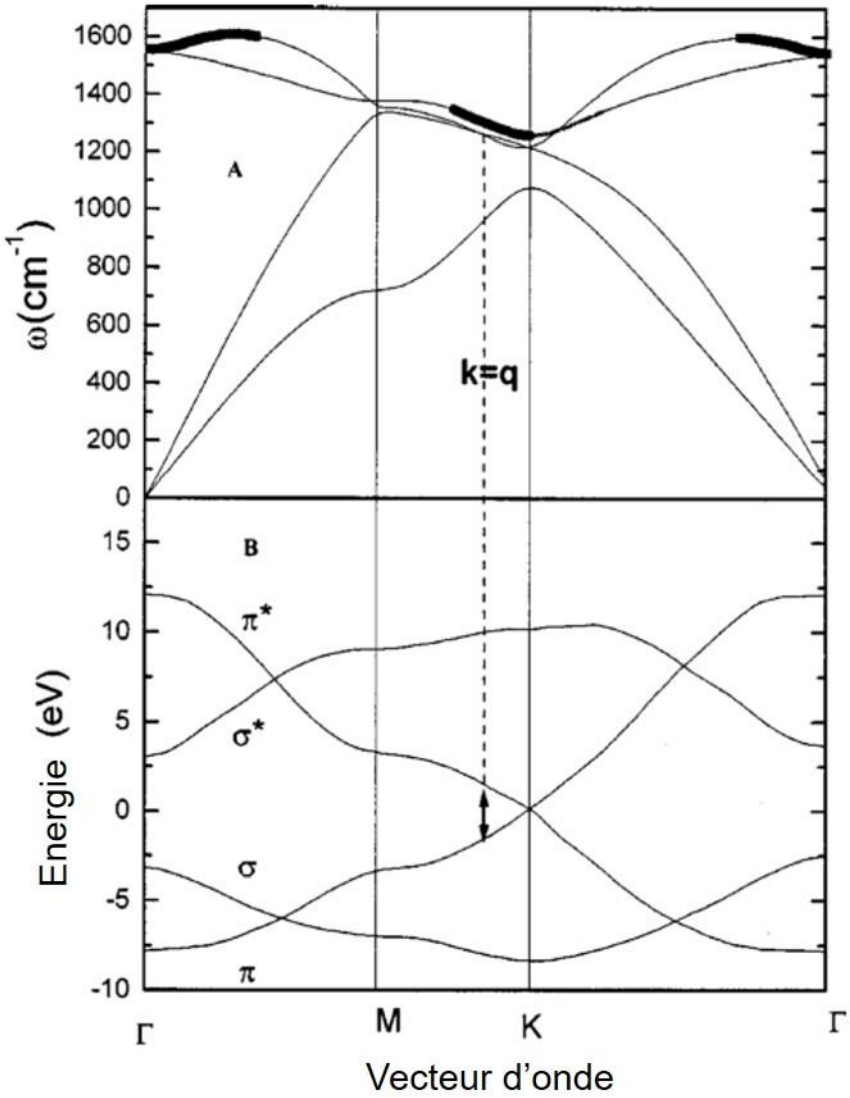

Figure II-5. Structures de bandes d'énergie du graphite (*128,129*).

On remarque que le gap d'énergie entre les états π et π* diminue pour devenir nul au niveau de la zone de Brillouin. De ce fait, dans le domaine du visible, les photons excitent préférentiellement les états π (*130*).

Les lignes notifiées en gras entre les vecteurs Γ et K correspondent aux modes de vibration E_{2g} et A_{1g} du graphite. Ces modes de vibrations sont représentés en Figure II-6. Alors que le mode G implique l'élongation des liaisons sp^2 dans le plan, il ne nécessite en aucun cas la présence de cycles aromatiques de carbone, et s'exprime ainsi à n'importe quel site sp^2, aromatique ou oléfinique (*130*). Le pic associé est situé autour de 1580 cm^{-1}.

Le second pic visible pour le carbone (mode D) est observable pour des nombres d'onde de 1350 cm^{-1} environ. Le mode D du carbone impliquant les phonons frontaliers au vecteur d'onde K (A_{1g}) n'est pas autorisé dans un graphite parfait et s'exprime uniquement lorsque du désordre est introduit dans la structure du carbone (*130*). Par ailleurs, l'intensité du signal Raman associée est liée principalement au regroupement des atomes en anneaux (*130*).

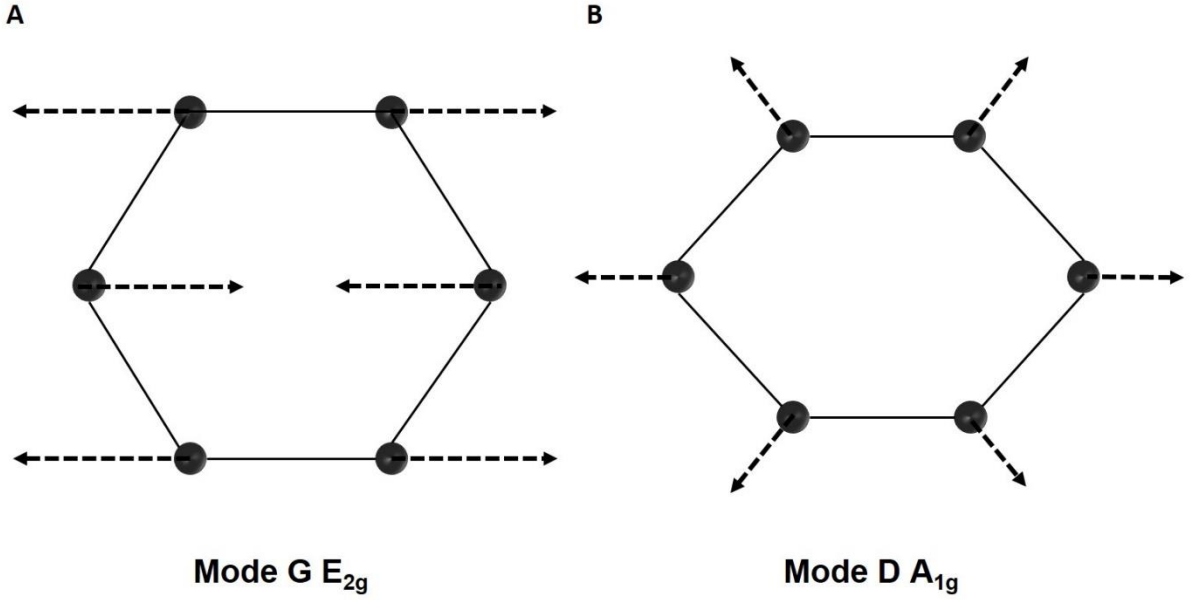

Figure II-6. Mode de vibration (A) E_{2g} et (B) A_{1g} du carbone.

Tuinstra and Koenig ont établi une relation entre le rapport d'intensité des pics D et G et la longueur des clusters de carbone L_a :

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \qquad \textit{II-2}$$

avec C(λ) une constante dépendante de la longueur d'onde d'excitation utilisée.

En effet, lorsque la structure du carbone évolue depuis un graphite parfait vers un graphite nanocristallin, le carbone monocristallin devient polycristallin, et on admet qu'il ne contient aucuns sites sp^3 (expression uniquement du mode G) (*130*). Puis, lorsque le carbone s'amorphise, des défauts (sites sp^3) sont peu à peu introduits dans la structure, engendrant l'expression du mode D. Le nombre de clusters de carbone diminue – se traduisant par une diminution du pic G – tandis que la symétrie des anneaux de carbone est conservée, c'est pourquoi le rapport I(D)/I(G) augmente. A une longueur de cluster critique, les cycles aromatiques se distordent, puis finissent par s'ouvrir, engendrant une atténuation du mode D alors que le mode G est conservé (conservation du nombre de sites sp^2, qui persistent dans les chaines aliphatiques engendrées par l'ouverture des cycles aromatiques). L'amorphisation

aboutit à un carbone désordonné, comportement presque exclusivement des liaisons de type sp^2. Les conséquences sur le spectre Raman associé sont les suivantes (*130*) :

- Le pic G se déplace vers des nombres d'onde plus faibles
- L'équation de Tuinstra et Koenig n'est plus valide et le rapport d'intensité I(D)/I(G) est proportionnel à L_a^2 (Figure II-7)
- I(D)/(IG) tend vers 0

De plus, les pics de second ordre bien définis pour un carbone graphitique disparaissent pour ne laisser qu'un épaulement entre 2400 cm^{-1} et 3100 cm^{-1}.

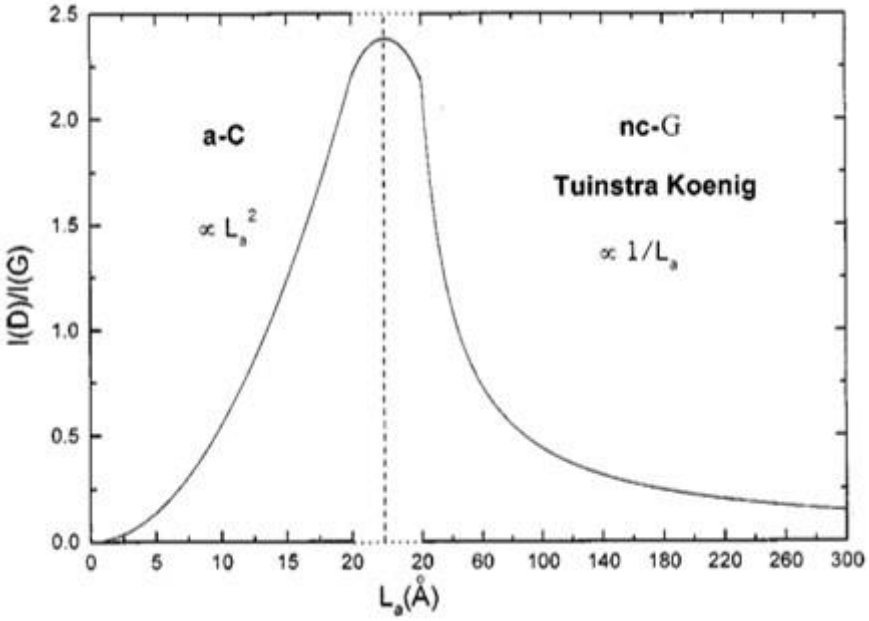

Figure II-7. Evolution du rapport I(D)/I(G) avec la longueur des clusters de carbone (*130*).

Dans ces travaux, un microscopie confocal RAMAN Labram HR 800 est utilisée pour étudier l'évolution de la structure des CDCs en fonctions des conditions de chloration.

- *Adsorption gazeuse*

La distribution en tailles de pores et la surface spécifique des films de CDC réalisés au cours de ces travaux sont évalués par adsorption gazeuse. Cette technique repose sur l'adsorption-désorption physique d'un gaz – l'adsorbat – à la surface d'un solide (*131*,*132*). La désorption n'est autre que le mécanisme inverse.

Plus précisément, la physisorption consiste en la formation d'interactions de faible intensité (Van der Waals) entre l'adsorbat – le gaz – et l'adsorbant – l'échantillon –, ne modifiant pas les propriétés du solide considéré. La mesure du volume de gaz adsorbé s'effectue à différentes pressions d'équilibre – comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante du gaz d'analyse (P°) – menant à l'obtention d'une isotherme d'adsorption. A partir de cette dernière, il est possible de déterminer la surface spécifique et la distribution en tailles de pores d'un échantillon. Concernant notre étude, les isothermes d'adsorption des films de CDC sont obtenues par adsorption d'argon. L'appareil utilisé est un ASAP 2020 V3.04 H de la société Micromeritics. Selon l'IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry), six grands types d'isotherme d'adsorption-désorption peuvent être définis (Figure II-8) (*133*).

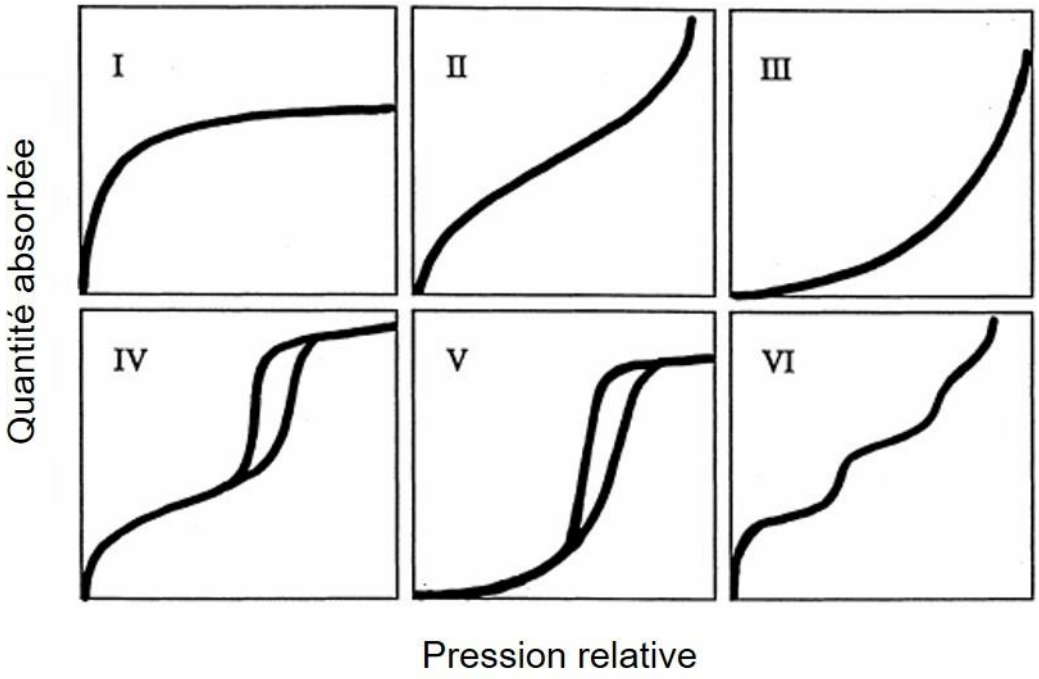

Figure II-8. Isothermes d'adsorption-désorption définies par l'IUPAC (*133*).

A titre d'exemple, l'isotherme d'adsorption de type I est caractéristique des matériaux exclusivement microporeux, pour lesquels la quasi-totalité des molécules de gaz sont absorbées

à basse pression. A l'inverse, l'isotherme de type IV est obtenue pour des matériaux mésoporeux présentant un phénomène d'hystérésis à pression relative élevée lors de la désorption.

La surface spécifique des échantillons est calculée en utilisant l'équation de Brunauer – Emmett – Teller (BET) (*134*). En effet, le modèle BET relie la quantité de gaz adsorbée dans N couches d'adsorption à la pression relative P/P_0 selon l'équation II-3:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n_{ads}(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{n_{mono}C} + \frac{C-1}{n_{mono}C}\cdot\frac{P}{P_0} \qquad \textit{II-3}$$

où n_{ads} désigne la quantité d'adsorbat (mol), n_{mono} la quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche de molécules (mol), C une constante liée aux énergies des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant et à la température d'adsorption (sans unités). En traçant $\frac{\frac{P}{P_0}}{n_{ads}(1-\frac{P}{P_0})}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, n_{mono} est extrait et réutilisé dans l'équation II-4:

$$S = \frac{n_{mono}N_A a}{m} \qquad \textit{II-4}$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, *a* la surface occupée par une molécule du gaz utilisé (0,166 nm² pour l'argon à 77 K) et m la masse de l'échantillon.

Ce modèle n'est toutefois utilisé qu'à titre d'indication pour des matériaux microporeux (*134*).

En ce qui concerne la distribution des tailles de pores, le gaz utilisé est le dioxyde de carbone et non plus l'argon, plus adapté pour l'étude d'un matériau microporeux (*135*). L'appareil utilisé est un Belsorp-mini II (Japon). La distribution des tailles est calculée par la méthode GCMC (Grand Canonique Monte Carlo). Cette méthode semi-empirique s'appuie sur le formalisme de la mécanique statistique, pour lequel les propriétés macroscopiques d'un système s'expriment sous forme d'intégrale de l'ensemble des états microscopiques du système (*136*). La méthode Monte Carlo repose sur l'utilisation de nombres aléatoires, permettant d'estimer cette intégrale en simulant les propriétés statistiques d'un nombre important de répliques du système (*136*).

L'isotherme d'adsorption expérimentale θ^{exp} s'exprime alors comme la superposition d'isothermes correspondant à chaque taille de pores H_j, pressions P et température T, appelés

isothermes locales θ_L – déterminées par GCMC – avec une masse correspondant à la distribution de tailles de pores $f(H_j^*)$ selon l'équation II-5 (*137*):

$$\theta_i^{\exp} = \sum_{j=1}^{m} \theta_L(H_j^*, P_i, T) f(H_j^*) \delta H_j^* \qquad \textit{II-5}$$

où m est le nombre d'intervalles utilisés dans l'analyse, et H^* est le point médian de chaque intervalle.

Les calculs sont réalisés par le logiciel Belsorp mini. La masse de matière nécessaire pour établir ces mesures d'adsorption gazeuse est de l'ordre de 10 mg. Pour s'affranchir des variations liées au substrat de silicium, les mesures sont effectuées sur des films de CDC auto-supportés.

II. Procédés de microfabrication

La fabrication de matériaux sous forme de films minces est réalisée de multiples façons dans l'industrie des semiconducteurs. Tandis que les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) reposent sur l'utilisation de précurseurs gazeux qui réagissent à la surface du substrat, les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) s'appuient sur des mécanismes purement physiques tels que l'évaporation, la condensation et le bombardement d'ions. Dans ces travaux, ce sont ces dernières qui sont privilégiées. Les procédés de micro-fabrication sur silicium présentés ci-après ont été réalisés en salle blanche à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies.

II.1. Pulvérisation cathodique magnétron à courant continu

Le procédé de pulvérisation permet de déposer de nombreux matériaux métalliques ou céramiques sous forme de films minces sur un substrat. La pulvérisation repose sur une série d'étapes réalisées sous atmosphère raréfiée (vide secondaire à 3×10^{-6} mbar), avec la formation d'un plasma en soumettant un gaz à un champ électrique, puis arrachement progressif des atomes d'une cible qui viennent ensuite se condenser à la surface du substrat. Il est également possible d'utiliser un gaz d'éléments actifs, afin de modifier la composition du film déposé par rapport à la cible (pulvérisation dite réactive). Cette technologie est la plus commune de par sa facilité de mise en œuvre et son coût limité. Bien que des couches uniformes soient obtenues,

la limite de la pulvérisation cathodique réside dans le fait que les couches déposées ne sont pas conformes sur des surfaces structurées non planes.

Dans cette thèse, une cible de TiC (pureté 99,5 %) de 10 cm de diamètre et d'épaisseur 6 mm (Neyco) est pulvérisée sous atmosphère d'argon dans un bâti de pulvérisation DP 650 (Alliance Concept). Un générateur de tension continue alimente la cathode (un générateur Radio Fréquence n'est pas nécessaire compte tenu du caractère conducteur du matériau à déposer). Le substrat est maintenu à 70 mm de la cible pour obtenir une épaisseur de dépôt homogène sur tout le substrat. Les ions Ar^+ et les électrons libres créés à partir du gaz constituent le plasma. Ils sont ensuite accélérés et fournissent de l'énergie par collision aux atomes du matériau cible. Plusieurs mécanismes s'opèrent simultanément, à savoir l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident à la surface de la cible, ou l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge (Figure II-9).

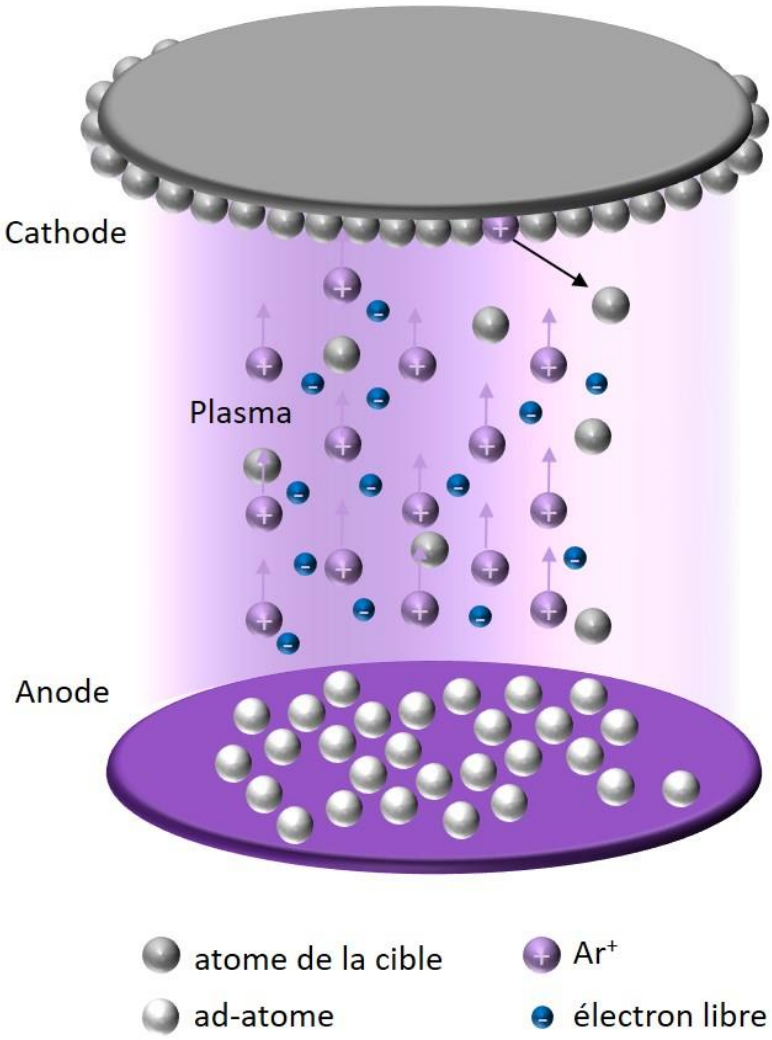

Figure II-9. Principe de pulvérisation par bombardement ionique d'une cible.

Afin d'augmenter la vitesse de dépôt – seulement de ~0,1 µm.h^{-1} dans ces conditions –, l'ajout d'un magnétron permet d'obtenir un plasma stable et ainsi d'atteindre des vitesses de dépôt de l'ordre de 10 µm.h^{-1}. Un autre avantage de l'utilisation d'un magnétron est la diminution de la pression d'amorçage de la décharge au centième de millibar, ce qui favorise la synthèse de revêtements plus denses.

II.2. Photolithographie

Un procédé de photolithographie est utilisé pour réaliser des motifs/structures sur les couches déposées. Les motifs sont définis en utilisant une résine photosensible préalablement exposée à un rayonnement UV au travers de masques de chrome, permettant ainsi de conserver les zones non exposées dans le cas d'une résine positive. Ces résines comportent (*138*):

- une matrice polymère, souvent de type formaldéhyde, dont la solubilité dans un développeur est de l'ordre de 15 nm.s^{-1}, et qui confère au film sa tenue mécanique.
- un composé photoactif tel que le diazonaphtoquinone (DNQ) dans les résines positives.
- un solvant qui détermine la viscosité de la résine (principalement un mélange propylène glycol monométhyl éther acétate).

Le composé photoactif forme des liaisons hydrogène avec le polymère, ce qui diminue considérablement la solubilité de la résine dans les développeurs alcalins. La vitesse de dissolution du film dans le développeur devient 1 à 2 nm.s^{-1} (*139*). Durant l'exposition, le composé photoactif se transforme et libère de l'acide carboxylique qui augmente considérablement la solubilité du film jusqu'à 100 nm.s^{-1} (*139*). Pour les résines négatives, l'exposition UV entraine une polymérisation et ce sont les zones non exposées qui sont cette fois dissoutes par le développeur.

Dans ces travaux, les résines et développeurs utilisés sont commerciaux. Le substrat de silicium est enduit d'une résine photosensible positive par centrifugation par tournette. Généralement, l'épaisseur de résine est de 1 µm, mais une résine épaisse (36 à 40 µm) est préférée en vue de l'étape de gravure. Ce sont la vitesse de centrifugation (entre 1500 et 4500 tours/min), la viscosité de la résine et le temps de centrifugation qui régissent l'épaisseur et l'uniformité du résinage. Un recuit dit "soft-bake" est réalisé pour durcir la résine et éliminer le solvant. La résine est ensuite insolée à travers un masque comprenant des zones transparentes et opaques aux rayonnements ultra-violets, avant d'être révélée (élimination des zones dont la solubilité a changée). Un aligneur MA/BA6 SÜSS Microtec est utilisé avec une source lumineuse de longueur d'onde λ= 365 nm.

II.3. Procédé de gravure

Une fois que le motif souhaité est déposé sur l'échantillon, il est possible de recourir à des procédés de gravure. Les étapes de gravures permettent de retirer les zones de matière non désirées. Ainsi, une partie du film mince est protégée par la résine, et l'autre est exposée à un réactif. La gravure s'opère alors, jusqu'à ce que le matériau disparaisse complètement (ou que le procédé soit arrêté). Contrairement à la gravure par voie humide, où le réactif est une solution, la gravure par voie sèche s'effectue à l'aide d'un plasma. Les espèces ionisées attaquent alors la surface exposée. La gravure par faisceau d'ions (inductively coupled plasma, ICP) est une gravure physique, par bombardement des ions du gaz ionisé sur la surface de l'échantillon, tandis que la gravure ionique réactive (reactive ion etching, RIE) repose à la fois sur des mécanismes physiques et chimiques. De manière générale, la contribution physique de la gravure est plus importante lorsque la puissance du plasma est augmentée, ou si l'on introduit un gaz non réactif dans la chambre. Dans le cadre de cette thèse, un bâti de gravure STS DRIE est utilisé pour réaliser les motifs interdigités par procédé Bosch selon lequel des radicaux fluorés sont engendrés par le plasma et réagissent avec le silicium pour former des espèces volatiles SiF_4.

II.4. Ecriture laser

L'écriture laser directe (ELD) à partir de précurseurs métalliques par exposition à un rayonnement laser de forte densité de puissance est un procédé initialement développé dans le secteur de la microélectronique pour répondre aux besoins de réalisation de dépôts localisés. La principale motivation a été de pouvoir métalliser localement une surface à l'échelle du micromètre sans altérer les zones non exposées, et sans recourir aux techniques à base de masques physiques. La technique s'est naturellement développée pour la réalisation de pistes métalliques conductrices (Cu, Ag, Au, …). Elle a ensuite été étendue à d'autres types de matériaux et d'applications dont l'électronique flexible.

Cette technique consiste à irradier un matériau déposé au préalable sous forme de film sur un substrat. Le film comprend un précurseur de matériau qui peut être sous forme moléculaire, de nanoparticules, dispersé (ou non) dans un matériau organique. Le passage du laser entraine localement une réaction chimique thermiquement activée, qui selon la nature du dépôt implique la décomposition du précurseur, un changement d'état d'oxydation, et/ou la formation de sous-produits à base de carbone. En particulier, cela s'accompagne parfois d'une conversion du substrat en graphène, dit laser-induced graphene, soit graphène induit par écriture laser (LIG). Les paramètres qui régulent ces phénomènes sont la densité de puissance (en $W.cm^{-}$

^{2}), le diamètre du point de focalisation (en µm), la vitesse d'écriture (mm.s^{-1}) et le taux de recouvrement entre deux trajets du faisceau.

Outre sa rapidité, l'écriture laser directe offre une grande flexibilité en termes de géométrie d'électrode, grâce au pilotage de la table porte échantillon par ordinateur.

La technique d'écriture laser directe comprend 4 grandes étapes :

- une phase de préparation d'une solution de précurseur. Sa composition peut être issue de produits exclusivement commerciaux, ou nécessiter une étape préliminaire de synthèse chimique.
- une phase de dépôt d'une solution de précurseur sur l'ensemble de la surface. Les techniques couramment utilisées sont le trempage/évaporation, spray, jet d'encre, ou la tournette (spin-coating).
- une phase d'écriture laser, sur les zones à recouvrir avec le motif désiré.
- si besoin, une dernière phase de nettoyage, qui vise à éliminer les résidus de précurseurs non décomposés.

Ces étapes peuvent être enchainées plusieurs fois afin d'engendrer des structures complexes.

Dans ces travaux, nous nous sommes orientés vers la technique de trempage/évaporation ou la technique de tournette (spin-coating) pour le dépôt de précurseurs. Un premier banc d'écriture laser réalisé au laboratoire de physico-chimie des nano-objets (LPCNO) a permis de réaliser une étude préliminaire des paramètres d'écriture. Un premier laser de longueur d'onde 532 nm et de puissance maximale 1 W a été utilisé.

Dans un deuxième temps, l'acquisition d'un système commercial a conduit à la fabrication de micro-dispositifs. La base est un banc de lithographie laser habituellement utilisé pour l'insolation de résines, mais avec une ligne optique adaptée aux besoins de l'écriture laser (λ = 405 nm et puissance maximale de 285 mW), un module d'alignement pour réaliser des dépôts successifs de matériaux, une table porte échantillon avec un déplacement piloté. Le logiciel de pilotage offre la possibilité de créer des dessins via le logiciel intégré, ou de les importer après définitions à partir de logiciels de design de la micro-électronique (format GDS, …). La machine acquise est une Dilase 250 de la société française KLOE, adaptée aux besoins de l'étude. Celle-ci a été installée en salle blanche à l'AIME localisée à l'INSA dans un espace rénové (présenté en Figure II-10).

Figure II-10. Equipements destinés au procédé de gravure laser.

III. Méthodes de caractérisation électrochimique

La caractérisation électrochimique des électrodes et dispositifs est réalisée au CIRIMAT à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VMP3 de Biologic, piloté par le logiciel EC-Lab.

Trois techniques électrochimiques ont été utilisées durant ces travaux de thèse : la spectroscopie d'impédance électrochimique (electrochemical impedance spectroscopy, EIS), la chronoampérometrie (CA) et la voltammétrie cyclique (cyclic voltammetry, CV) ; la première est une technique stationnaire, les deux dernières sont dites transitoires.

Deux configurations sont disponibles pour effectuer la méthode choisie : dans un montage à trois électrodes, le courant circule entre la contre électrode (CE) et l'électrode de travail (working electrode, WE) et la tension est contrôlée entre une électrode de référence (Ref) et la WE (Figure II-11). Cette électrode de référence doit être de type non polarisable, pour que sa tension soit constante sur une large gamme de densités de courant, permettant de mesurer précisément la tension de la WE. En configuration deux électrodes, la Ref est court-circuitée avec la CE, et c'est la tension de cellule qui est mesurée.

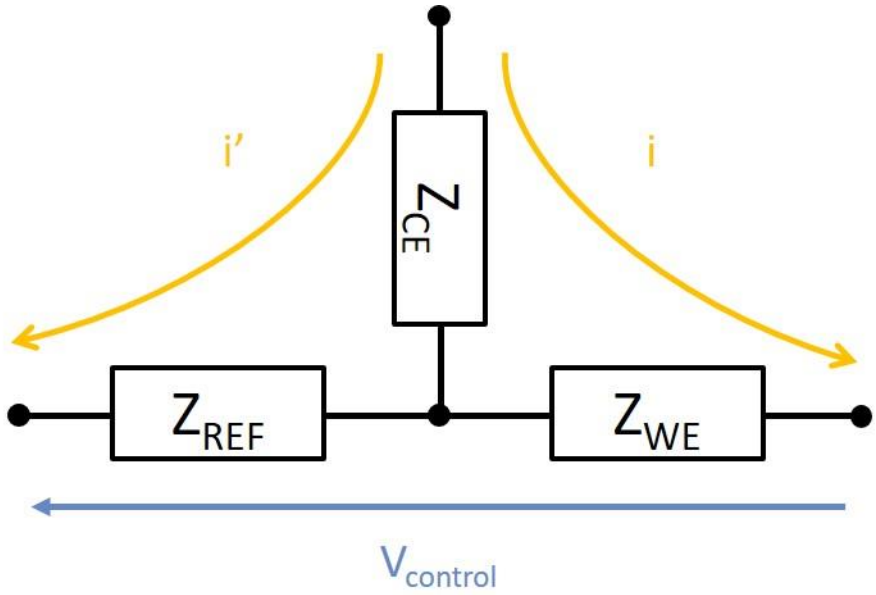

Figure II-11. Circuit équivalent d'une cellule électrochimique

III.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique permet d'évaluer la fenêtre de potentiel ou encore la cinétique d'un système électrochimique. Cette technique consiste à appliquer une rampe linéaire de potentiels à une électrode ou une cellule entre deux valeurs limites, et de mesurer le courant qui en résulte. Ainsi, l'évolution du potentiel au cours du temps est décrite par le système d'équations :

$$V(t) = V_0 + \upsilon \cdot t \text{ pour } V \leq V_1 \qquad \textit{II-6}$$

$$V(t) = V_0 - \upsilon \cdot t \text{ pour } V \geq V_2 \qquad \textit{II-7}$$

où υ représente la vitesse de balayage ($V.s^{-1}$), t le temps (s) et V_1 et V_2 les limites de potentiel appliqué.

Ainsi, la figure de voltammétrie cyclique obtenue pour un matériau capacitif idéal n'est autre qu'un rectangle, puisque le courant issu de l'adsorption réversible des ions à la surface de l'électrode ne dépend normalement pas du potentiel appliqué. Le voltammogramme enregistré pour un matériau de type batterie est quant à lui bien différent, puisque le courant provient de réactions d'oxydo-réduction s'opérant à un potentiel qui est propre à chaque système (Figure II-12).

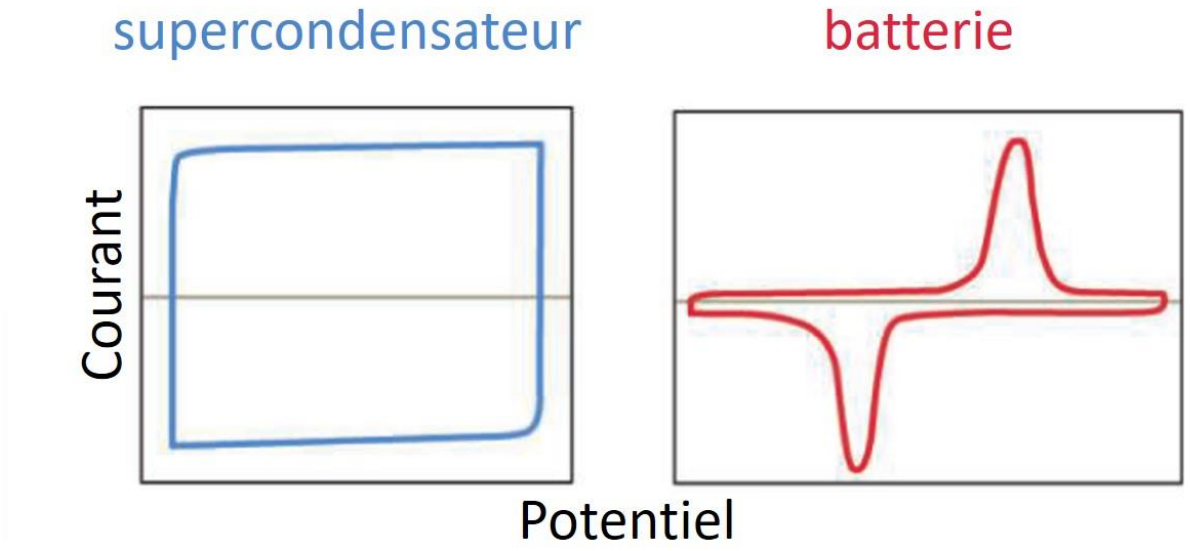

Figure II-12. Voltammogrammes obtenus pour un supercondensateur (gauche) et un accumulateur (droite) (*140*).

Dans le cas d'un système capacitif, le courant i(t) est directement proportionnel à la capacité, avec i = υ.C. Cependant dans la pratique, il existe des résistances provenant de l'électrolyte et des interfaces entre les différents composants de la cellule, et l'évolution du courant comprend plutôt un régime permanent et un régime transitoire selon l'équation :

$$i = \upsilon \cdot C_{dl}[1 - \exp(-t / R_S C_{dl})] \qquad \textit{II-8}$$

où C_{dl} et R_S représentent la capacité de double couche et la résistance équivalente en série.
La fenêtre de potentiel correspond quant à elle au domaine du voltammogramme qui ne comprend aucune réaction faradique irréversible comme la dégradation de l'électrolyte ou l'oxydation de l'électrode.

III.2. Charge/Décharge galvanostatique

Cette technique, aussi appelée chronopotentiométrie, consiste à appliquer un courant constant pour mesurer les variations de potentiel en résultant. Pour un supercondensateur, la charge est délivrée tout au long de la fenêtre de potentiel, et la courbe attendue est triangulaire comme exposé en Figure II-13.

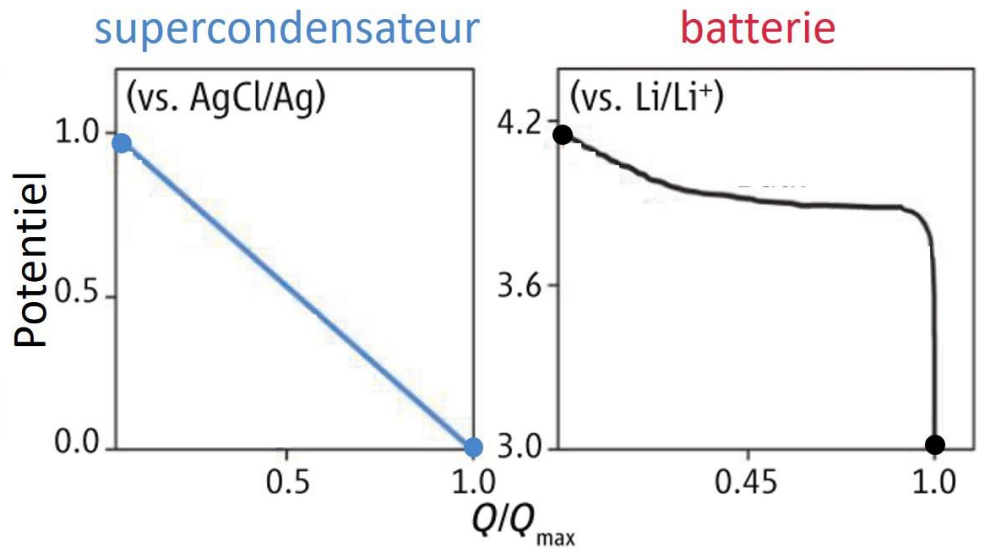

Figure II-13. Courbes de charge/décharge galvanostatique obtenues pour un supercondensateur (gauche) et une batterie (droite) (*140*).

Pour un supercondensateur, la capacité C_{dl} peut être déduite à partir de la pente de la courbe selon l'équation II-9 :

$$C_{dl} = \frac{I}{\frac{dV(t)}{dt}} \qquad \text{II-9}$$

avec I le courant imposé ($A.cm^{-2}$), et $\frac{dV(t)}{dt}$ la pente de la courbe de charge/décharge.

En réalité, la résistance de cellule induit une chute de potentiel en début de charge et de décharge comme observé sur la Figure II-14.

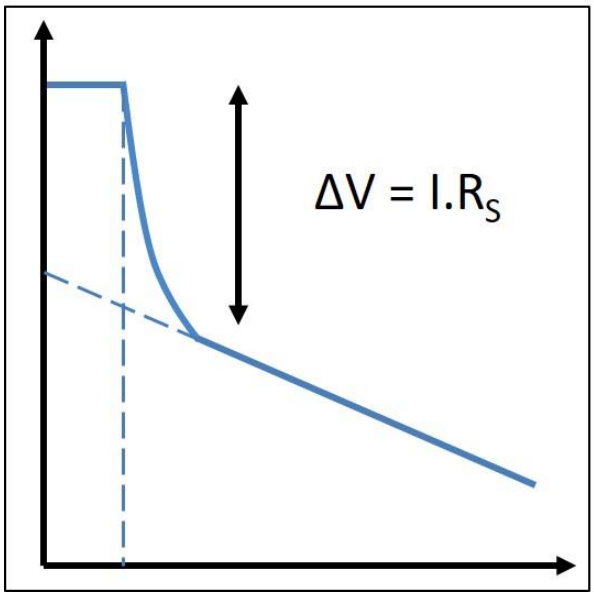

Figure II-14. Chute ohmique due à la résistance de cellule

La résistance équivalente en série est alors donnée par la relation II-10:

$$R_S = \frac{\Delta V}{I} (\Omega) \qquad \textit{II-10}$$

où ΔV représente la chute de potentiel lors de l'application du courant I.

La répétition de cycles de charge/décharge permet d'évaluer la cyclabilité du système, et de comparer la capacité obtenue au bout de plusieurs milliers de cycles avec la capacité déterminée en début d'expérience.

III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à appliquer une tension sinusoïdale de faible amplitude (quelques mV) alors que l'électrode (la cellule) est maintenue à un potentiel (tension) fixe ; la mesure est effectuée uniquement à courant stationnaire et à différentes fréquences. Ce mode opératoire permet une linéarisation de la relation entre courant et tension.

Ainsi, on impose au système une tension V_0 avec une variation sinusoïdale ΔV de faible amplitude (de l'ordre de la dizaine de mV) selon une pulsation $\omega = 2\pi f$ décrite par la relation :

$$V(t) = V_0 + \Delta V \sin(\omega t) \qquad \textit{II-11}$$

La stationnarité atteinte, la réponse à cette excitation n'est autre qu'un courant sinusoïdal d'amplitude ΔI déphasé d'un angle ϕ :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \phi) \qquad \text{II-12}$$

avec dI_0/dt nul à l'état stationnaire.

En utilisant les formules d'Euler, ces grandeurs peuvent également s'écrire :

$$V(\omega) = \delta V \exp(j\omega t) \qquad \text{II-13}$$

$$I(\omega) = \delta I \exp(j\omega t + \phi) \qquad \text{II-14}$$

L'impédance du système Z(ω) s'écrit alors :

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{\delta V}{\delta I} \exp(-j\phi) = |Z(\omega)| \exp(-j\phi) \ (\Omega) \qquad \text{II-15}$$

La forme cartésienne de l'impédance prend la forme suivante :

$$|Z(\omega)| \exp(-j\phi) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \qquad \text{II-16}$$

En première approximation, un supercondensateur peut être modélisé par une résistance, qui traduit essentiellement la résistance de l'électrolyte, et une capacité en série, reliée à l'accumulation de charge à l'interface électrode/électrolyte. Dans ce cas, l'impédance du système s'écrit :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{jC\omega} \qquad \text{II-17}$$

Cependant, si l'on considère la porosité des électrodes de carbone, le modèle devient un réseau de résistances et de capacités, et l'expression de l'impédance devient (*141*) :

$$Z(\omega) = R_{bulk} + R_{pore} \frac{\cot anh(i\omega\tau)^{\alpha/2}}{(i\omega\tau)^{\alpha/2}} \qquad \text{II-18}$$

où R_{bulk} est la résistance ionique dans l'électrolyte, R_{pore} et τ la résistance ionique et la constante de temps au sein des pores, et α un facteur de dispersion (α = 1 pour une capacité pure, α = 0 pour une résistance pure). L'étude de la réponse d'un système en fréquence se matérialise le plus souvent par un diagramme de Nyquist où est représentée l'évolution de l'opposé de la partie imaginaire - $Z''(\omega)$ en fonction des valeurs de la partie réelle $Z'(\omega)$.

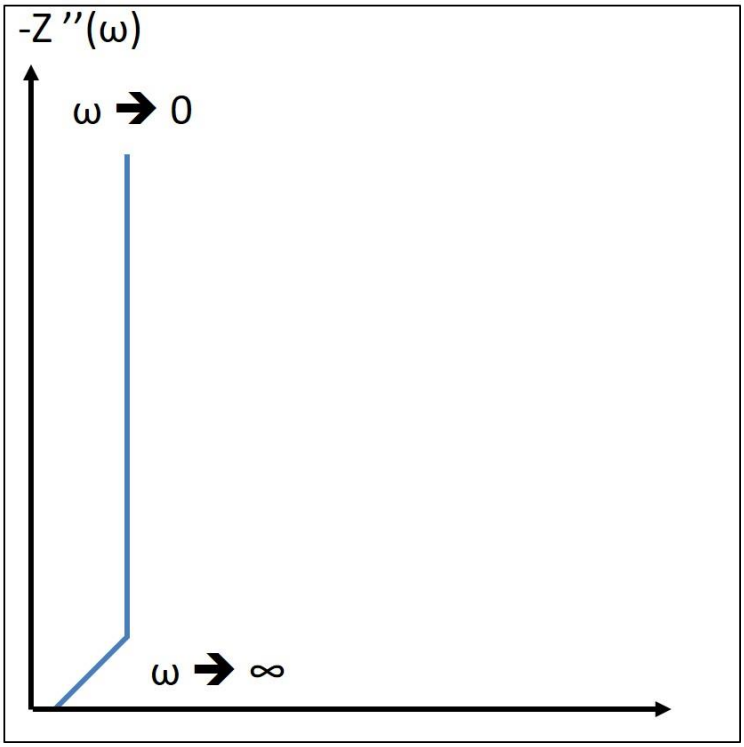

Figure II-15. Diagramme de Nyquist correspondant à une électrode de carbone poreux.

La Figure II-15 est un diagramme de Nyquist typique d'une électrode de carbone poreux. Comme démontré précédemment, $Z'(\omega)$ n'évolue plus à basses fréquence, ce qui se traduit par une droite verticale témoignant du comportement capacitif de l'électrode. D'autre part, à haute fréquence, le système se comporte comme une résistance idéale. Une droite de pente environ égale à 45° est observée pour des valeurs de fréquence intermédiaires, et correspond aux résistances ioniques de l'électrolyte dans la porosité de l'électrode, jusqu'à atteindre une fréquence de coude pour laquelle le système passe d'un comportement résistif à un comportement capacitif. Bien entendu, cette représentation est idéale, et ne prend pas en compte les éventuelles réactions parasites pouvant avoir lieu, engendrant des résistances de transfert de charges et donc une déviation de la verticale à basses fréquences. Enfin, en zoomant sur les hautes fréquences, il n'est pas rare d'observer un demi-cercle, témoignant de l'existence de résistances supplémentaires dues aux interfaces collecteur de courant/matériau actif par exemple (*142*).

Dans ces travaux, l'EIS est utilisée pour étudier le comportement en fréquence des électrodes et des dispositifs préparés. L'application d'une tension permet de s'intéresser tantôt au transport des anions, tantôt au transport des cations au sein du système, et de s'interroger sur l'influence de l'électrolyte utilisé.

Chapitre III. Préparation de films minces de carbure de titane sur wafer de silicium par pulvérisation cathodique

I. Introduction

Le charbon actif est actuellement le matériau d'électrode le plus largement utilisé dans les supercondensateurs commerciaux (*143*). Lors de la phase d'activation du carbone, consistant en une oxydation sous atmosphère contrôlée, la porosité est développée moyennant une distribution en tailles de pores assez large (*144*). Comme il a été démontré que seule les pores dont le diamètre est inférieure au nanomètre sont réellement utiles pour le stockage des charges (*31*,*33*,*145*), l'un des principaux enjeux est la mise au point de voies de synthèse permettant de resserrer la distribution en tailles afin d'adapter la microstructure du carbone à celle des ions à stocker (*143*,*146*). Or, comme cela a été montré dans le chapitre I, ce sont des carbones de grande surface spécifique qui sont le plus souvent déposés sur galette de silicium sous forme d'encre (*57*,*147*) ; les électrodes obtenues sont très épaisses (plus de 50 µm d'épaisseur) et une partie de la porosité est inaccessible pour les ions de l'électrolyte – la vitesse de diffusion est limitante pour de telles épaisseurs, ceci étant accentué par l'utilisation d'un liant polymère obstruant en partie la microporosité. Alors que les techniques de pulvérisation classiques utilisées dans l'industrie des semiconducteurs permettent de déposer des films de carbone graphitique avec peu de surface développée (*148*), nous avons vu qu'il est possible d'obtenir du carbone dérivé de carbure (CDC) à partir de la chloration d'un précurseur carburé (*71*). Bien que la chloration de monolithes de TiC ait permis de préparer des électrodes délivrant 170 $F.cm^{-3}$ en électrolyte organique de 1M NEt_4BF_4 dilué dans l'acétonitrile (*149*), les capacités volumiques enregistrées pour des électrodes de CDC obtenues par chloration de films de TiC (1,6 µm) pulvérisés sur silicium n'excèdent pas 35 $F.cm^{-3}$. L'adhérence de ces films reste également un verrou majeur à la fabrication de micro-supercondensateurs de CDC. Il est donc nécessaire de s'interroger sur l'importance des différents paramètres utilisés lors de la pulvérisation du TiC précurseur, afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, et produire des

films denses et faiblement contraints. Les critères à respecter pour la préparation de films minces de TiC sont les suivants :

- Uniformité du dépôt (homogénéité de l'épaisseur, pas de délamination)
- Densité des films (pour augmenter la quantité de matière par centimètre carré de wafer)
- Faible résistivité (pour faire du TiC un matériau bi-fonctionnel faisant office de collecteur de courant ou de matériau actif après chloration)
- Film épais (pour augmenter les capacités surfaciques *in fine*)

Les paramètres de dépôt qui influencent les propriétés des films de TiC (contraintes, conductivité électronique, rugosité) sont principalement la pression imposée – qui influence le bombardement de la surface du substrat – et la température du substrat – qui dicte la mobilité des ad-atomes. L'étude a été réalisée au sein de l'institut d'électronique de microélectronique et nanotechnologies (IEMN) avec l'équipe de C. Lethien pour déterminer les paramètres de dépôts optimaux permettant la conversion des films de TiC en électrodes de CDC performantes.

II. Etude des propriétés des films minces de carbure de titane pulvérisés sur silicium

II.1. Préparation de films de TiC par pulvérisation cathodique magnétron à courant continu

Les films de CDC ont été réalisés à partir de couches minces de carbure de titane (TiC), qui offrent un bon compromis entre surface développée et tailles de pores sub-nanométriques après conversion (*127*). Une cible de TiC (pureté 99,5 %) de 10 cm de diamètre et d'épaisseur 6 mm (Neyco) est pulvérisée sous atmosphère d'argon dans un bâti de pulvérisation DP 650 (Alliance Concept). Les différentes étapes du dépôt sont résumées dans le Tableau III-1. Une prépulvérisation est effectuée par paliers de pression (pour décaper la surface de la cible) jusqu'à atteindre la pression de pulvérisation. Une phase de temporisation est introduite dans le programme pour limiter le bombardement ionique qui entraine un échauffement local, et pourrait avoir des conséquences sur le mécanisme de croissance du TiC. Afin d'obtenir des couches de TiC de plusieurs microns d'épaisseur, une succession d'amorçages, de pulvérisations et de temporisations peuvent être réalisés. Il est possible d'ajouter des étapes de chauffage et de refroidissement du substrat lorsqu'il est intéressant de réaliser le dépôt en température.

Tableau III-1. Description du processus de pulvérisation cathodique

Etapes du dépôt	Paramètres
Pompage enceinte	3×10^{-6} mbar
Amorçage du plasma	2 W.cm^{-2}
Prépulvérisation cible	Pression à définir
Pulvérisation	Pression à définir
Temporisation	5 min
Amorçage plasma	2 W.cm^{-2}
Boucles de pulvérisations	1800 s

Le mode de croissance des films suit le modèle des zones de structure rapporté par Thornton (*150*). D'après le modèle proposé, de faibles pressions ($\leq 10^{-2}$ mbar) et hautes températures (> 650°C) sont nécessaires pour obtenir des films denses.

II.2. Influence de la température de dépôt du TiC

La température du substrat au cours du dépôt est un paramètre permettant de moduler la mobilité des ad-atomes, influençant ainsi la réorganisation de la couche en cours de croissance (*151*). On peut donc s'attendre à une modification de la texture des couches obtenues (*152*). Plus particulièrement, l'orientation cristalline et la densité des films préparés ont été étudiées en fonction de la température. Les substrats utilisés n'étant pas texturés, les dépôts ont été effectués à courant constant. Un premier axe de recherche a donc été centré sur la température du substrat lors du dépôt. La puissance du générateur DC est fixée à 2 W.cm^{-2}, celle-ci n'influençant principalement que la vitesse d'arrachement des atomes depuis la cible ; le débit d'argon est fixé à 100 mL.min^{-1}, pour faciliter l'amorçage du plasma ; une pression de 1×10^{-3} mbar est utilisée pour cette première partie de l'étude. Pour chaque température, une étape de chauffage est introduite avant l'amorçage du plasma à raison de 25°C.min^{-1}. Chaque dépôt est stoppé après 1800 s de pulvérisation, soit lorsque l'épaisseur de la couche atteint 0,4 µm. Quelle que soit la température, le film de TiC est homogène et adhérent sur la totalité du substrat.

La nature des films a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) à l'Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS). Un diffractomètre Rigaku SMARTLAB a été utilisé en configuration Bragg-Brentano, plus adapté pour l'étude de films minces, utilisant la raie d'émission K_α d'une source de cuivre (λ=1.5418 Å).

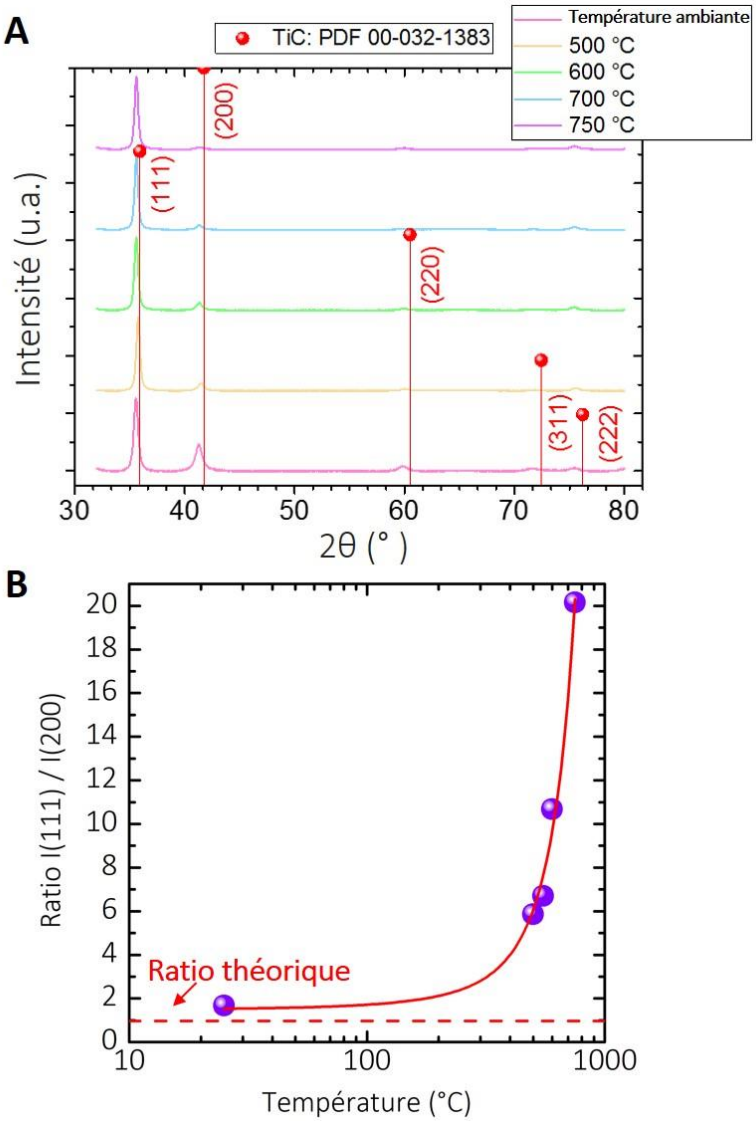

Figure III-1. Evolution de la morphologie des films de TiC avec la température de dépôt. (A) Diffractogrammes correspondant aux films de TiC déposés à TA, 500, 600, 700 et 750°C et (B) suivi de l'orientation cristalline avec la température.

La Figure III-1A présente les diffractogrammes obtenus pour différentes températures de dépôt. Chaque diffractogramme comporte des pics bien définis, et est indexé avec la fiche 00-032-1383 du TiC correspondant à une structure cubique face centrée de type NaCl (groupe d'espace Fm-3m). Les atomes de carbone occupent ainsi les sites octaédriques de la maille. Les pics de diffraction identifiés à 2θ = 35,6°, 41,2°, 60,4°, 72,5° et 76,2° correspondent aux plans de diffraction (111), (200), (220), (311) et (222) du TiC. Notons qu'ici, la différence importante de paramètre de maille entre le TiC (4,32 Å) et le substrat silicium (5,43 Å) explique l'absence de croissance épitaxiale observée par exemple dans le cas de couches de TiC déposées sur

substrat de MgO (*153*). Cependant, une orientation préférentielle semble se dégager lorsque la température augmente, puisque le ratio d'intensité $I_{(111)}$ / $I_{(200)}$ évolue de 1,5 à température ambiante (proche du ratio théorique) à 20,0 pour une température de dépôt de 750°C (Figure III-1B). Cette orientation a déjà été rapportée pour des films de TiC préparés de façon similaire (*154*) ou par co-pulvérisation de Ti et de graphite (*155*), et peut s'expliquer par l'augmentation de la mobilité des ad-atomes qui permet une relaxation de la structure vers une texture (111) pour laquelle l'énergie de surface est diminuée (*155*).

Une autre conséquence de l'augmentation de la température est la densification du film, comme observé sur les clichés MEB Figure III-2A et B. Il est également possible de remarquer qu'une microstructure en colonne est obtenue dans ces conditions de pression ; le diamètre moyen des colonnes diminue avec l'augmentation de la température de dépôt. Ceci s'accompagne d'une distance inter-colonnaire plus faible, générant une microstructure de couche plus dense – ceci est *a priori* une des conditions nécessaires à l'obtention *in fine*, après conversion du TiC en CDC par chloration, d'électrodes à forte capacité surfacique.

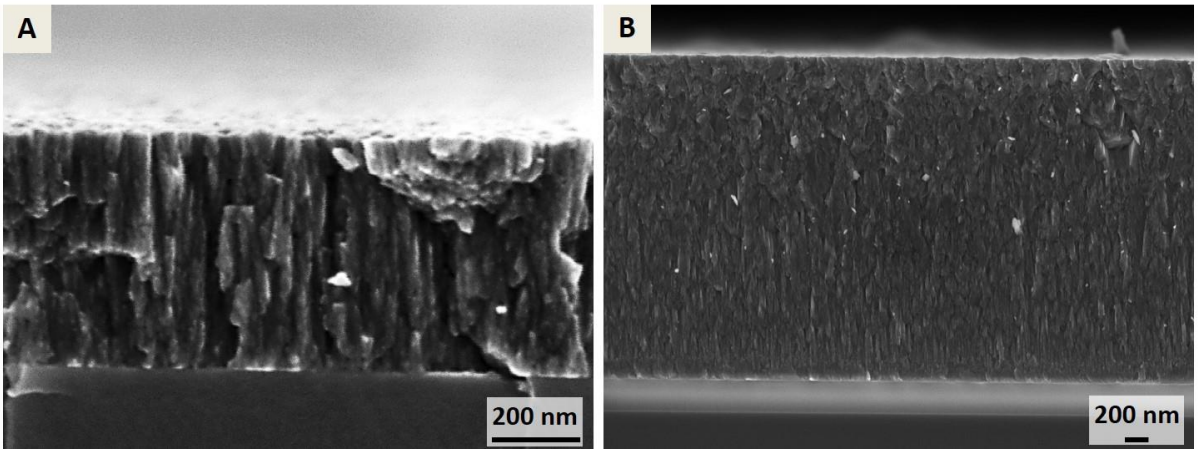

Figure III-2. Observations MEB d'un film de TiC déposé (A) à TA et (B) 750°C sur wafer de silicium à 10^{-3}mbar sous argon.

La rugosité des films de TiC a également été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) (Figure III-3A) avec un appareil Dimension 3100. Il apparaît que la rugosité des films n'est pas impactée par la température de dépôt, et fluctue entre 0,50 et 0,73 nm (Figure III-3B). Ce résultat est attendu, car seule la mobilité des ad-atomes est fonction de la température lors de la croissance de la couche, alors que la texturation de la couche dépend de l'énergie cinétique des atomes incidents lors du bombardement de surface du substrat.

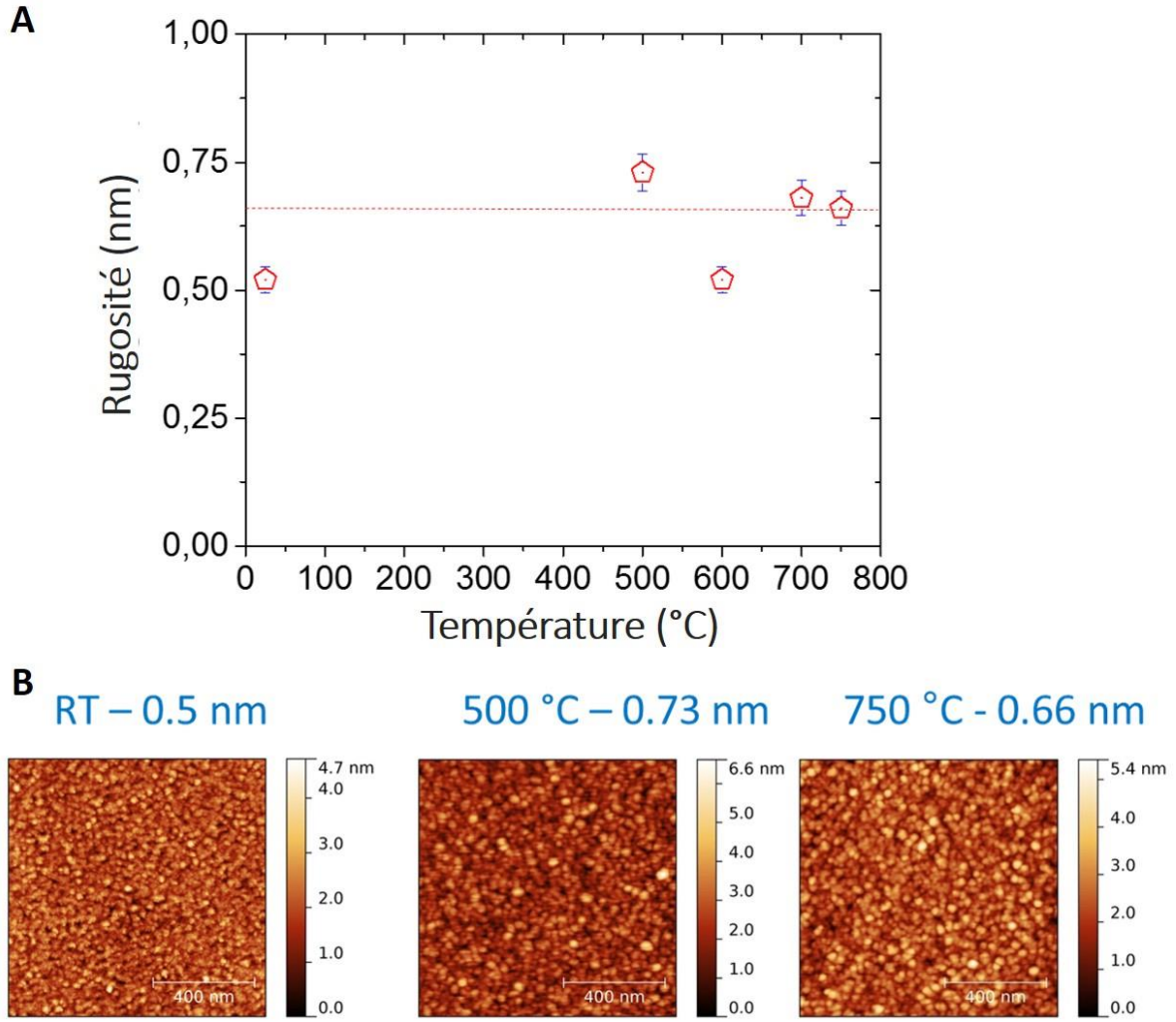

Figure III-3. (A) Evolution de la rugosité des films minces de TiC en fonction de la température de dépôt et (B) images de la surface correspondantes.

L'objectif étant de réaliser des couches actives de plusieurs microns d'épaisseur, il est également nécessaire de considérer les contraintes résiduelles. Ces dernières ont pour origine, selon le modèle de Thornton (*150*), la température du dépôt – on parle de contrainte thermique – et le mode de croissance de la couche engendrant, selon les conditions de pression, des microstructures colonnaires plus ou moins denses. Néanmoins, la contrainte d'origine thermique n'est prédominante que lorsque le rapport $T_{échantillon}/T_{fusion}$ est élevé. Or, comme la température de fusion du TiC est de 3340 K, soit bien supérieure à celle du dépôt, les contraintes d'origine thermique peuvent être négligées ; les contraintes internes de la couche proviennent alors essentiellement de la microstructure et donc de la pression de dépôt.

II.3. Influence de la pression de dépôt du TiC

De la pression de dépôt – il s'agit en fait de la pression de la chambre lors du dépôt – dépend directement l'énergie cinétique des atomes incidents et donc l'énergie des chocs à la surface du substrat, pouvant engendrer un mécanisme dit de « grenaillage » (ion-peening en anglais), par lequel les atomes déposés se déplacent par collision avec de nouveau ad-atomes – on parle de repulvérisation (*151*). Les Figure III-4A, B et C présentent la morphologie des films de TiC déposés à température ambiante, pour des pressions de 10^{-1} mbar, 10^{-2} mbar et 10^{-3} mbar, respectivement. On observe qu'à haute pression (10^{-1} mbar) le dépôt se présente toujours sous la forme de colonnes, tandis que la couche obtenue est très poreuse. Lorsque la pression diminue, l'énergie cinétique augmente, les atomes déposés viennent combler les espaces par repulvérisation ; la rugosité est alors diminuée. On peut aussi constater qu'il en découle une diminution de la distance inter-colonnaire (densification).

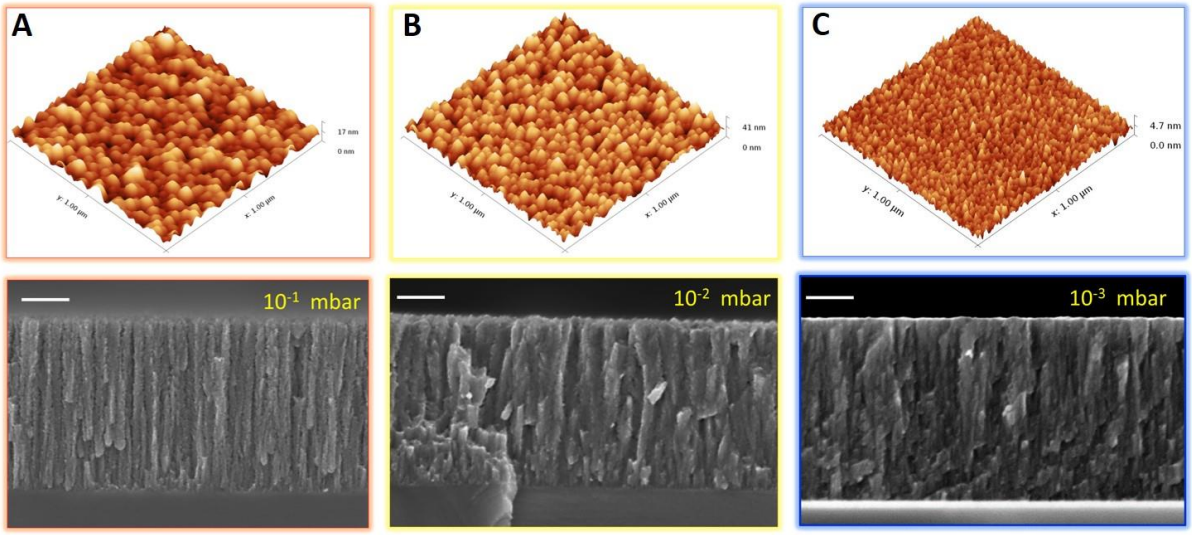

Figure III-4. Evolution de la morphologie des films de TiC en fonction de la pression de dépôt.

Les diffractogrammes associés à ces films sont présentés en Figure III-5A. Comme précédemment, les diffractogrammes peuvent être indexés avec la fiche PDF 00-032-1383 du TiC. Cependant, on note un décalage en 2θ lorsque la pression diminue, donnant une première indication sur l'évolution des contraintes internes résiduelles des couches. Ces contraintes internes résultent du « peening effect » menant à une densification des couches avec la diminution de la pression de dépôt. En ce qui concerne l'orientation cristalline des couches, ces dernières s'orientent préférentiellement dans la direction (111) lorsque la pression augmente de

10^{-3} à 10^{-1} mbar comme en témoigne l'augmentation du ratio d'intensité $I_{(111)}$ / $I_{(200)}$) (Figure III-5B), avec un maximum relevé à 5×10^{-2} mbar.

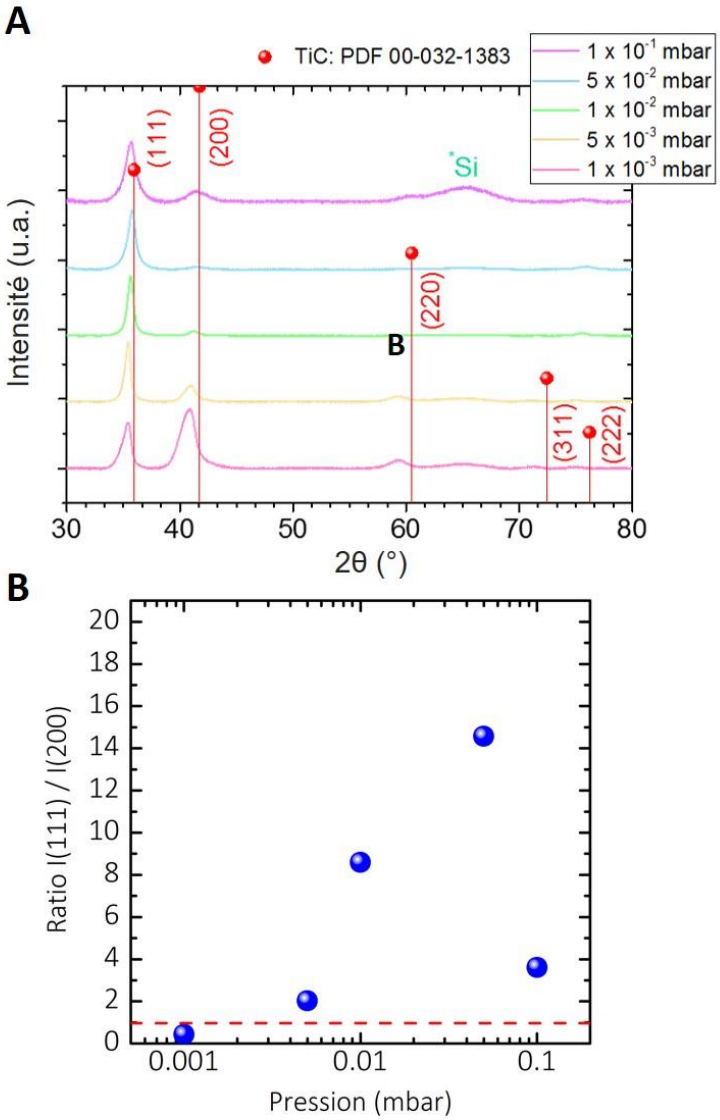

Figure III-5. (A) Diffractogrammes enregistrés pour des films de TiC déposés à différentes pressions et (B) évolution de l'orientation cristalline.

La rugosité des films déposés à différentes pressions a également été étudiée. Les valeurs de rugosité mesurées sont rapportées en Figure III-6. On observe une légère augmentation de la rugosité de 3,8 à 5,7 nm lorsque la pression diminue, avec un maximum pour une pression de 10^{-2} mbar, puis une forte diminution jusqu'à 0,5 nm lorsqu'une pression de 10^{-3} mbar est atteinte. Ces observations concordent avec la diminution de la rugosité de surface observée précédemment.

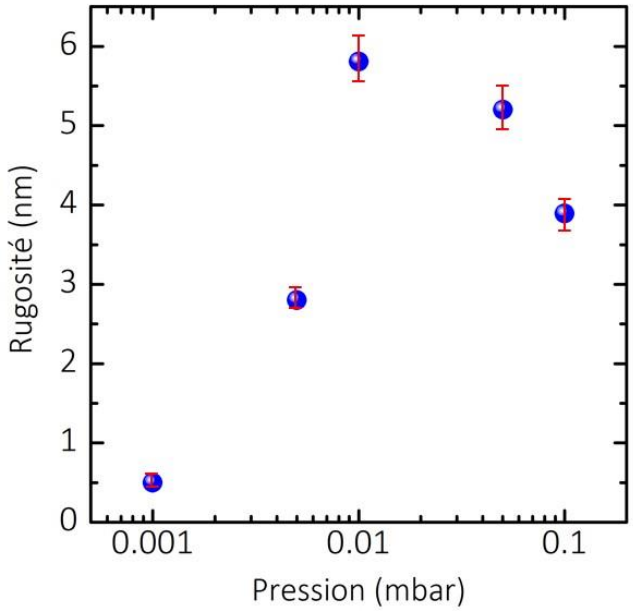

Figure III-6. Evolution des valeurs de rugosité des films de TiC en fonction de la pression de dépôt.

La contrainte interne des films de TiC a été évaluée par des mesures de rayon de courbure effectuées avec un système FSM 500 TC, par réfraction laser non destructive, en utilisant l'équation de Stoney :

$$\sigma_{croissance} = \frac{1}{6} \cdot \frac{E_{Si}}{1-\upsilon_{Si}} \cdot \frac{t_{Si}^2}{t_{TiC}} \cdot \left(\frac{1}{R_{TiC}} - \frac{1}{R_{Si}}\right) \qquad \textit{III-1}$$

où E_{Si}, ν_{Si}, t_{Si} et R_{Si} représentent respectivement le module d'Young (131 GPa), le coefficient de Poisson (0,27), l'épaisseur (380 ± 10 µm), et le rayon de courbure (en m) d'un wafer de silicium orienté (100) ; t_{TiC} l'épaisseur du film de TiC (0,4 µm) et R_{TiC} le rayon de courbure du TiC. La contrainte est généralement compressive du fait de l'incorporation d'atomes entre les colonnes par repulvérisation (*151*). Les valeurs de contrainte mesurées sont reportées sur la Figure III-7. La densification des films à basse pression se traduit par une augmentation de la contrainte résiduelle, de -20 MPa à 10^{-1} mbar à -2200 MPa à 10^{-3} mbar. Des valeurs de contraintes similaires ont été rapportées pour des films préparés par co-pulvérisation de cibles de Ti et de graphite (*156*). Cette augmentation des contraintes n'est pas favorable à la préparation de films de TiC épais, qui se délaminent en sortie de bâti. D'autre part, des mesures de résistivité sans contact ont été effectuées à l'aide d'un appareil Semilab WT 2000PVN. Les mesures révèlent que les films ainsi préparés sont de très bons conducteurs électroniques. En effet, on observe une diminution de la résistivité des films lorsque la pression de dépôt diminue, de 15 mΩ.cm à 10^{-1} mbar à 0,8 mΩ.cm à 10^{-3} mbar. Ceci s'explique par la densification des

films, qui se traduit par une diminution du nombre de défauts, de joints de grain et de la porosité des films. A titre de confirmation, il est possible de constater qu'entre 10^{-2} et 10^{-1} mbar, à contrainte résiduelle constante, la résistivité augmente notablement, parallèlement à l'augmentation drastique de la porosité des couches dans cette gamme de pression de dépôt (Figure III-4). Des résultats similaires ont été rapportés par Ait Djafer *et al.*, bien que la résistivité des films de TiC était beaucoup plus élevée à une pression de 10^{-1} mbar (*154*).

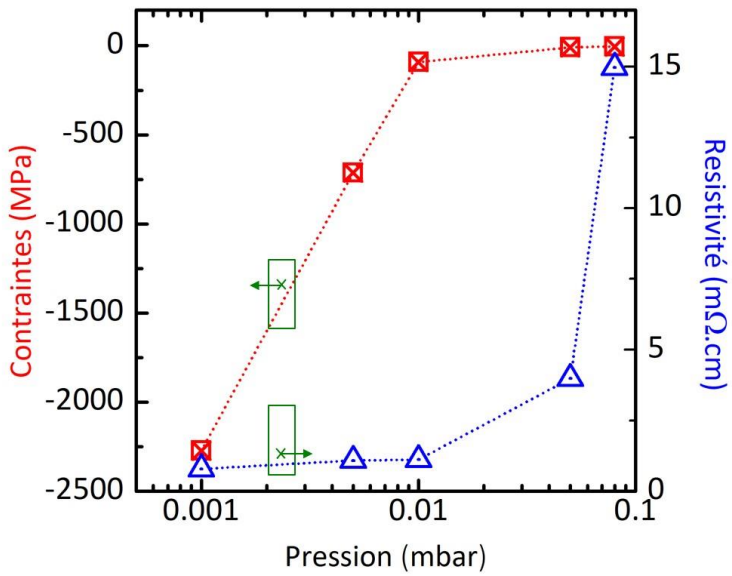

Figure III-7. Influence de la pression de dépôt sur les contraintes et la résistivité des films de TiC.

D'après ces résultats, une pression de dépôt de 10^{-2} mbar apparaît comme celle permettant de concilier à la fois une faible contrainte résiduelle et une faible résistivité.

Nous nous sommes aussi intéressés à la stœchiométrie des couches ainsi préparées. La Figure III-8 présente l'évolution du ratio atomique Ti/C en fonction de la pression, déterminé par analyse dispersive en longueur d'onde avec un appareil CAMECA SX 100. On observe une variation de stœchiométrie des films en fonction de la pression de dépôt utilisée. Le ratio Ti/C diminue linéairement lorsque la pression diminue, de 0,89 à 10^{-1} mbar à 0,76 à 10^{-3} mbar. En réalité, d'après le diagramme de phase du TiC (*157*), une phase TiC et une phase C coexistent entre 500°C et 3000°C lorsque le ratio Ti/C est inférieur à 1. Ainsi, l'augmentation du nombre d'atomes de C par rapport au nombre d'atomes de Ti est associée à la croissance d'une phase C au sein du film. Accessoirement, les ratios Ti/C obtenus concordent avec l'orientation préférentielle dégagée précédemment, comme rapporté pour des films de TiC préparés par pulvérisation d'une cible de Ti sous atmosphère réactive de Ar-CH_4 (*158*). En effet, il a été

démontré que les couches de TiC s'orientent (111) lorsque le pourcentage atomique de carbone excède 30%.

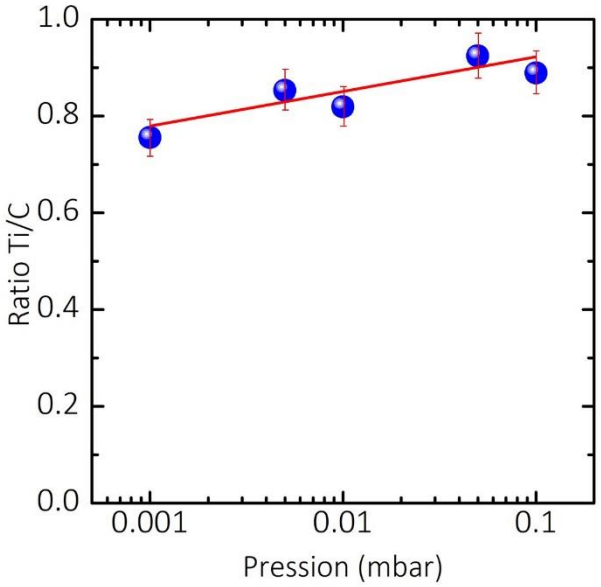

Figure III-8. Evolution du ratio atomique Ti/C en fonction de la pression de dépôt.

L'existence des phases TiC et C est confirmée par spectroscopie Raman. Comme on peut le voir sur la Figure III-9, les spectres Raman de la couche de TiC (0,4 µm d'épaisseur déposée à 10^{-2} mbar) et de la cible se décomposent en deux ensembles de pics. Le signal enregistré pour la cible présente une première partie qui comprend trois pics intenses pour des faibles nombres d'onde (240, 442 et 609 cm^{-1}) correspondant à la phase de TiC ; et une seconde partie pour laquelle deux épaulements de faible intensité sont visibles, attribués aux bandes D et G du carbone. Un signal similaire est observé pour le film mince de TiC déposé par pulvérisation. Les pics relatifs au TiC sont observés pour des nombres d'ondes de 210, 405 et 630 cm^{-1}, tandis que le pic supplémentaire apparu à 520 cm^{-1} provient du substrat de silicium. Les bandes D et G de la phase carbonée sont cette fois très intenses (positionnés à 1380 et 1572 cm^{-1} respectivement) comme attendu d'après l'étude de la stœchiométrie des films minces de TiC.

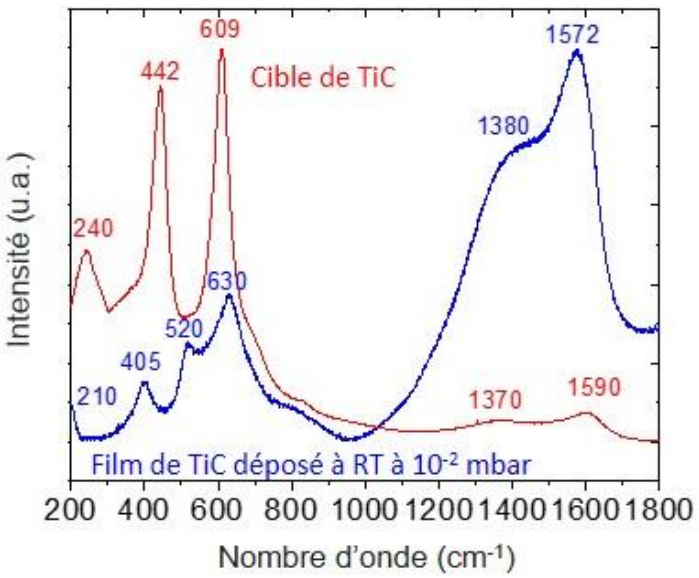

Figure III-9. Spectres Raman enregistrés avec une longueur d'onde de 473 nm pour la cible de TiC (rouge) et un film de TiC déposé à TA à 10^{-2} mbar (bleu).

Ainsi, une pression intermédiaire de 10^{-2} mbar, associée à une température de dépôt de 750°C, permet de préparer des films de TiC denses, peu contraints avec une bonne conductivité électronique. Ces paramètres de dépôt rendent possible l'augmentation de l'épaisseur des films déposés pour permettre aux futures électrodes de CDC de délivrer plus d'énergie par cm².

II.4. Préparation de films de TiC à 750°C sous 10^{-2} mbar

Une fois les paramètres de dépôt optimisés, la croissance du TiC déposé à 750°C sous 10^{-2} mbar à partir du substrat de silicium est étudiée par microscopie électronique à transmission (MET) au Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (LRCS). La tranche d'un film mince de TiC est révélée lors d'une découpe par faisceau d'ions localisé et un cliché MET de la tranche de l'échantillon est présenté Figure III-10A. On observe ainsi la croissance de nanocristaux de TiC à partir du substrat, orientés aléatoirement d'après la figure de diffraction électronique (orange) disponible en Figure III-10B. Au fur et à mesure que les colonnes de TiC croissent, les cristaux tendent à s'orienter préférentiellement selon les plans (111) (Figure III-10C et D). Les clichés haute résolution du TiC à l'interface Si/TiC (Figure III-10E) et au sein des colonnes de TiC (Figure III-10F) confirment cette tendance. Un zoom sur cette seconde zone révèle des cristaux de forme allongée se succédant dans le plan (111) (Figure III-10G).

Par ailleurs, des lignes sombres sont visibles (Figure III-10H) de part et d'autre des cristaux – il s'agit de lignes de dislocation.

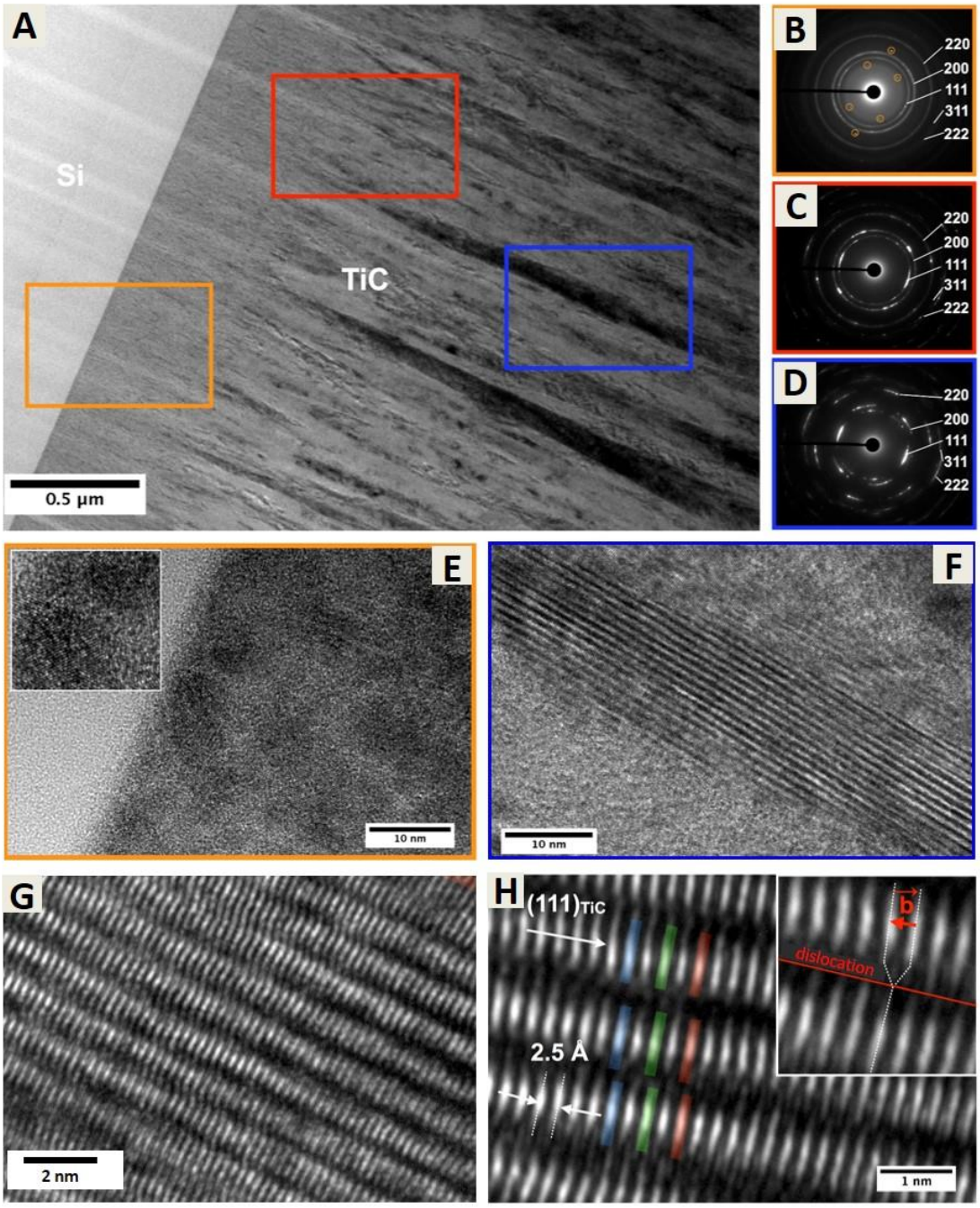

Figure III-10. (A) Observation MET de la coupe transversale d'un film de TiC et images de diffraction électronique correspondant (B) à l'interface Si/TiC, (C) à la base des colonnes et (D) au milieu des colonnes de TiC. (E) Images haute résolution des cristaux de TiC à l'interface Si/TiC et (F) dans le volume du film (G) orientés (111). (H) Des lignes de dislocations sont également visibles de part et d'autre des cristaux.

II.5. Montée en épaisseur

Une succession d'étapes de pulvérisation/temporisation permet d'augmenter l'épaisseur des films déposés. Une boucle est alors insérée dans le programme de pulvérisation, alternant les étapes de pulvérisation et de temporisation, tandis qu'une température de substrat de 750°C et une pression de dépôt de 10^{-2} mbar sont conservées. La Figure III-11 présente l'évolution de l'épaisseur des films de TiC en fonction du temps de dépôt. Des épaisseurs de films de 500 nm à 22 µm sont atteintes en moins de 24 h, avec une vitesse de dépôt de 0,9 $\mu m.h^{-1}$. On remarque également que la rugosité des films augmente avec l'épaisseur, de 4 nm à 153 nm. Ceci s'explique encore une fois par le « peening effect », qui engendre une augmentation du diamètre des colonnes au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, comme attendu d'après le diagramme de Thornton (*150*). Des observations MEB de films de TiC de trois épaisseurs différentes sont rassemblées en Figure III-12. Cette expansion colonnaire engendre ponctuellement l'émergence de dômes en surface, responsables de l'augmentation de la rugosité des films. Des observations similaires ont été faites pour des films de TiC déposés par co-pulvérisation d'une cible de Ti et de graphite (*159*).

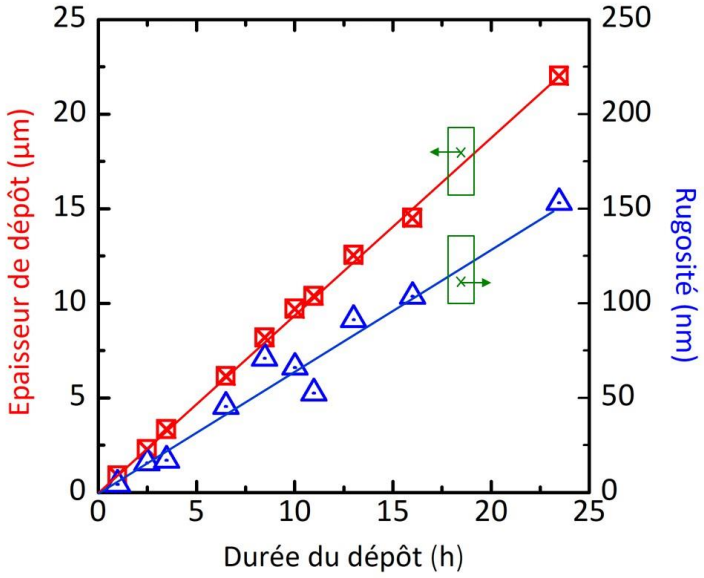

Figure III-11. Augmentation de l'épaisseur des films de TiC.

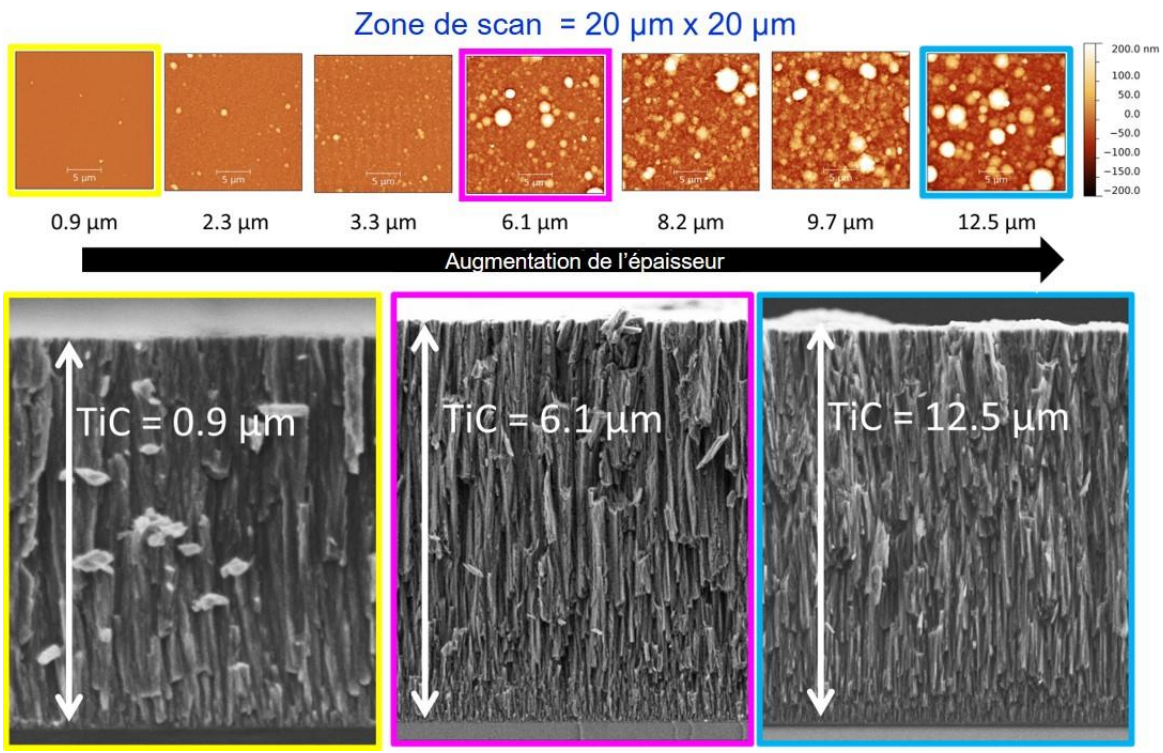

Figure III-12. Corrélation entre rugosité et morphologie des colonnes de TiC lorsque l'épaisseur augmente.

La morphologie des films ainsi préparés a également été étudiée par DRX. La Figure III-13A présente les diffractogrammes enregistrés pour des films minces de TiC de différentes épaisseurs. Quelle que soit l'épaisseur du film, la maille cristalline du TiC est cubique face centrée (Fm-3m). Comme sur les diffractogrammes présentés précédemment, ce sont les plans (111) qui diffractent le plus, confirmant une orientation préférentielle des films. Les ratios d'intensité des pics (111) et (200) sont reportés sur la Figure III-13B. A l'image des résultats obtenus pour un film de TiC de 0,4 µm d'épaisseur déposé à 10^{-2} mbar, le ratio $I_{(111)}$ / $I_{(200)}$ est de 5,6 pour un film de 0,9 µm. En revanche, le ratio diminue lorsque l'épaisseur augmente de 0,9 à 3,3 µm – témoignant d'une diminution de l'orientation préférentielle des films en augmentant l'épaisseur du dépôt – puis stagne autour du ratio théorique.

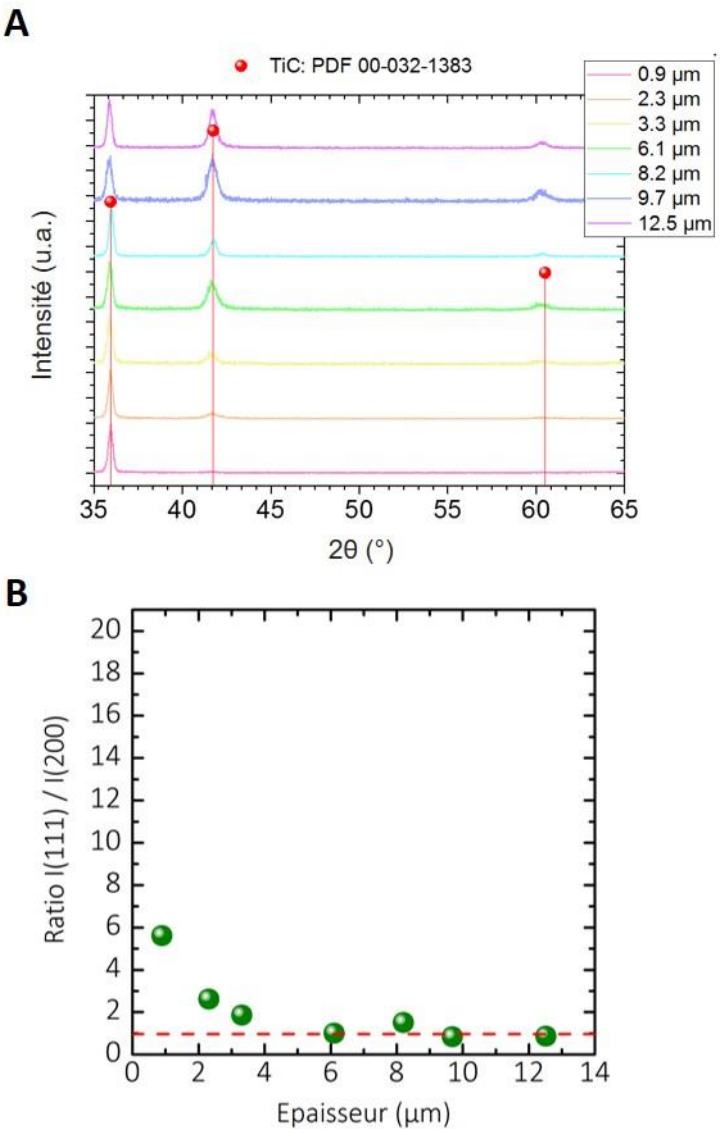

Figure III-13. (A) Diffractogrammes enregistrés pour différentes épaisseurs de films de TiC et (B) ratio d'intensité des plans (111) et (200) correspondants.

III. Conclusions

Des films minces de TiC ont été déposés sur galette de silicium par pulvérisation cathodique magnétron à courant continu sous atmosphère non réactive à partir d'une cible de TiC. L'étude de l'influence des paramètres de dépôt, que sont la température du substrat et la pression de dépôt, a permis de préparer des films de TiC denses, conducteurs et épais. La température de dépôt influe sur la densité des films, en favorisant la diffusion des ad-atomes lorsque le substrat est chauffé. Une température de 750°C confère aux films de TiC une structure très dense, ce qui permet d'augmenter la quantité de carbure par centimètre carré de wafer, et donc potentiellement d'augmenter la quantité de matière active une fois la conversion en carbone dérivé de carbure effectuée.

D'autre part, la pression de dépôt agit sur l'effet de grenaillage (ou peening effect) par lequel les ad-atomes déposés sont repulvérisés au sein du matériau. Ainsi, une diminution de la pression engendre une diminution de la porosité inter-colonnaire. Ceci se traduit par une diminution de la résistivité électrique du TiC, associée à une augmentation des contraintes mécaniques au sein des films. Ces contraintes sont défavorables à la préparation de films plus épais puisqu'elles engendrent une délamination en sortie de bâti. Un compromis entre résistivité et contraintes faibles est atteint pour une pression de 10^{-2} mbar.

Des films déposés à 750°C sous une pression de 10^{-2} mbar présentent des cristallites de TiC orientés (111) séparés par des lignes de dislocations. Les épaisseurs de films ont pu être augmentées jusqu'à 22 µm, ce qui est prometteur pour le stockage d'un maximum d'énergie par centimètre carré de futures électrodes. Ces travaux ont été publiés dans le journal Advanced Functional Materials.

Chapitre IV. Intégration de films de carbone nanoporeux sur wafer de silicium

I. Introduction

La plupart des travaux récents concernant l'intégration de matériaux d'électrodes carbonés sur puce proposent des voies de synthèse humides telles que l'impression (jet d'encre, sérigraphie), le micro-moulage ou le dépôt électrophorétique. Les carbones dérivés de carbures (CDCs) offrent la possibilité de préparer des électrodes à fortes capacités surfacique et volumique, en convertissant un précurseur de carbure en carbone microporeux par réaction avec un gaz de Cl_2. Les conditions de chloration influent sur le degré de graphitisation et la porosité des CDCs. Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'un précurseur de carbure de titane (TiC) a été déposé avec succès sous forme de film mince sur wafer de silicium par pulvérisation cathodique. La densité, l'état de contrainte et l'épaisseur de ces films ont pu être modulés en fonction de la température et de la pression utilisées lors du dépôt. La chloration de ces films a permis d'obtenir des électrodes de CDC (nommées TiC-CDC dans ces travaux) intégrées sur puce. Cependant, avant de pouvoir réaliser des micro-supercondensateurs complets, il est nécessaire d'optimiser la tenue mécanique et de contrôler la taille des pores des films de CDC pour obtenir les meilleures performances.

Nous avons tout d'abord travaillé sur la chloration des films de TiC préparés et optimisés dans le chapitre précédent. La morphologie des films de TiC-CDC obtenus a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), et la structure par spectroscopie Raman et adsorption gazeuse. L'influence de la température de chloration sur les propriétés structurales, mécaniques et électrochimiques des films de CDC a ensuite été étudiée pour proposer des électrodes adhérentes et performantes en électrolytes aqueux et organiques. Enfin, une autre stratégie a été explorée avec le greffage de molécules électroactives à la surface des films de CDC, pour augmenter la capacité des électrodes.

II. Préparation d'électrodes de CDC performantes en électrolyte aqueux

II.1. Chloration des films de TiC

Les échantillons de $Si/SiO_2/TiC$ sont placés dans un tube en quartz dans lequel circule un gaz d'argon à un débit de 30 $mL.min^{-1}$. Des cycles de pompage/remplissage sont effectués avant d'appliquer un premier palier de température à 130°C pendant une nuit pour limiter la présence d'oxygène dans le montage, et ainsi éviter la formation de TiO_2 lors de la montée en température. Le four est ensuite chauffé à la température de chloration désirée à raison de 5°$C.min^{-1}$. Lorsque la température de chloration est atteinte, le balayage d'argon est arrêté, et le Cl_2 est introduit dans le tube à un débit de 10-15 $mL.min^{-1}$. La durée t_1 de la chloration influe sur l'épaisseur de TiC convertie en TiC-CDC, et est contrôlée afin de réaliser la chloration partielle des films comme présenté en Figure IV-1.

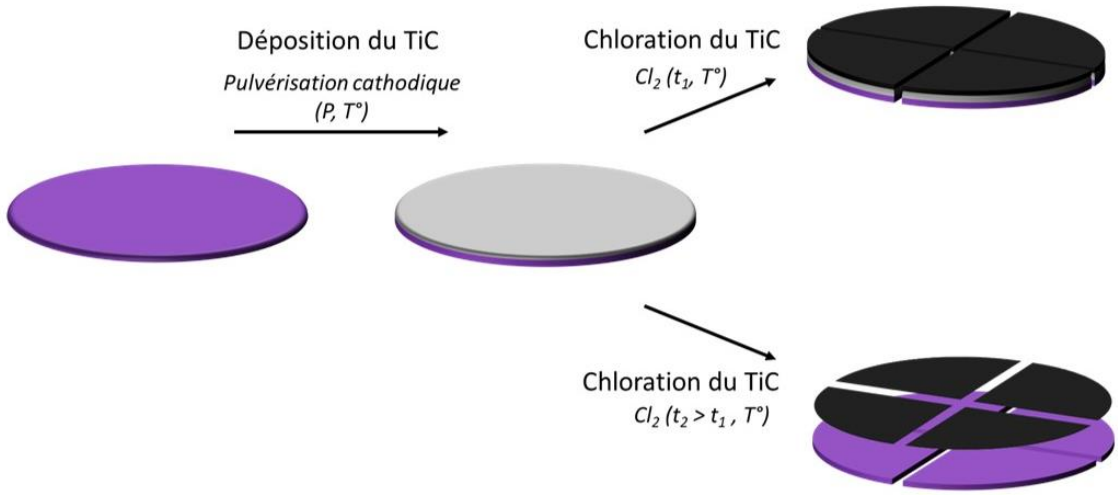

Figure IV-1. Procédé de fabrication des films de TiC-CDC intégrés sur wafer de silicium.

Sur la base des travaux de Huang *et al.* (*61*), la température de chloration T_{Cl} est dans un premier temps fixée à 450°C pour obtenir des tailles de pores permettant le stockage des ions en électrolyte aqueux.

II.2. Caractérisations structurales des films de TiC-CDC obtenus

La Figure IV-2 présente le spectre Raman d'un film de TiC-CDC chloré à 450°C. On remarque qu'aucun pic n'est visible aux faibles nombres d'onde, où les modes de vibration du TiC sont attendus (*160*). Cependant, on peut observer les modes de vibrations D et G du carbone à 1357 cm^{-1} et 1579 cm^{-1}, respectivement, attestant de la bonne conversion du TiC en carbone. La structure carbonée obtenue est désordonnée comme l'indique la présence du pic D, dans laquelle des carbones hybridés sp^2 et sp^3 coexistent. Ces observations sont cohérentes avec les structures amorphes rapportées pour des poudres de TiC-CDC préparées à des températures similaires (*71*,*149*).

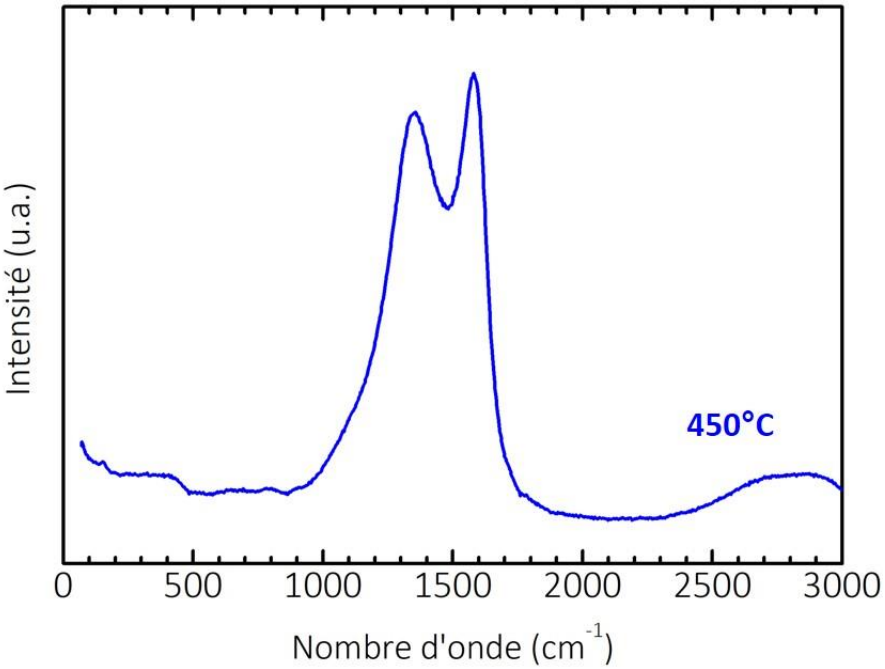

Figure IV-2. Spectre Raman d'un film de TiC-CDC préparé à 450°C.

La morphologie des électrodes ainsi préparées a été étudiée par microscope électronique à balayage. La surface des électrodes (Figure IV-3A) présente les mêmes structures que celles observées dans le chapitre précédent pour les films de TiC avec une rugosité de surface de 50 nm. Une coupe transversale de l'empilement SiO_2 (bas)/TiC (milieu)/CDC poreux (haut) obtenu après chloration partielle du film de TiC est présentée en Figure IV-3B. Le cliché révèle que la structure en colonnes est conservée après chloration. La couche de CDC est celle apparaissant plus sombre sur la figure, et l'épaisseur du film de CDC est estimée à 5,0 µm. Le calcul de la vitesse moyenne de chloration à 450°C donne une valeur de 1,0 $\mu m.min^{-1}$. Sous le

film de carbone microporeux, une couche de TiC résiduelle est visible (épaisseur de 1,3 µm). Cette chloration partielle permet la conversion du TiC en CDC sans aucune délamination ni fissure, aussi bien à l'interface TiC/CDC qu'à l'interface SiO_2/TiC. De plus, la semelle de TiC non transformée joue non seulement le rôle de couche d'adhésion entre le substrat et le film carboné, mais peut également être utilisée comme collecteur de courant du fait de sa bonne conductivité électronique (100 $S.cm^{-1}$). Cette couche sous-jacente de TiC n'a jamais été rapportée auparavant pour des électrodes de TiC-CDC intégrées sur silicium (*61*,*71*). C'est l'optimisation des paramètres de dépôt du TiC précurseur qui permet ici de réaliser la chloration partielle des films denses de TiC, grâce à une vitesse de chloration contrôlée.

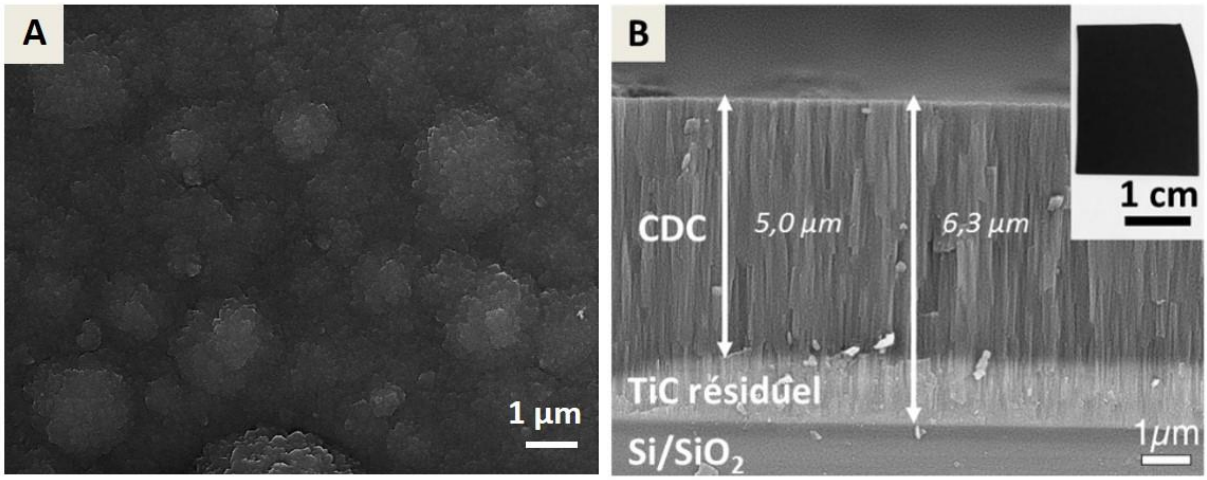

Figure IV-3. Clichés MEB de (A) la surface et (B) la coupe transversale d'une électrode de TiC-CDC chlorée à 450°C pendant 5 min.

L'interface TiC/CDC a également été observée au microscope électronique à transmission (Figure IV-4). La transformation du TiC en carbone se fait par la croissance d'aiguilles de carbone dans le TiC. Cette interpénétration des aiguilles de TiC et de CDC confère au film une excellente adhérence sur le substrat. De plus, les figures de diffraction électronique indiquent que la nature du TiC reste inchangée (à gauche), et confirment le caractère amorphe du carbone obtenu (à droite).

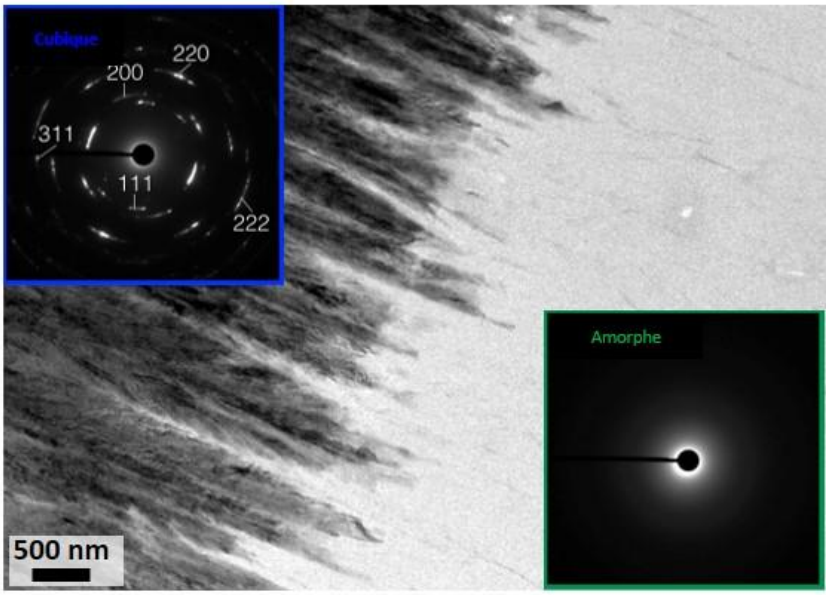

Figure IV-4. Cliché MET de l'interface TiC/CDC et figures de diffraction électronique correspondantes.

La rugosité de surface d'un film de CDC de 4,4 µm (précurseur de TiC de 12,5 µm) chloré à 450°C est estimée par AFM. Différentes aires ont été sondées pour décrire au mieux l'état de surface des films (1 µm x 1 µm, 5 µm x 5 µm et 20 µm x 20 µm en Figure IV-5A, Figure IV-5B et Figure IV-5C, respectivement). On remarque que la rugosité des TiC-CDC augmente avec la largeur de scan, puisque les dômes observés sur les clichés MEB sont peu à peu discernés. Ces valeurs de rugosité sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans le chapitre 3 pour des films de TiC d'épaisseurs comparables.

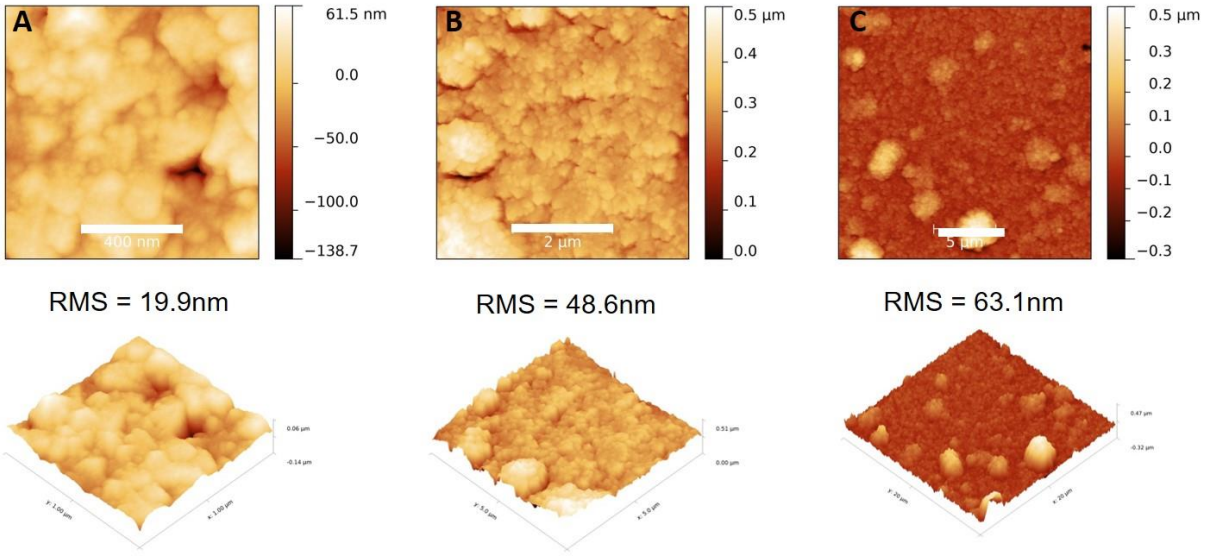

Figure IV-5. Images AFM de la surface d'une électrode de TiC-CDC préparée à 450°C.

II.3. Caractérisations électrochimiques des électrodes de TiC-CDC

La réponse électrochimique des électrodes de $Si/SiO_2/TiC/CDC$ ainsi préparées a été étudiée en configuration trois électrodes dans un électrolyte aqueux à base d'acide sulfurique (1M H_2SO_4). Un montage en Swagelock® ne peut être réalisé pour ces électrodes dont la face SiO_2 est isolante. Le contact électrique est alors pris sur les films de TiC-CDC avec une pince inversée en acier inoxydable, permettant d'appliquer la même pression pour chaque échantillon. Une feuille de platine (0,8 cm²) est utilisée en tant que contre électrode, tandis qu'une électrode de référence de type Hg/Hg_2SO_4 permet de polariser l'électrode de travail.

La Figure IV-6 présente le voltammogramme enregistré à 100 $mV.s^{-1}$ pour une électrode de TiC-CDC préparée à 450°C (pointillés). On remarque que le courant délivré est quasiment nul sur une fenêtre de potentiel de 1 V, alors que le diamètre des pores du film de CDC (*61*,*71*) devrait être suffisant pour l'adsorption des ions H^+ et SO_4^{2-} dont la taille, même solvatés, est de 0,28 nm et 0,53 nm, respectivement (*161*,*162*). Cependant, il a été rapporté qu'une partie des produits de la réaction de chloration pouvait rester piégée au sein du CDC et obstruer la microporosité créée (*163*).

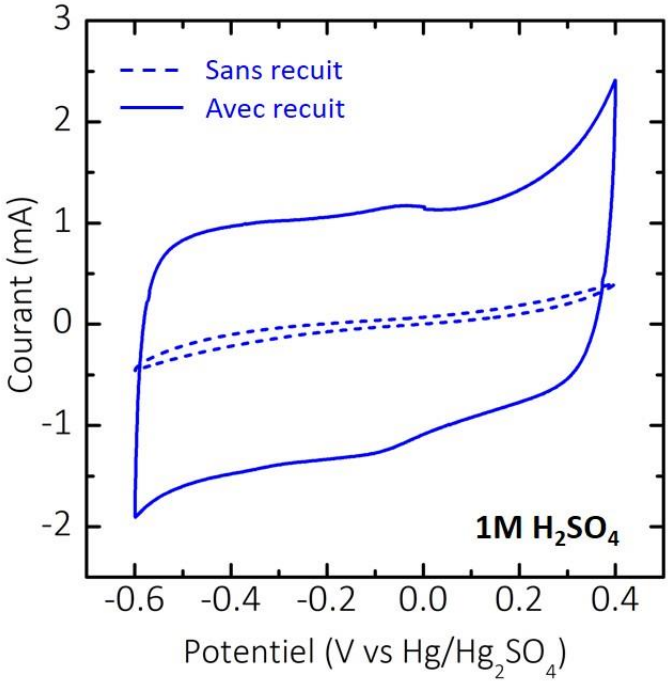

Figure IV-6. Voltammogrammes enregistrés à 100 $mV.s^{-1}$ en milieu 1M H_2SO_4 pour des électrodes de TiC-CDC préparées à 450°C avec ou sans recuit sous vide.

Un recuit sous vide à 600°C est donc réalisé pendant 2h afin de désorber les espèces piégées dans la porosité du CDC, telles que les sels de Cl^-. Des analyses EDX ont été menées

pour vérifier l'efficacité du recuit sous vide sur l'électrode. La Figure IV-7A présente le cliché MEB de la coupe transversale d'une électrode de TiC-CDC préparée à 450°C. Le carbone mis en évidence en Figure IV-7B est associé à la fois au film de CDC et à la couche de TiC résiduelle, tandis que le titane n'est observé que dans la semelle de TiC (Figure IV-7C), témoignant une nouvelle fois de la conversion du TiC en CDC. De plus, la présence de chlore est mise en évidence dans le film de CDC (Figure IV-7D). Ces observations confirment l'hypothèse de l'obstruction de la porosité du film de CDC par les résidus de chlore. La Figure IV-7E présente l'analyse EDX du chlore effectuée sur la même électrode après recuit sous vide. On remarque que le chlore initialement présent dans le film de CDC a disparu après recuit. Ceci est également confirmé par spectroscopie Auger (Figure IV-7F).

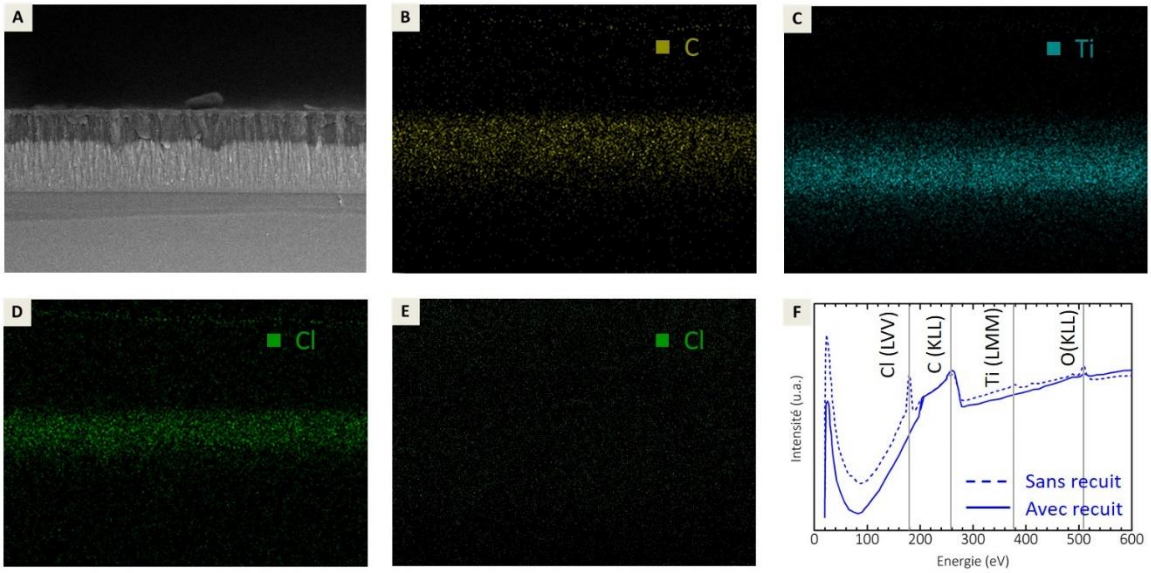

Figure IV-7. Mise en évidence de la présence de résidus chlorés au sein (A) d'une électrode de TiC-CDC préparée à 450°C par EDX (B) du carbone, (C) du titane et (D) du chlore. (E) Confirmation de l'intérêt du recuit sous vide par EDX et (F) spectroscopie Auger.

A la lumière de ces observations, l'électrode est à nouveau testée dans les mêmes conditions que précédemment (ligne continue sur la Figure IV-6). Cette fois, la courbe présente une signature rectangulaire, caractéristique d'un comportement capacitif pour lequel le courant délivré est constant quel que soit le potentiel appliqué dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. L'augmentation du courant entre + 0,3 V vs Hg/Hg_2SO_4 et + 0,4 V vs Hg/Hg_2SO_4 est attribuée à une contribution faradique provenant du début d'oxydation de H_2O en O_2. Un léger épaulement est également observé à -0,04 V vs Hg/Hg_2SO_4, et est attribué à l'activité redox des groupements –OH présents à la surface de l'électrode (*27*).

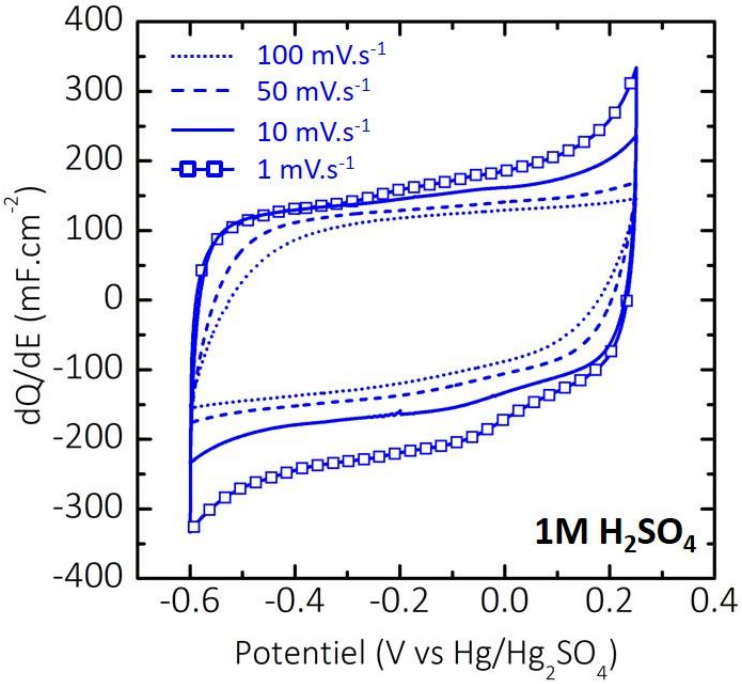

Figure IV-8. Voltammogrammes enregistrés de 1 mV.s^{-1} à 100 mV.s^{-1} après recuit sous vide pour une électrode de TiC-CDC préparée à 450°C et testée en milieu 1M H_2SO_4.

Un TiC-CDC préparé à 450°C et recuit sous vide est caractérisée dans un électrolyte de 1M H_2SO_4 à plusieurs vitesses de balayage pour évaluer les performances en puissance de l'électrode. Les voltammogrammes enregistrés de 1 mV.s^{-1} à 100 mV.s^{-1} sur une fenêtre de potentiel de 0,9 V sont présentés en Figure IV-8. Le courant délivré est normalisé à la vitesse de balayage et à la surface de l'électrode. Les courbes présentent une signature rectangulaire comme observé précédemment, avec l'apparition d'une distorsion symétrique lorsque la vitesse de balayage devient plus élevée. Ceci est dû à l'augmentation de la chute ohmique lorsque la vitesse de balayage est plus importante. Le calcul des capacités surfacique et volumique donne des valeurs de 205 mF.cm^{-2} et 410 F.cm^{-3} à 1 mV.s^{-1} pour une couche de CDC de 5 µm d'épaisseur. Ces valeurs sont supérieures à la majorité des électrodes de carbone rapportées jusqu'à présent (*56,59,72–74,88*). La capacité délivrée est même supérieure à celle rapportée pour des monolithes de TiC-CDC préparés par chloration de pastilles de TiC (*149*). Bien que des électrodes de carbone activé délivrent des valeurs de capacité surfacique supérieures à 300 mF.cm^{-2} en milieu 1M $NaNO_3$ (*92*) ou avec un électrolyte gélifié de PVA/H_3PO_4 (*147*), l'analyse de ces résultats montre que les épaisseurs d'électrodes utilisées sont dans ce cas bien supérieures (90 et 250 µm, respectivement). D'autre part, les électrodes de TiC-CDC ainsi préparées restent très compétitives par rapport à des électrodes pseudocapacitives préparées par

voie humide (*21,23,62,68,79,94,96,164*). La majorité des électrodes délivrant des valeurs de capacité surfacique supérieures reposent sur des architectures 3D nécessitant des étapes de mise en forme supplémentaires du substrat ou des collecteurs de courant (*82,97*).
Ces valeurs de capacité sont stables sur 10 000 cycles comme constaté sur la Figure IV-9, faisant de ces films des candidats très intéressants pour la réalisation de micro-supercondensateurs performants.

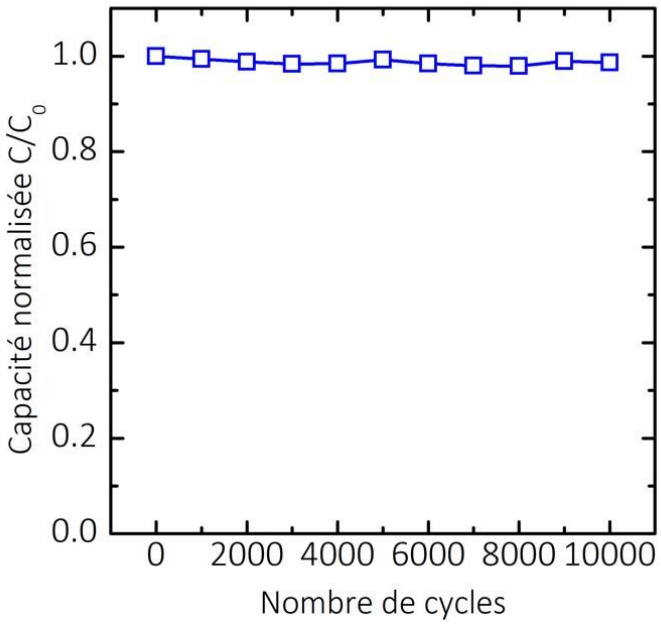

Figure IV-9. Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles effectués à une vitesse de 100 mV.s^{-1}.

II.4. Propriétés mécaniques des films de TiC-CDC

Les propriétés mécaniques de ces films de CDC ont été étudiées en utilisant les techniques de nano-indentation et nano-scratch. La nano-indentation consiste à appliquer une faible charge croissante avec une pointe étroite qui s'enfonce peu profondément dans un matériau. La profondeur de pénétration est relevée en fonction de la charge, et les informations recueillies permettent de déterminer le module d'Young et la dureté de l'échantillon. Cette technique à l'avantage de pouvoir évaluer le comportement mécanique de films minces en s'affranchissant du substrat, à condition que la profondeur de pénétration soit limitée à 10% de l'épaisseur du matériau étudié (*165*). Cinq nano-indentations ont été effectuées à une vitesse de 6 mN.min^{-1} avec un UltraNanoIndenteur Berkovich (UNHT, CSM Intruments).

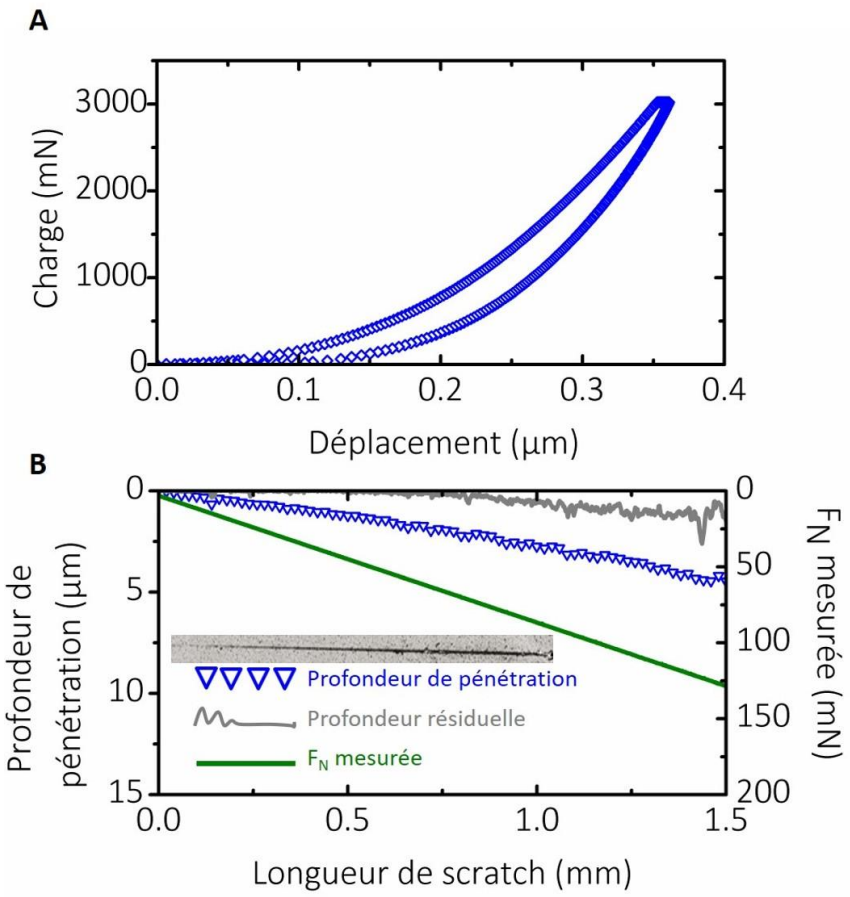

Figure IV-10. Comportement mécanique d'un film de CDC intégré sur substrat Si obtenu par chloration de TiC à 450°C et recuit sous vide à 600°C.

La Figure IV-10A montre le déplacement de la pointe en fonction de la charge. Les propriétés mécaniques de ces films sont très différentes de celles des films de CDC issus de la chloration de céramiques massives de TiC qui sont fragilisés par la présence de fissures (*61,71*). De la même façon, les films de graphite, de carbone activé, de graphène ou encore de nanotubes faiblement liés par les forces de Van der Waals ou mis en œuvre à l'aide de liants polymères pâtissent de mauvaises propriétés mécaniques (*59,74,96,113,114*). Les films de CDC présentent une dureté de 1,6 GPa et un module d'Young de 14,5 GPa, conformément à ce qui est rapporté dans la littérature (*126*), avec une forte contribution élastique (supérieure à 75%).

Des tests de nano-scratch (NST, CSM Instruments) ont également été menés afin d'évaluer la tenue mécanique et le coefficient de frottement du film. La pointe est cette fois déplacée horizontalement sur une longueur de 1,5 mm à 0,5 mm.min^{-1} tandis que la charge appliquée est augmentée progressivement à raison de 85 mN.mm^{-1}. Sur plus de la moitié du tracé, le film est totalement élastique et la profondeur de pénétration résiduelle est nulle (Figure IV-10B). De

plus, aucune délamination n'est observée au cours de l'expérience. Le coefficient de friction du film est estimé à 0,2 comme rapporté pour des films de SiC-CDC (*166*), soit deux fois plus faible que celui du TiC, soulignant les propriétés de lubrification du revêtement.

II.5. Influence de la température de chloration sur le comportement capacitif

La chloration à 450°C des films de TiC déposés par PVD permet de préparer des électrodes de carbone microporeux présentant un comportement capacitif en milieu acide sulfurique. On peut alors se demander si des températures de chloration différentes permettraient d'améliorer les capacités de stockage en jouant sur la taille des pores de CDC (*167,168*). Pour répondre à cette question, la chloration de films de TiC a également été réalisée à 350°C, 400°C et 500°C, suivie d'un recuit sous vide à 600°C pendant 2h. Les épaisseurs de CDC obtenues sont comparables en électrolytes aqueux (de 1,7 µm à 4,5 µm) pour lequel le transport des ions n'est pas limitant. Les voltammogrammes enregistrés pour ces électrodes à 10 $mV.s^{-1}$ en milieu 1M H_2SO_4 sont présentés sur la Figure IV-11. Le courant délivré est normalisé à la vitesse de balayage, à l'aire des électrodes et à l'épaisseur de CDC. On remarque que les courbes présentent une signature rectangulaire, à l'exception de celle enregistrée pour une électrode de TiC-CDC préparée à 350°C. En effet, une distorsion est visible entre le potentiel de circuit ouvert (OCV) et la limite positive de la fenêtre de potentiel (+0,02 V et +0,4 V vs Hg/Hg_2SO_4, respectivement) – potentiels pour lesquels s'opère l'adsorption des anions SO_4^{2-}. Une signature rectangulaire est retrouvée lorsque la température de chloration atteint 400°C. Néanmoins, la capacité délivrée par l'électrode reste limitée comparé aux autres TiC-CDC. Ceci indique que seule une partie de la porosité participe au stockage de la charge ou que la surface développée des films est moins importante lorsque la chloration est réalisée à 400°C, comme rapporté pour des poudres de TiC-CDC (*167*).

Les valeurs de capacité volumiques sont maximales pour les électrodes préparées à 450°C et 500°C. Néanmoins, on note l'apparition d'une légère limitation ohmique pour le TiC-CDC préparé à 500°C, et l'électrode chlorée à 450°C est la plus performantes des électrodes testées.

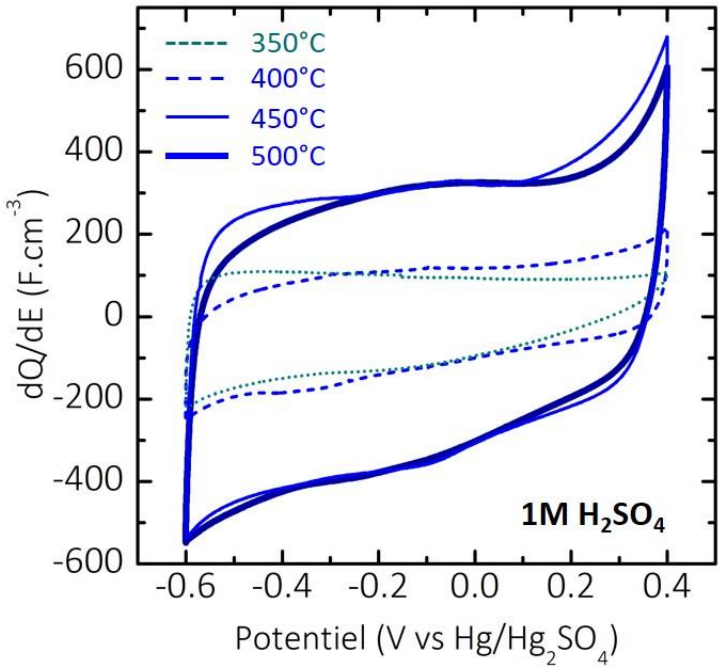

Figure IV-11. Voltammogrammes enregistrés à 10 mV.s^{-1} en milieu 1M H_2SO_4 pour des électrodes de TiC-CDC préparées à différentes températures.

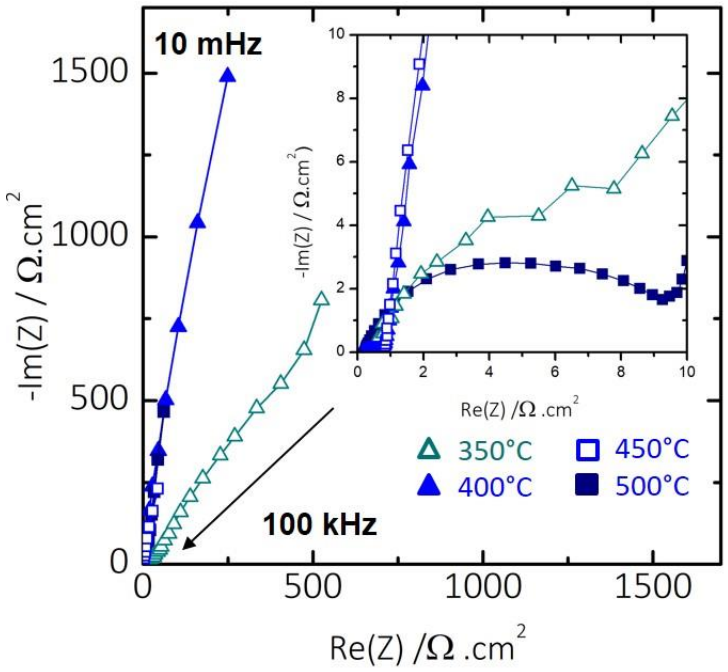

Figure IV-12. Diagrammes de Nyquist enregistrés de 100 kHz à 10 mHz à l'OCV pour des électrodes de TIC-CDC préparées à 350°C, 400°C, 450°C et 500°C.

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées pour comprendre les différences observées. Les diagrammes de Nyquist obtenus (Figure IV-12) pour les électrodes de TiC-CDC préparées à 450°C et 500°C (rectangles vides et pleins, respectivement) présentent tous deux une droite verticale aux basses fréquences, typique d'un comportement capacitif. Un demi-cercle est observé pour les hautes fréquences, dû à la résistance de contact induite par l'interface entre la pince et le film de carbone microporeux. Une droite est encore obtenue aux basses fréquences pour un TiC-CDC préparé à 400°C (triangles pleins), avec une légère déviation par rapport à la verticale. Enfin, le diagramme de Nyquist du TiC-CDC préparé à 350°C (triangles vides) présente une forte déviation par rapport à la verticale pour les basses fréquences, indiquant une limitation du transport des ions au sein du film, comme attendu d'après la figure de voltammétrie cyclique. On notera cependant que le demi-cercle aux hautes fréquences est bien plus prononcé pour le TiC-CDC chloré à 500°C. Ceci montre une résistance de contact plus élevée alors que le montage est le même pour chaque électrode. L'augmentation de cette résistance de contact pourrait provenir d'une dégradation des propriétés mécaniques des films en température. Cette hypothèse sera vérifiée dans une autre partie.

II.6. Influence de la pression de dépôt du TiC sur le comportement capacitif des électrodes de TiC-CDC obtenues

Des films de TiC ont été déposés à des pressions de 10^{-3}, 5.10^{-3} et 10^{-2} mbar, puis chlorés à 450°C et recuits sous vide comme décrit précédemment. On notera que les vitesses de chloration diffèrent d'un film de TiC à l'autre, comme rapporté dans le Tableau III-1.

Tableau IV-1. Vitesses de chloration observées pour des films de TiC déposés à différentes pressions

Pression de dépôt	Epaisseur de TiC initiale	Epaisseur de CDC	Vitesse de chloration
10^{-3} mbar	2,6	1,5	0,3 µm.min^{-1}
5.10^{-3} mbar	3,3	1,3	0,3 µm.min^{-1}
10^{-2} mbar	5,0	3,2	1,6 µm.min^{-1}

Ceci est dû aux différences d'espaces inter-colonnaires – en fonction de la pression de dépôt – mis en évidence dans le chapitre 3, permettant au gaz de Cl_2 de diffuser plus ou moins

rapidement au sein des films. Le temps de chloration est ajusté pour chaque électrode pour que les épaisseurs de CDC soient comparables.

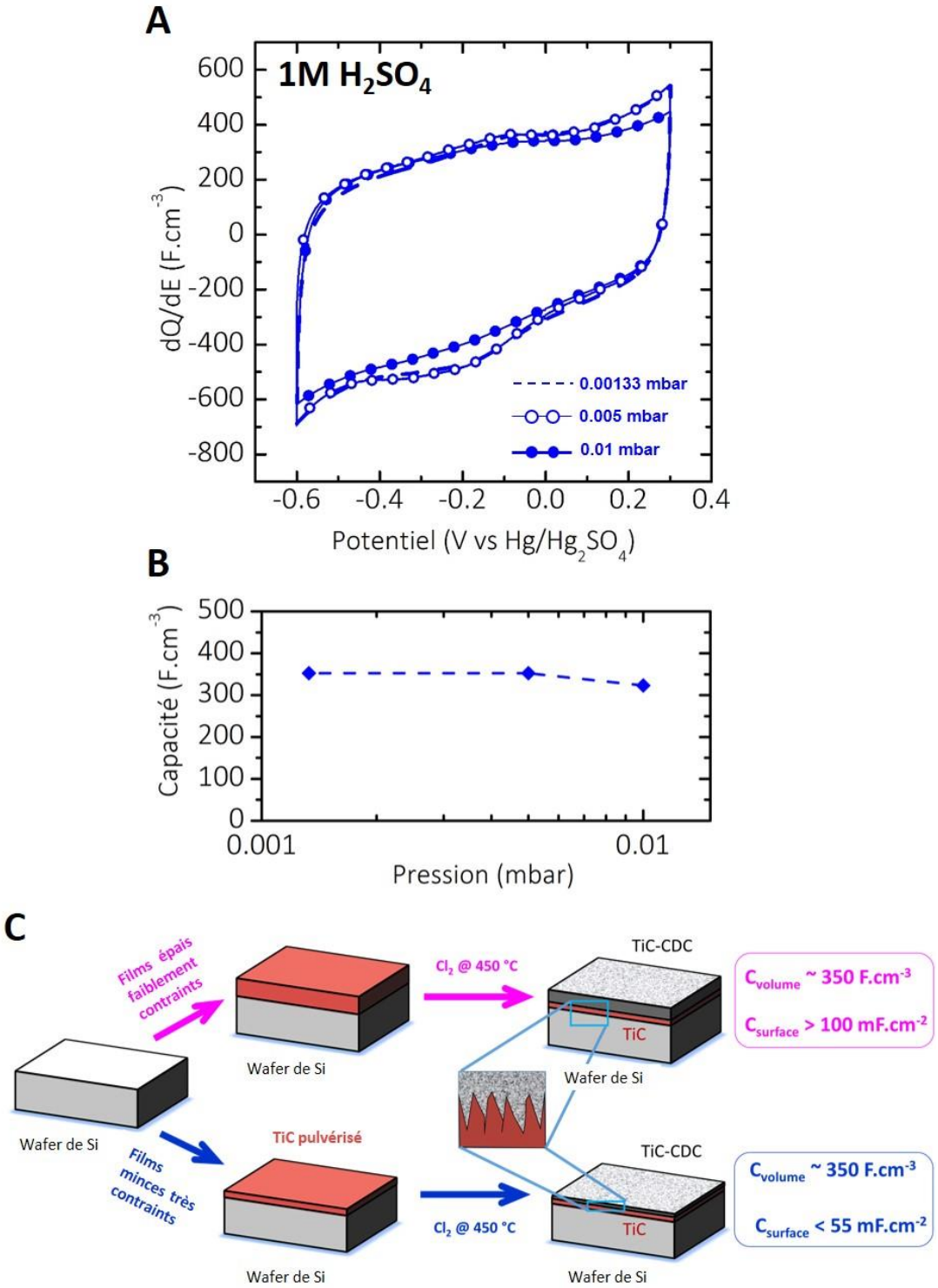

Figure IV-13. (A) Voltammogrammes enregistrés en milieu 1M H_2SO_4 à 5 mV.s^{-1} pour des films de TiC déposés à différentes pressions et chlorés à 450°C et (B) capacités volumiques correspondantes. (C) Intérêt de la pression de dépôt du TiC concernant les performances des électrodes de TiC-CDC.

Les différents voltammogrammes enregistrés à 5 $mV.s^{-1}$ dans un électrolyte de 1M H_2SO_4 sont présentés en Figure IV-13A. Le courant est normalisé à la vitesse de balayage, et au volume du film de CDC. Les courbes présentent une signature rectangulaire quelle que soit la pression de dépôt du TiC précurseur. De plus, le courant délivré est le même pour les trois électrodes de TiC-CDC, quoiqu'un peu moins important pour un TiC déposé à 10^{-2} mbar. Les capacités des trois électrodes sont reportées en Figure IV-13B. La légère diminution de capacité pour une pression de dépôt de TiC de 10^{-2} mbar peut être due aux différences de densité des films qui engendrent des différences de quantité de matière active par cm² d'électrode. Cependant, lorsque les capacités calculées sont rapportées à la surface d'électrode, plus de 100 $mF.cm^{-2}$ sont délivrés pour une pression de dépôt de 10^{-2} mbar contre 55 $mF.cm^{-2}$ pour des pressions plus faibles. En effet, les faibles contraintes des films de TiC préparés à 10^{-2} mbar permettent de déposer des films plus épais (5,0 µm d'épaisseur contre 2,6 µm à plus basse pression ici), et donc des films de CDC plus épais après chloration (3,2 µm contre 1,5 µm). L'intérêt de déposer des films à une pression de 10^{-2} mbar est donc une nouvelle fois confirmé par les performances électrochimiques des électrodes de TiC-CDC (comme résumé en Figure IV-13C) (*169*).

II.7. Transfert des films de CDC préparés à 450°C sur substrat flexible

Lorsque la durée de la chloration t_2 est augmentée, il est possible de convertir la totalité du précurseur de TiC en CDC, comme décrit en Figure IV-1 (bas). La sous-couche de TiC qui confère habituellement au film de CDC son adhérence est alors supprimée, engendrant ainsi la séparation de la couche de CDC du substrat de Si/SiO_2. En fonction de la pression de dépôt, la couche de CDC se délamine sous forme d'aiguilles, de rouleau ou de film auto-supporté de plusieurs centimètres carrés. Les Figure IV-14A et Figure IV-14B regroupent les observations au microscope optique d'un film de CDC et d'une électrode de CDC interdigitée auto-supportés, respectivement. Aucune fissure n'est visible. De plus, la tenue mécanique des films préparés par chloration du TiC déposé à 750°C sous 10^{-2} mbar permet de les manipuler. Le cliché MEB d'un film de CDC auto-supporté se séparant du substrat Si/SiO_2 (Figure IV-14C) confirme l'absence du TiC résiduel assurant l'adhésion du CDC sur le wafer. Lorsque le TiC précurseur est déposé à basse pression, les contraintes engendrent une délamination en rouleau comme montré en Figure IV-14D.

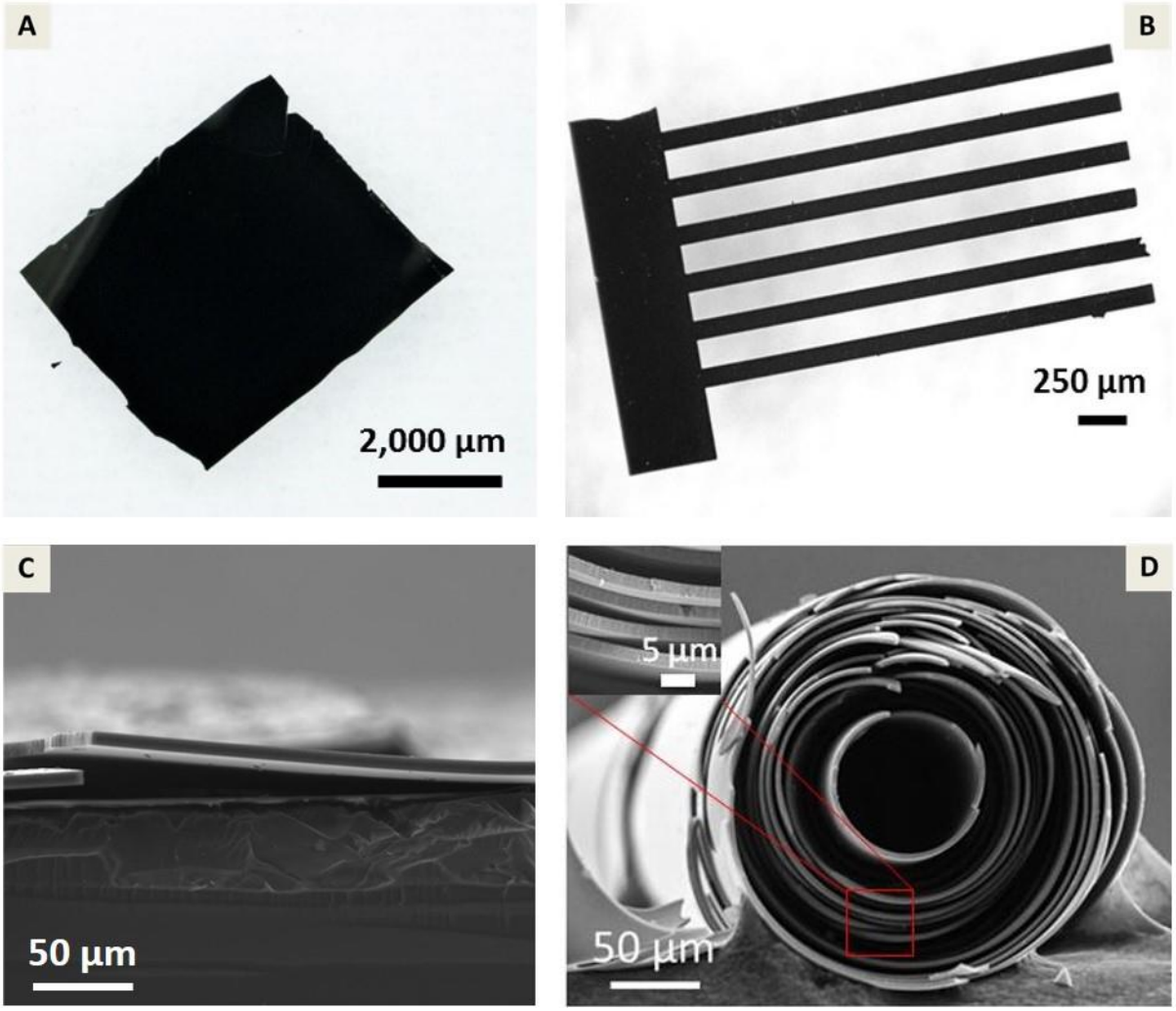

Figure IV-14. (A) Film et (B) micro-électrode à motif en peigne auto-supportés obtenus par chloration complète de TiC à 450°C. (C) Cliché MEB d'un film plat et (D) d'un rouleau de CDC manipulables.

Ces films de CDC auto-supportés offrent la possibilité d'effectuer des mesures d'adsorption gazeuse comme nous le verrons plus loin. D'autre part, les films plats manipulables de plusieurs millimètres carrés (Figure IV-15A) peuvent être transférés sur un substrat flexible de polyéthylène téréphtalate (PET) à imprimer (Figure IV-15B). Un collecteur d'Au est évaporé au préalable pour éviter de détériorer le film lors de la prise de contact électrique. Le comportement capacitif de l'électrode flexible est ensuite vérifié par voltammétrie cyclique en milieu 1M H_2SO_4. La Figure IV-15C présente le voltammogramme obtenu à 20 $mV.s^{-1}$ (carrés vides). La signature correspondant au substrat est ajoutée à titre de comparaison (pointillés). Le film de CDC présente un comportement capacitif sur la fenêtre de potentiel de 1 V. Une capacité de 180 $mF.cm^{-2}$ (300 $F.cm^{-3}$) est obtenue.

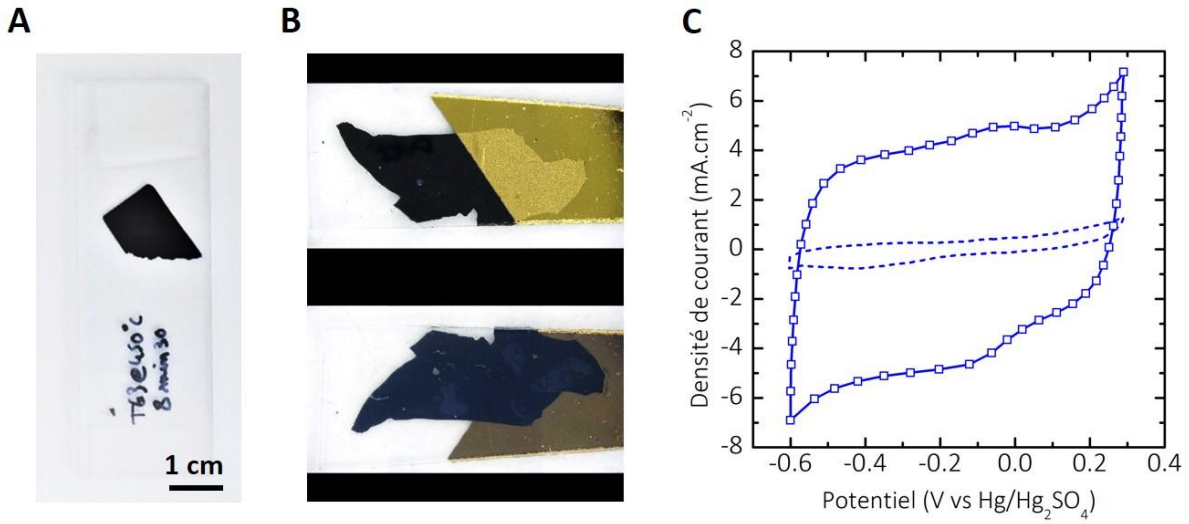

Figure IV-15. (A) Film de CDC auto-supporté préparé à 450°C (B) transféré sur substrat PET et (C) testé par voltammétrie cyclique en milieu 1M H_2SO_4.

III. Caractérisations électrochimiques des électrodes de TiC-CDC en électrolyte organique

Pour augmenter les densités d'énergie délivrées par les électrodes de TiC-CDC, un deuxième axe de recherche consiste à augmenter la plage de potentiel sur laquelle la capacité est délivrée. Contrairement aux accumulateurs, où le domaine de fonctionnement dépend de l'électrolyte et des matériaux utilisés à travers les couples redox mis en jeu, la fenêtre de potentiel est purement dictée par la stabilité de l'électrolyte dans le cas des supercondensateurs (domaine sur lequel l'électrolyte ne subit aucunes réactions d'oxydo-réduction). Or, la stabilité des électrolytes aqueux se limite à une plage de potentiel d'environ 1 V, au-delà de laquelle l'électrolyse de l'eau s'opère. Les poudres de CDCs ont été étudiées dans de nombreux électrolytes, comme les sels de tetraalkylammonium tétrafluoroborates dilués dans l'acétonitrile (ACN) (*170–172*), le carbonate de propylène (PC) ou le ɣ-butyrolactone (*173*), ou les liquides ioniques tels que les éthylméthylimidazolium tetrafluoroborates ($EMIBF_4$) (*174–176*) et éthylmethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonylimides) (EMITFSI) (*167*). Mais la réalisation d'électrodes de CDC par voie humide sous forme de film en utilisant des liants polymères ne répond pas au cahier des charges des micro-supercondensateurs. Dans cette partie, nous avons caractérisé les électrodes de TiC-CDC dans différents électrolytes organiques afin

de trouver la meilleure combinaison entre tailles de pores et tailles des ions solvatés de l'électrolyte, pour obtenir des électrodes à hautes performances énergétiques présentant des temps de réponse courts.

III.1. Augmentation de la fenêtre de potentiel en électrolyte organique

Les électrodes de TiC-CDC préparées à 450°C ont été testées en configuration trois électrodes avec une contre électrode de platine et une électrode de quasi-référence au fil d'argent. On notera que le post-traitement à 600°C est effectué non plus sous vide mais sous atmosphère plus réductrice de H_2 pendant 1h. L'électrolyte utilisé dans cette étude est un mélange de liquide ionique $EMIBF_4$ dissous dans un solvant organique, à savoir l'ACN (2M $EMIBF_4$ + ACN). La Figure IV-16A présente le voltammogramme enregistré à 50 $mV.s^{-1}$. Le courant est normalisé à la surface d'électrode et à l'épaisseur de CDC par soucis de comparaison. Comme attendu, la fenêtre de stabilité de l'électrolyte est augmentée à 3 V. Cependant, une signature rectangulaire n'est observée que pour les potentiels compris entre l'OCV (+ 0,40 V vs Ag) et la limite de potentiel supérieure, où l'adsorption et la désorption des anions BF_4^- a lieu. En effet, une limitation stérique est observée (*177*) aux potentiels compris entre l'OCV et la limite inférieure de potentiel – soit lorsque l'électrode est polarisée négativement –, pour lesquels la courbe présente une distorsion. Cette distorsion est associée à une limitation de l'accessibilité des cations EMI^+ plus larges (taille de l'ion désolvaté : 0,76 nm) (*50,167*). Par conséquent, la capacité calculée n'est que de 29 $mF.cm^{-2}$ / 67 $F.cm^{-3}$.

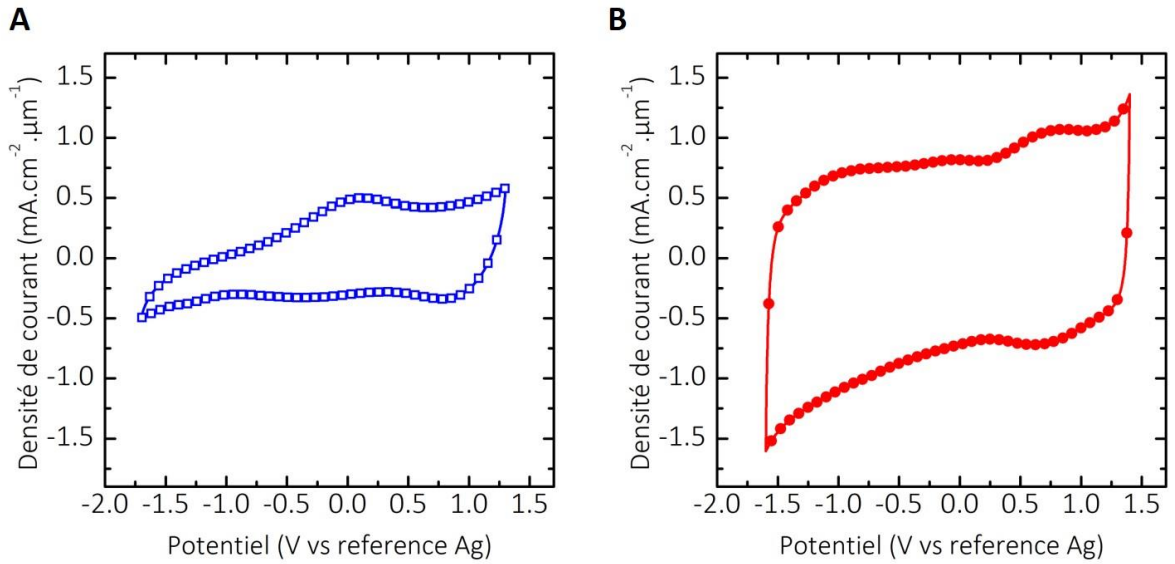

Figure IV-16. Voltammogrammes enregistrés en milieu 2M $EMIBF_4$+ACN à 50 $mV.s^{-1}$ pour des électrodes de TiC-CDC préparée à (A) 450°C et (B) 700°C.

La taille des pores des CDC pouvant être contrôlée en ajustant la température de la chloration (*34*), une augmentation de la taille moyenne des pores est attendue en augmentant la température de chloration, comme rapporté pour des poudres de TiC-CDC (*167*). Par conséquent, des électrodes de TiC-CDC ont été préparées par chloration à 700°C (Figure IV-17A). Le film de CDC obtenu est toujours adhérent, avec une morphologie similaire, comme le montre le cliché MEB de la coupe transversale présenté en Figure IV-17B. Une chloration de 2 min engendre un film de CDC de 7,0 µm d'épaisseur (conversion plus rapide due à la mobilité accrue des atomes de Cl), laissant une couche résiduelle de TiC de 1,5 µm.

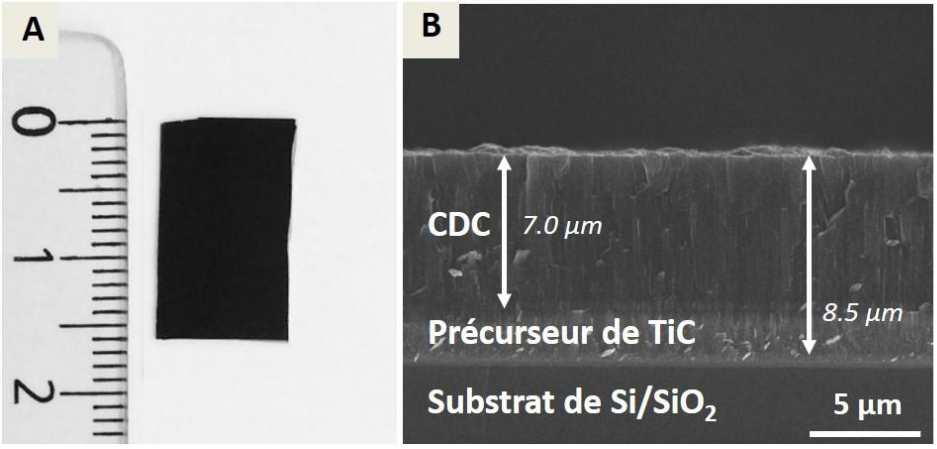

Figure IV-17. (A) Electrode de TiC-CDC préparée à 700°C et (B) cliché MEB correspondant.

La caractérisation électrochimique des électrodes de TiC-CDC est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, après recuit sous H_2 (Figure IV-16B). Cette fois, le voltammogramme obtenu présente un comportement capacitif sur l'intégralité de la fenêtre de potentiel de 3 V. On notera l'allure particulière de la courbe avec un minimum de courant observé à l'OCV. Ceci traduit une augmentation de la capacité sous polarisation, et a été expliqué par une augmentation du confinement des ions sous polarisation (*35*). En effet, l'étude de la répartition des charges de l'électrode en fonction du confinement des ions par dynamique moléculaire a montré que des molécules de solvant – qui occupent majoritairement les micropores lorsque le potentiel est nul – sont échangées avec des ions de l'électrolyte sous polarisation, résultant en une augmentation de la capacité (*35*). Enfin, l'intensité du courant associé à l'adsorption /désorption des anions est plus importante que dans le cas d'un TiC-CDC préparé à 450°C, confortant l'hypothèse d'une restriction du stockage des charges à une partie de la microporosité. Cette fois, la capacité de l'électrode s'élève à 35 $mF.cm^{-2}$ / 168 $F.cm^{-3}$, proches des 180 $F.cm^{-3}$ rapportés par Chmiola *et al.* dans des électrolytes similaires (*149*).

Pour vérifier cette hypothèse, des mesures d'adsorption gazeuse ont été menées sur des films de CDC préparés à 450°C et 700°C afin d'évaluer l'évolution de la texturation du carbone avec la température de chloration. Pour s'affranchir du substrat silicium et ne sonder que la structure du carbone, les mesures sont réalisées sur des films auto-supportés.

La chloration complète de plusieurs échantillons permet de recueillir la quantité de carbone nécessaire pour les mesures d'adsorption gazeuse (environ 10 mg). La densité apparente des films de CDC préparés à 450°C est de 0,14 $mg.cm^{-2}.\mu m^{-1}$. L'isotherme d'adsorption Ar obtenue à 77 K pour des films de CDC préparés à 450°C et recuits sous vide est présentée en Figure IV-18A. L'allure de la courbe est caractéristique d'un carbone microporeux (*133*). A titre d'indication (*134*), la surface BET de ces films est estimée à 977 ± 30 $m^2.g^{-1}$. D'autre part, l'adsorption permet de déterminer la distribution de tailles des pores du matériau. Cependant, les molécules d'Ar ne peuvent accéder à la totalité de la microporosité à des températures cryogéniques (*135*). Ainsi, l'analyse de la microporosité a été effectuée en réalisant une isotherme d'adsorption sous CO_2 à 25°C. Sur la Figure IV-18B, la distribution en tailles de pores obtenue à partir d'un modèle de Monte Carlo grand canonique (représentation des pores en fentes) est une gaussienne centrée sur des tailles de pores de 0,59 nm, pour un volume poreux de 0,47 $cm^3.g^{-1}$. Ceci est en accord avec les mesures de tailles de pores réalisées sur des poudres de TiC-CDC (*168*).

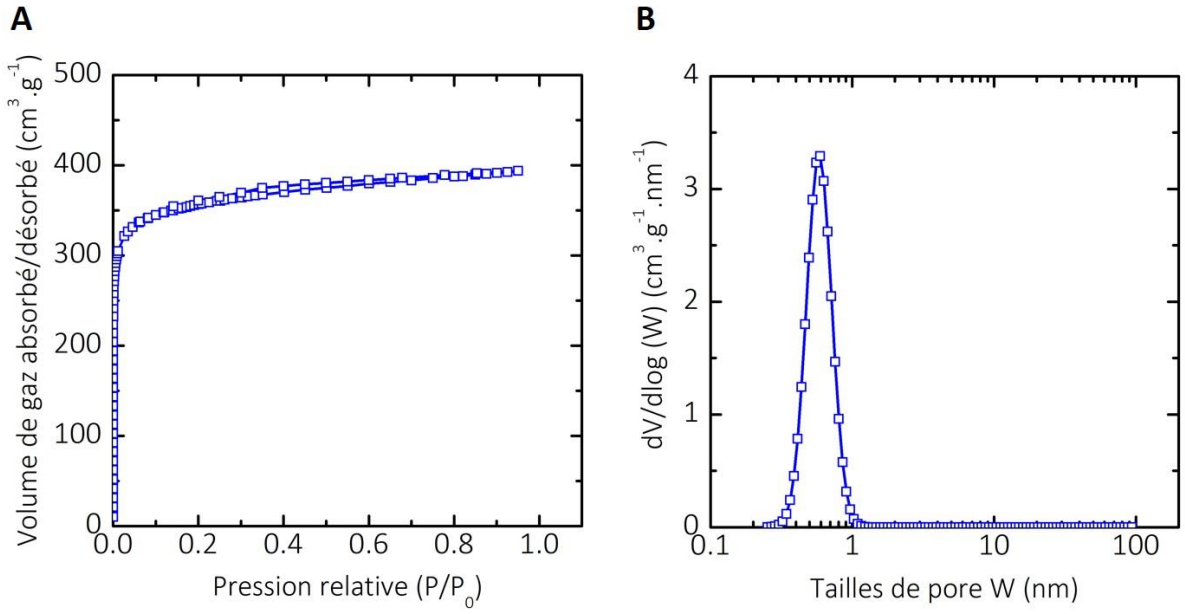

Figure IV-18. (A) Isotherme d'adsorption Ar obtenue à 77 K et (B) distribution de tailles de pores déterminée par adsorption CO_2 à 298 K pour des films de CDC préparés à 450°C et recuits sous vide.

Des films de CDC auto-supportés sont également préparés à 700°C et recuits sous H_2. La densité apparente est légèrement plus faible que pour des films préparés à 450°C, à savoir 0,125 $mg.cm^{-2}.\mu m^{-1}$. L'isotherme d'adsorption Ar présenté en Figure IV-19A indique que le carbone obtenu est une nouvelle fois exclusivement microporeux. Ces observations sont confirmées par la distribution de tailles de pores obtenue par adsorption CO_2 en Figure IV-19B. La taille moyenne des pores augmente de 0,59 à 0,85 nm lorsque la température de chloration atteint 700°C, et le volume poreux s'élève à 0,73 $cm^3.g^{-1}$. Ceci explique la diminution de densité apparente observée.

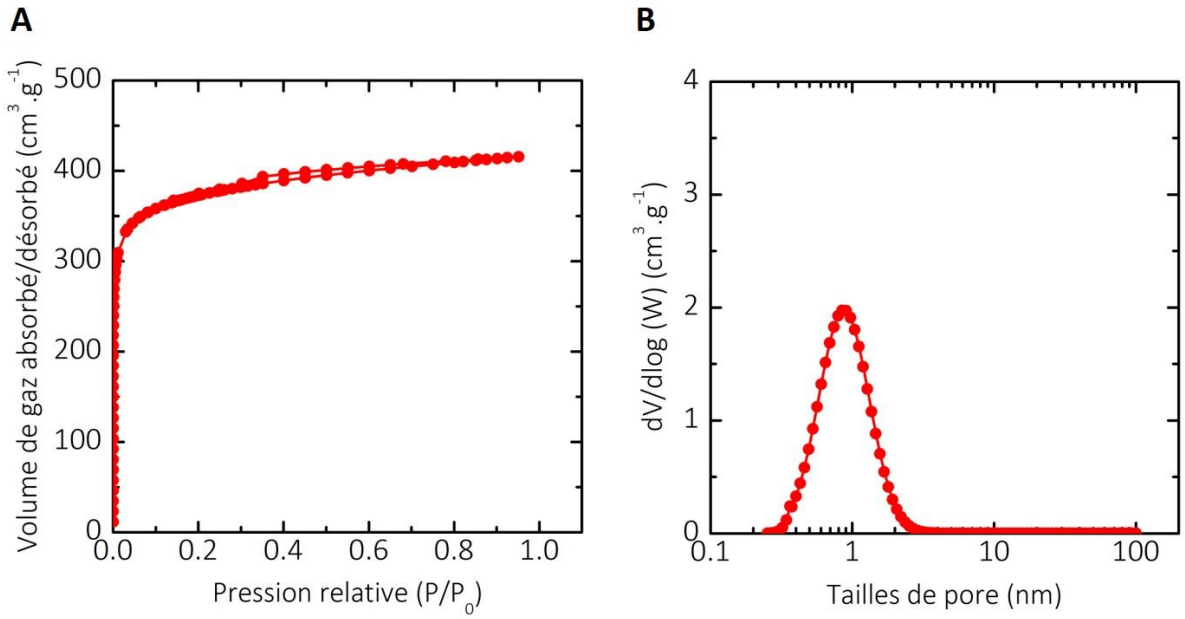

Figure IV-19. (A) Isotherme d'adsorption Ar obtenue à 77 K et (B) distribution de tailles de pores déterminée par adsorption CO_2 à 298 K pour des films de CDC préparés à 700°C et recuits sous H_2.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la structure du carbone obtenu, une étude par spectroscopie Raman a été réalisée sur une couche de TiC-CDC préparée à 700°C (Figure IV-20). Comme rapporté pour des poudres de SiC-CDC et Mo_2C-CDC (*178*), la déconvolution des pics par une combinaison de fonctions gaussienne et lorentzienne met en évidence une augmentation du rapport d'intensité I(D)/I(G) lorsque la température de chloration augmente, de 1,4 à 450°C (d'après la Figure IV-2) à 1,7 à 700°C. Ceci s'accompagne d'un déplacement du pic G de 1585 cm^{-1} à 1594 cm^{-1}. Des observations similaires ont été rapportées pour des CDC issus d'un carbure ternaire de Ti_3SiC_2 (*179*). Comme proposé par le modèle de Ferrari et Robertson (*130*), l'augmentation du rapport I(D)/I(G) témoigne d'une augmentation de la longueur des clusters de carbone, et donc d'une graphitisation progressive.

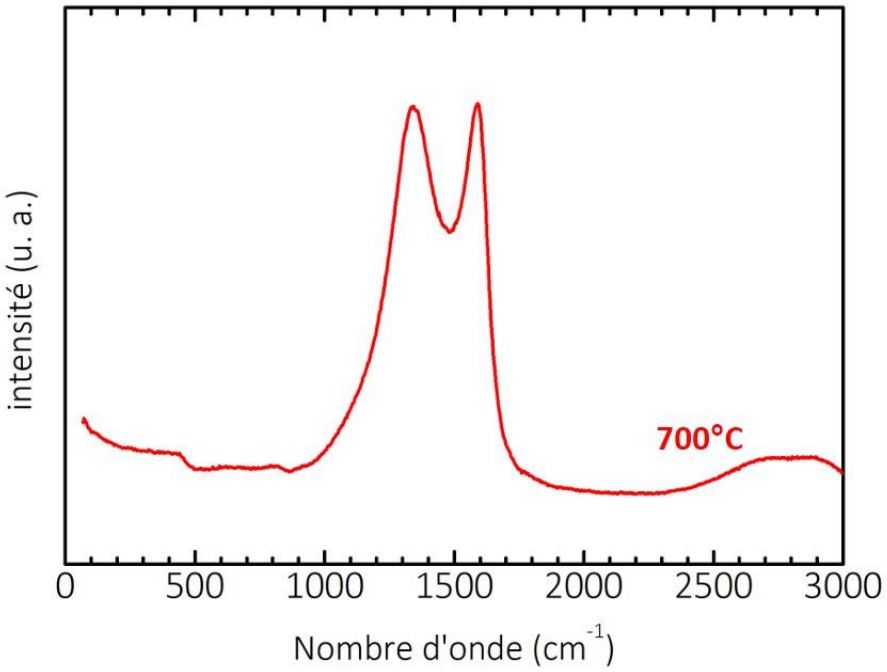

Figure IV-20. Spectre Raman enregistré pour une électrode de TiC-CDC préparée à 700°C.

L'augmentation de la taille des micropores du film de CDC préparé à 700°C permet une meilleure accessibilité des pores aux ions de l'électrolyte organique ; ainsi, les valeurs de capacité de 168 $F.cm^{-3}$ ont pu être obtenues sur une fenêtre de potentiel de 3 V.

III.2. Influence du solvant utilisé

Dans le but d'étudier l'influence du solvant sur les performances électrochimiques, le comportement électrochimique d'électrodes de TiC-CDC de 2,1 µm d'épaisseur de carbone a été étudié par voltammétrie cyclique dans un électrolyte à base de PC (2M $EMIBF_4$ + PC). La viscosité et la conductivité de l'électrolyte à base de PC sont respectivement de 4 mPa.s et de 17 $mS.cm^{-1}$; dans un mélange de $EMIBF_4$ et d'ACN, elles s'élèvent à 0,4 mPa.s et 60 $mS.cm^{-1}$ (*180*). La Figure IV-21 présente le voltammogramme obtenu à 50 $mV.s^{-1}$ (cercles pleins), celui obtenu en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN est ajouté à titre de comparaison (cercles vides). Les deux courbes présentent une signature électrochimique similaire sur une fenêtre de potentiel de 3 V ; et le comportement capacitif de l'électrode de TiC-CDC est le même dans les deux électrolytes, malgré leurs différences de viscosités et conductivités ioniques.

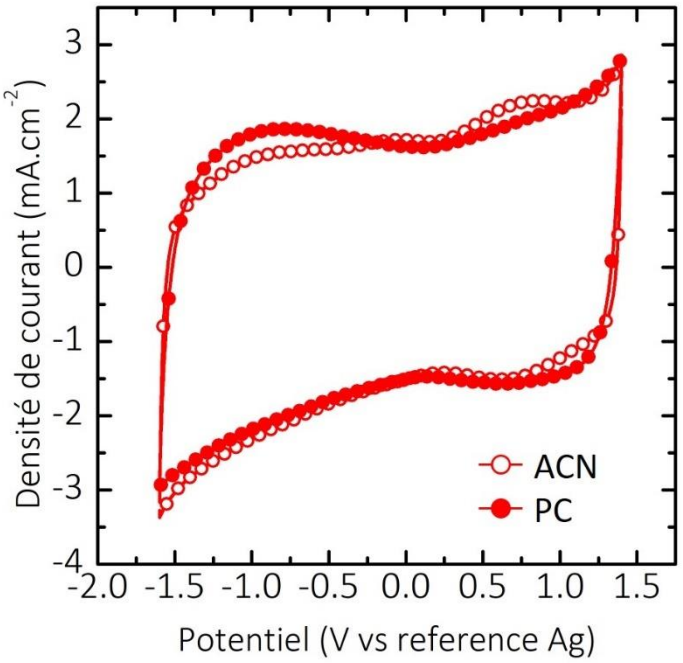

Figure IV-21. Voltammogrammes enregistrés à 50 mV.s^{-1} pour une électrode de TiC-CDC préparée à 700°C en électrolyte organique de EMIBF$_4$ dilué à 2M en ACN (cercles vides) et PC (cercles pleins).

La cinétique de transfert des ions au sein de carbone poreux dépend grandement du coefficient de diffusion des ions considérés, qui est inversement proportionnel à la viscosité de l'électrolyte. Ainsi, il est possible de déterminer une distance caractéristique δ, définissant la distance moyenne d'établissement du gradient de concentration, donnée par l'équation III-1 (*181*) :

$$\delta = \left(\frac{D \cdot R \cdot T}{F \cdot \nu} \right)^{0,5} \qquad \textit{IV-1}$$

où D est le coefficient de diffusion (en m^2.s^{-1}), R la constante des gaz parfaits (en J.mol^{-1}.K^{-1}), T la température du milieu (en K), F la constante de faraday (en C.mol^{-1}) et ν la vitesse de balayage considérée (en V.s^{-1}).

Une première estimation du coefficient de diffusion des ions du liquide ionique de EMIBF$_4$ dans la porosité du CDC peut être faite en considérant que sa valeur est du même ordre de grandeur que celle rapportée pour des ions similaires du liquide ionique de BMIPF$_6$, soit 10^{-6} cm^2.s^{-1} (*141*). Par conséquent, la distance δ calculée est de 7 µm à 50 mV.s^{-1}. Ici, la faible épaisseur du film de CDC (2,1 µm) assure un transport rapide et efficace des ions dans la microporosité, ce qui peut expliquer que des valeurs de capacité délivrées par l'électrode de TiC-CDC dans l'électrolyte à base de PC sont les mêmes que dans l'électrolyte à base d'ACN.

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont également été réalisées dans les deux électrolytes. A partir des données récoltées, la dépendance en fréquence de la capacité de l'électrode de TiC-CDC est analysée en utilisant le modèle de l'impédance complexe pour lequel (*182*):

$$C(\omega) = C^{'}(\omega) - jC^{''}(\omega) \qquad \textit{IV-2}$$

Les parties réelles et imaginaires de l'impédance sont alors données par :

$$C^{'}(\omega) = \frac{-Z^{''}(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \qquad \textit{IV-3}$$

$$C^{''}(\omega) = \frac{Z^{'}(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \qquad \textit{IV-4}$$

avec ω la fréquence angulaire, $Z^{'}(\omega)$ la partie réelle, $Z^{''}(\omega)$ la partie imaginaire et $|Z(\omega)|$ le module de l'impédance. Deux parties sont généralement distinguées à partir du tracé de $C^{'}$ vs ω (*182*). L'évolution de la capacité avec la fréquence est liée à l'interaction entre la porosité du carbone et l'électrolyte. Pour les hautes fréquences, seule la surface externe de l'électrode de carbone est disponible pour l'adsorption des ions ; par conséquent, la capacité d'électrode est faible et le système se comporte comme une résistance pure (ϕ ≈ 0) (*182*). En allant vers les basses fréquences, le réseau poreux devient accessible pour les ions et la capacité augmente jusqu'à atteindre un plateau (*182*).

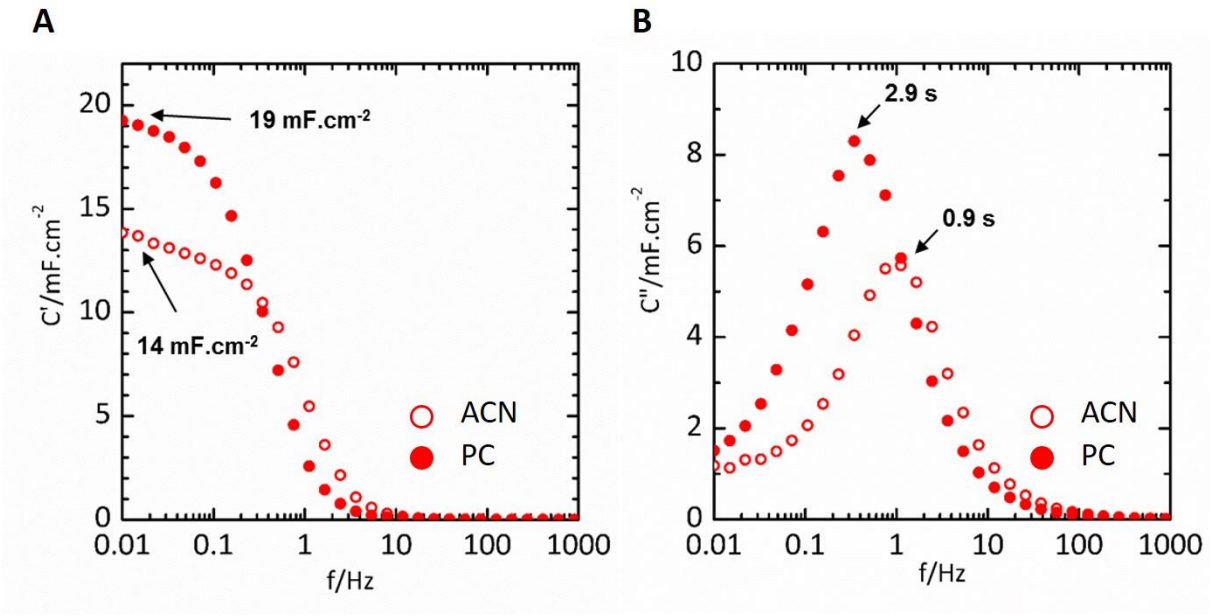

Figure IV-22. (A) Evolution de la partie réelle C' et (B) imaginaire C'' de la capacité avec la fréquence pour les électrolytes à base d'ACN (cercles vides) et de PC (cercles pleins).

L'évolution de la capacité C' avec la fréquence ω enregistrée dans les deux électrolytes est présentée en Figure IV-22A. Les deux systèmes étudiés comportent un plateau capacitif dans le domaine des basses fréquences, indiquant que la capacité maximale de l'électrode est atteinte. C' augmente rapidement de 9 Hz à 200 mHz, et tend à être moins dépendant de la fréquence dans l'électrolyte à base d'ACN que dans l'électrolyte à base de PC. Bien que les ions aient accès à l'intégralité de la porosité dans les deux électrolytes, ces différences de comportement à basses fréquences proviennent des écarts de permittivité et de viscosité des deux électrolytes comme observé dans les travaux de Taberna *et al.* (*182*). La Figure IV-22B représente l'évolution de la partie imaginaire C'' avec la fréquence. C'' représente la dissipation énergétique selon un processus irréversible, à l'image des pertes diélectriques dans l'eau (*182*). L'étude de l'évolution de C'' apporte des informations supplémentaires, passant par une valeur maximale à une fréquence f_0 liée à une constante de temps $\tau_0 = 1/f_0$ (*182*). Les aptitudes en puissance des supercondensateurs dépendent grandement de cette constante qui donne le temps nécessaire pour effectuer une décharge complète avec un rendement énergétique de 50%. Ici, les constantes de temps sont similaires dans les deux électrolytes, à savoir 0,9 et 2,9 s en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN et PC, respectivement. τ_0 est également défini par $C' = C'_{BF}/2$ où C'_{BF} est la capacité à basses fréquences. On peut ainsi vérifier sur la Figure IV-22A que la moitié de la capacité est atteinte à τ_0.

L'électrode de TiC-CDC ainsi préparée présente des performances intéressantes dans les deux électrolytes, délivrant une densité d'énergie de 44 µWh.cm^{-2} (210 mWh.cm^{-3}) et une densité de puissance de 2,7 mW.cm^{-2} (12,6 W.cm^{-3}).

III.3. Influence de l'épaisseur des films de CDC

L'épaisseur de CDC des électrodes peut être contrôlée en ajustant la durée de la chloration. L'augmentation d'épaisseur de la couche de CDC doit permettre d'augmenter la capacité surfacique de l'électrode. A partir d'un film de TiC de 8,5 µm, une électrode de TiC-CDC est préparée par chloration à 700°C pendant 2 min 30 s pour atteindre une épaisseur de CDC de 7,0 µm. L'électrode subit ensuite le post-traitement sous H_2 à 600°C pendant 1h, avant d'être testée dans les électrolytes à base d'ACN et de PC à 50 mV.s^{-1}. Le voltammogramme obtenu présente une nouvelle fois une signature capacitive sur la totalité de la fenêtre de potentiel de 3 V en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN (Figure IV-23) ; la capacité délivrée est de 72 mF.cm^{-2} (103 F.cm^{-3}), soit deux fois plus de capacité surfacique que pour une épaisseur de CDC de 2,1 µm. Dans le cas d'un électrolyte à base de PC, un comportement capacitif est aussi

observé entre l'OCV (+ 0,40 V vs Ag) et + 1,4 V vs Ag pour l'adsorption/désorption des anions BF_4^-. Toutefois, une distorsion du signal apparaît aux potentiels négatifs, entrainant une diminution de la capacité à 65 $mF.cm^{-2}$ (92 $F.cm^{-3}$). La même déviation par rapport à un comportement capacitif idéal a été rapportée pour des poudres de TiC-CDC préparées à 700°C et testées dans un électrolyte de 1,5M NEt_4BF_4 + ACN (*50*). Le voltammogramme n'est pas symétriquement distordu aux potentiels positifs, excluant l'apparition d'une éventuelle chute ohmique dans l'électrolyte plus visqueux. Cette distorsion traduit donc une limitation de transport des cations EMI^+ dans la porosité du carbone. Dans cette couche de CDC plus épaisse, la conductance de l'électrolyte à base de PC est affectée par la viscosité. Par ailleurs, on peut imaginer que l'extraction des résidus chlorés durant le recuit sous H_2 est moins efficace pour un film plus épais.

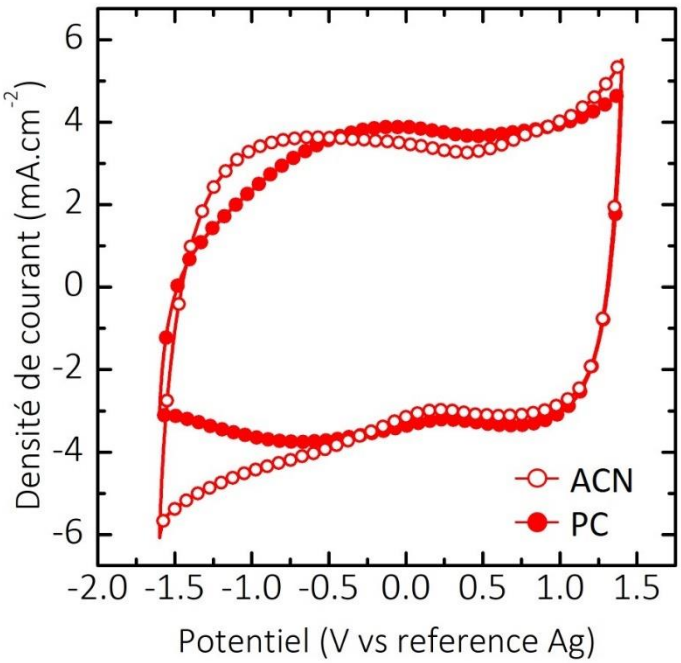

Figure IV-23. Voltammogrammes enregistrés à 50 $mV.s^{-1}$ pour un film de CDC de 7,0 µm intégré sur silicium préparé à 700°C et testé en milieu 2M EMIBF4 + ACN (cercles vides) et PC (cercles pleins).

Cette limitation du transport des cations a également été mise en évidence par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'électrode est cyclée à faible vitesse de balayage (10 $mV.s^{-1}$) jusqu'à atteindre un potentiel défini (de part et d'autre de l'OCV) qui est maintenu pendant 20 min. La mesure d'impédance est alors réalisée de 100 kHz à 10 mHz comme précédemment. On observe sur la Figure IV-24 une droite verticale aux basses fréquences pour un potentiel de + 1,1 V vs Ag, auquel les contre-ions impliqués sont les anions BF_4^- – le léger décalage par

rapport à la verticale est attribué à l'apparition de réactions faradiques à l'approche de la limite de stabilité de l'électrolyte. Par contre, le diagramme enregistré à un potentiel de – 1,3 V vs Ag présente un déplacement du comportement capacitif vers des valeurs de résistances plus élevées – dans ce cas-là les contre-ions sont les cations EMI^+. La déviation par rapport à la verticale est plus importante, comme cela a été observé à – 1,0 V vs Ag pour des poudres de TiC-CDC avec des tailles de pores de 0,68 nm testées en milieu 1,5 M NEt_4BF_4 + ACN (*183*). Ceci confirme l'hypothèse d'une limitation de l'accès aux micropores des ions EMI^+ dans un électrolyte de 2M $EMIBF_4$ + PC pour un film de CDC de 7,0 µm d'épaisseur.

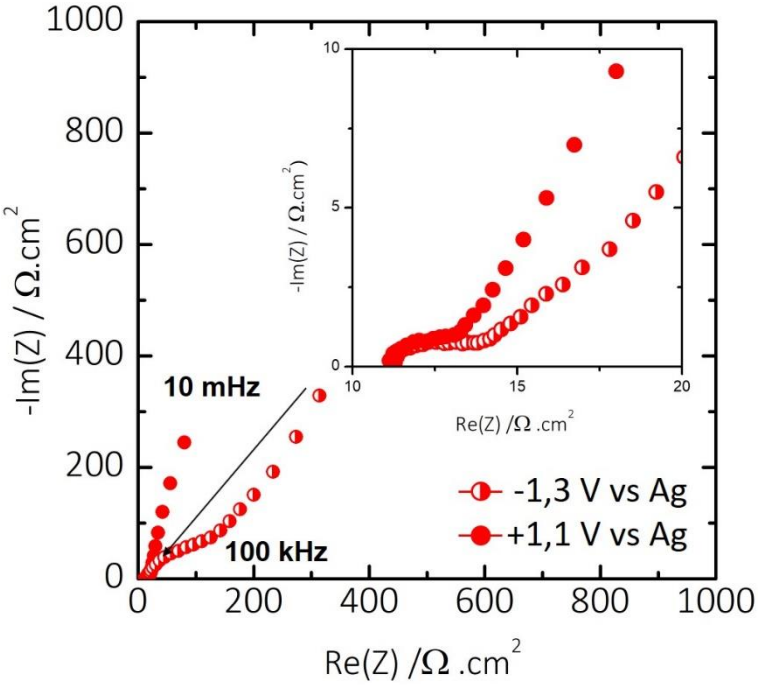

Figure IV-24. Diagrammes de Nyquist enregistrés à -1,3 V vs Ag et + 1,1 V vs Ag pour un film de CDC de 7,0 µm préparé à 700°C en 2M EMIBF4 + PC.

Les performances du film de 7,0 µm d'épaisseur sont ainsi réduites. L'évolution de la partie réelle de la capacité C' avec la fréquence est représentée en Figure IV-25A. A la différence du film de CDC de 2,1 µm, la capacité du film de 7,0 µm est fortement dépendante de la fréquence dans les deux électrolytes. Du fait de la viscosité plus élevée en milieu 2M $EMIBF_4$ + PC, la capacité est plus faible qu'en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN sur toute la plage de fréquences. Par ailleurs, le graphique ne présente pas de plateau à basses fréquences. Ces observations s'expliquent une fois encore par l'augmentation de la résistance de l'électrolyte confiné dans les micropores (*182*). La constante de temps τ_0 calculée pour un C'' maximum (Figure IV-25B) est dix fois supérieure en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN (9,5 s) et deux fois

supérieure en milieu 2M $EMIBF_4$ + PC (6,4 s) que pour un film de 2,1µm d'épaisseur, réduisant de façon importante les aptitudes en puissance (charge/décharge rapide) de l'électrode de TiC-CDC.

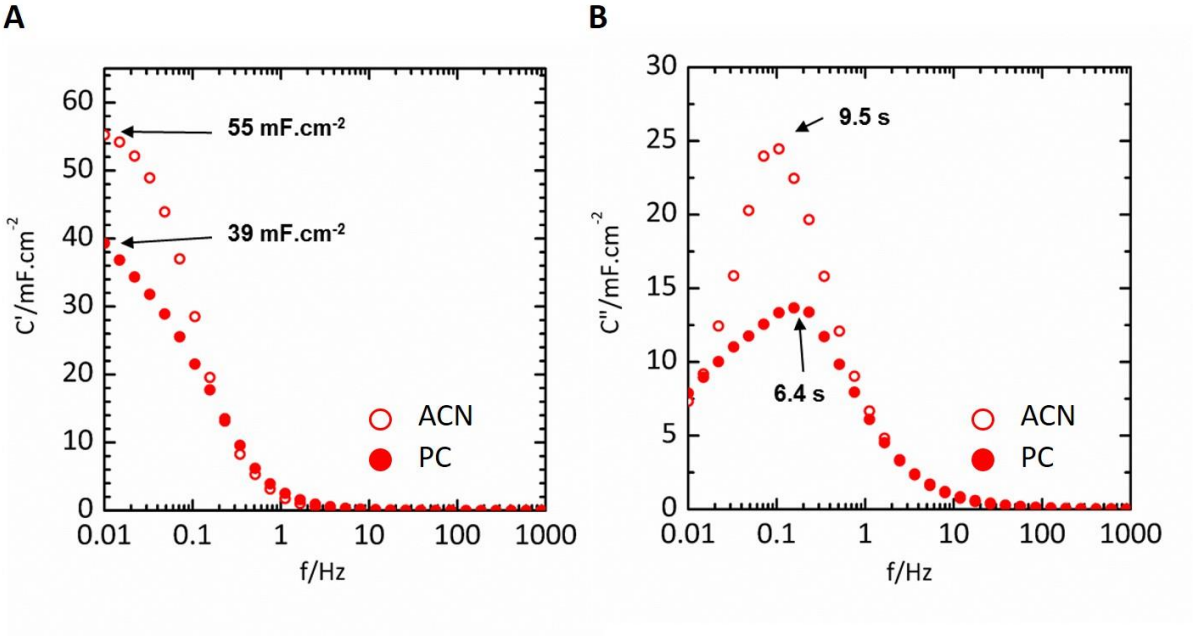

Figure IV-25. (A) Evolution en fréquence de la partie réelle C' et (B) imaginaire C'' de la capacité d'un film de CDC de 7,0 µm d'épaisseur testé en milieux 2M $EMIBF_4$ + ACN (cercles vides) et PC (cercles pleins).

La préparation d'un film de CDC de 7,0 µm à 700°C avec une taille de pores moyenne de 0,85 nm permet d'atteindre des densités d'énergie et de puissance plus élevées (90 µWh.cm^{-2} et 5,3 mW.cm^{-2}) dans un électrolyte de 2M $EMIBF_4$ + ACN. Lorsque l'ACN est remplacée par un solvant de PC, les performances de l'électrode sont réduites à 81 µWh.cm^{-2} et 4,8 mW.cm^{-2} à cause de l'augmentation de la viscosité et de la résistivité de l'électrolyte.

Pour clore cette étude, des voltammétries cycliques ont été réalisées à plusieurs vitesses de balayage de 20 mV.s^{-1} à 1 V.s^{-1} dans les deux électrolytes. La capacité est normalisée à la capacité maximum de l'électrode C_0 (calculée à 20 mV.s^{-1}) et représentée en fonction de la vitesse de balayage. En milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN (Figure IV-26A), le film de CDC de 2,1 µm délivre 65% de la capacité initiale à 1 V.s^{-1}, contre 32 % pour un film de 7,0 µm. Ces résultats concordent les observations faites sur l'évolution de la capacité en fonction de la fréquence. En effet, la partie réelle C' est toujours sur le plateau capacitif à 0,33 Hz pour le film de 2,1 µm, tandis que le régime hautes fréquences est déjà atteint pour le film de 7,0 µm. Les mêmes observations sont faites en milieu 2M $EMIBF_4$ + PC (Figure IV-26B), avec 55% de C_0

délivrés à 1 V.s^{-1} pour le film de 2,1 µm contre 35% pour le film de 7,0 µm. On notera également que les valeurs de capacité décroissent plus rapidement dans l'électrolyte à base de PC plus visqueux, conformément au comportement en fréquence observé précédemment.

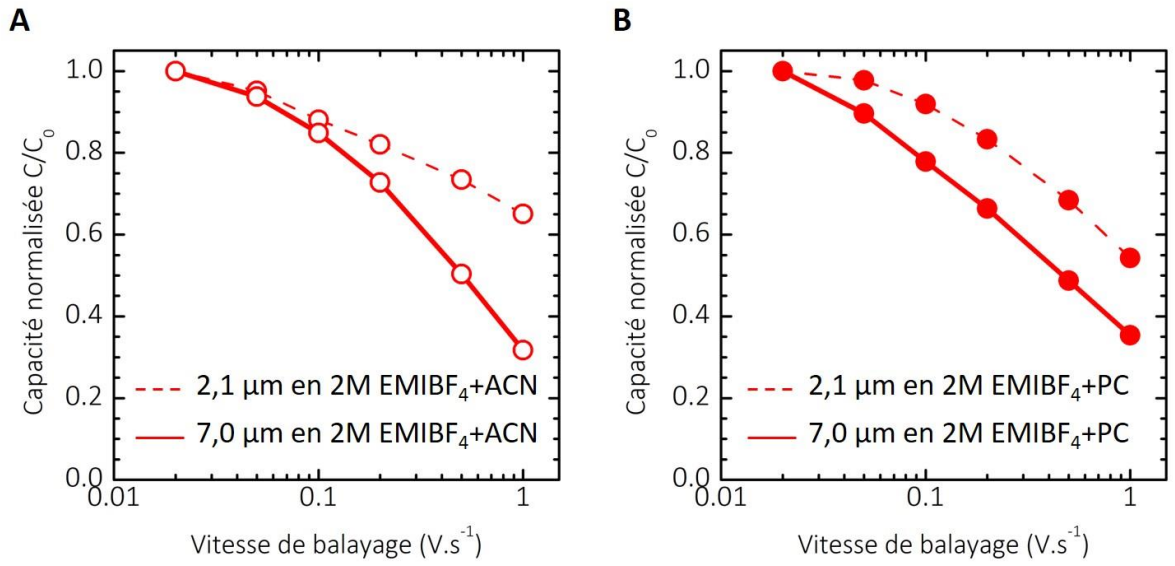

Figure IV-26. Evolution de la capacité des films de CDC de 2,1µm (tirets) et 7,0 µm (ligne continue) délivrée en fonction de la vitesse de balayage en milieux (A) 2M EMIBF$_4$ + ACN et (B) PC.

La cyclabilité des électrodes de TiC-CDC préparées à 700°C a été évaluée dans les deux électrolytes par voltammétrie cyclique à 50 mV.s^{-1} sur une fenêtre de potentiel de 2,8 V. Comme observé en Figure IV-27A, la capacité de l'électrode est stable sur 1000 cycles, avec une légère augmentation au bout de 100 cycles attribuée à une meilleure accessibilité des ions à la microporosité. Un comportement similaire est observé dans l'électrolyte de 2M EMIBF$_4$ + PC (Figure IV-27B). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication (*184*).

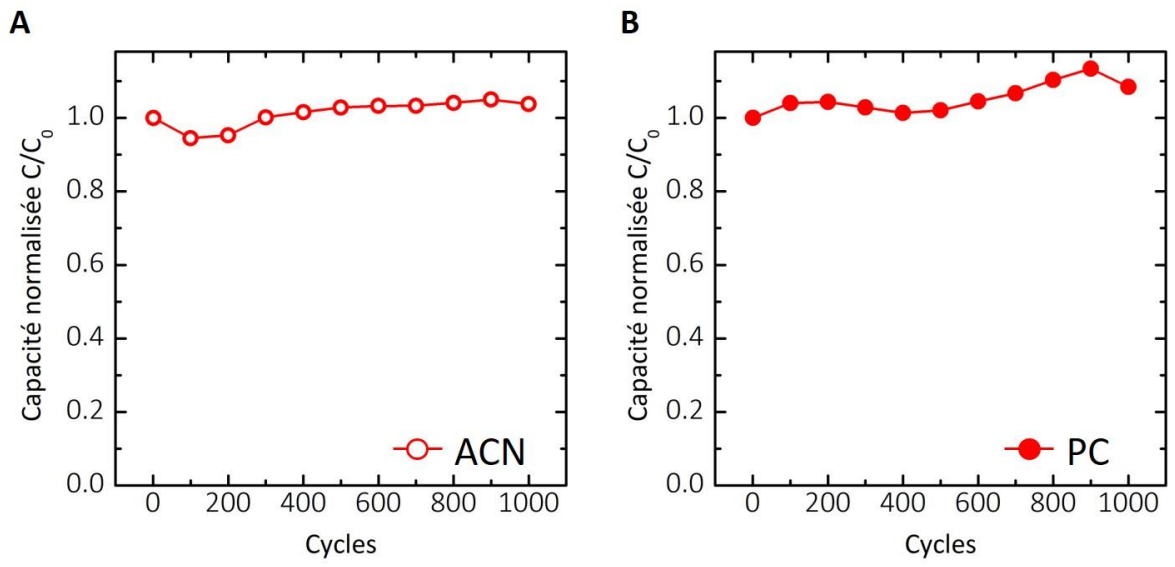

Figure IV-27. Evolution de la capacité d'une électrode de TiC-CDC préparée à 700°C en électrolyte organique de EMIBF4 dilué en (A) ACN et (B) PC.

IV. Evolution des propriétés structurales, mécaniques et électrochimiques des films de CDC avec la température de chloration

Comme il l'a été démontré à de nombreuses reprises dans ces travaux, les propriétés des films de CDC préparés sont grandement dépendantes de la température de chloration. Dans la partie précédente, l'augmentation de la température de chloration de 450 à 700°C a permis de préparer des électrodes performantes en électrolyte organique. Il est alors intéressant d'étudier le comportement électrochimique en milieu organique d'électrodes de TiC-CDC préparées à d'autres températures, pour vérifier qu'une température de 700°C est la plus adaptée pour stocker les ions de l'électrolyte considéré.

IV.1. Stockage capacitif dans des films de CDC préparés à différentes températures

De nouvelles électrodes de TiC-CDC sont préparées à 500, 600, 700 et 800°C, et subissent un post-traitement sous H_2 pour éliminer les résidus chlorés piégés dans la microporosité du carbone. La durée de chloration est soigneusement contrôlée pour que les épaisseurs de CDC obtenues soient comprises entre 2 et 4 µm, afin d'éliminer toute limitation associée à l'épaisseur de carbone. La Figure IV-28 présente les voltammogrammes enregistrés

à 50 mV.s^{-1} pour les différentes électrodes dans l'électrolyte de 2M $EMIBF_4$ + PC. Le courant est normalisé à la vitesse de balayage, à la surface d'électrode et à l'épaisseur de CDC par soucis de comparaison. On remarque que l'électrode préparée à 500°C ne présente un comportement capacitif que pour le stockage des anions BF_4^- (0,48 nm) (*185*), en accord avec les résultats obtenus pour un TiC-CDC préparé à 450°C. Lorsque la température de chloration est augmentée de 500 à 600°C, le courant relatif à l'adsorption/désorption des anions augmente. Cependant, les tailles de pores du CDC ne permettent toujours pas aux cations EMI^+ plus volumineux (0,76 nm) (*50*) d'accéder aux pores. Enfin, une température de chloration de 800°C engendre une allure de voltammogramme capacitive comme observé pour les électrodes de TiC-CDC préparées à 700°C. On notera néanmoins que le courant délivré pour $T°_{Cl}$ = 800°C est légèrement inférieur à celui d'une électrode préparée à 700°C. Ces observations confirment les résultats obtenus en électrolyte aqueux de 1M H_2SO_4, ainsi que ceux rapportés par Largeot *et al.* en milieu EMITFSI (*167*).

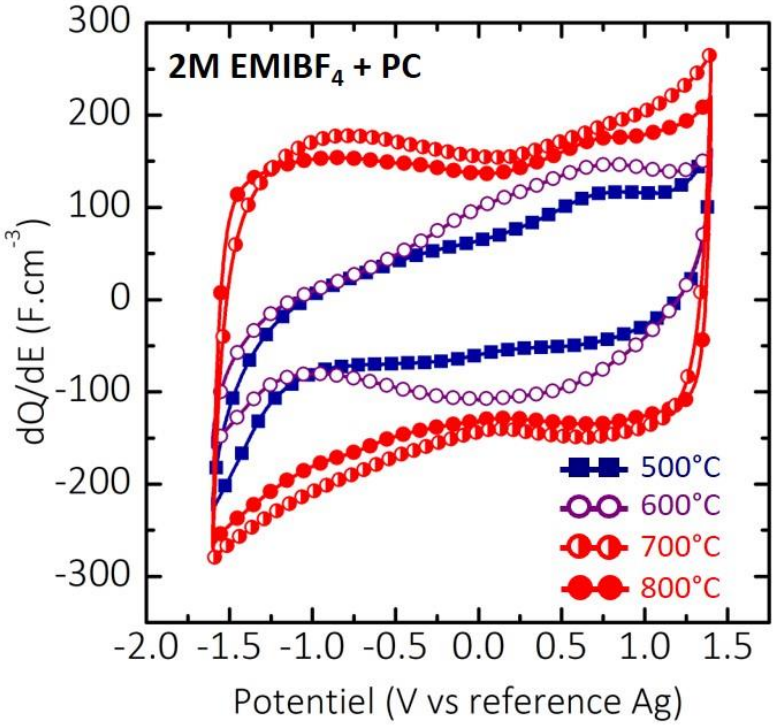

Figure IV-28. Voltammogrammes enregistrés en milieu 2M EMIBF4 + PC à 50 mV.s^{-1} pour des électrodes de TiC-CDC chlorées à différentes températures.

Afin de mieux comprendre les tendances observées par voltammétrie cyclique, des mesures d'impédance ont également été réalisées. La fenêtre de potentiel est d'abord balayée jusqu'à atteindre un potentiel défini (+ 0,5 V vs Ag pour étudier l'adsorption des anions, - 0,7

V vs Ag pour les cations) qui est maintenu 20 min avant de réaliser la mesure. La Figure IV-29 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour les différentes électrodes à + 0,5 V vs Ag. Aux basses fréquences, une droite verticale est une nouvelle fois obtenue pour chacune des électrodes de TiC-CDC. Cependant, une déviation par rapport à la verticale est observée pour $T°_{Cl}$ = 500°C, indiquant qu'une partie de la microporosité n'est pas accessible pour les anions BF_4^-. De plus, le comportement capacitif est progressivement déplacé vers des valeurs de résistances plus faibles, traduisant un meilleur transport des anions au fur et à mesure que la température de chloration augmente. Cette évolution a également été rapportée par Ségalini *et al.* pour des poudres de TiC-CDC préparées à 500, 700 et 900°C et testées dans un électrolyte de 1M NEt_4BF_4 + PC à + 0,5 V vs Ag (*183*).

Aux hautes fréquences, la courbe présente un demi-cercle associé à une résistance de contact.

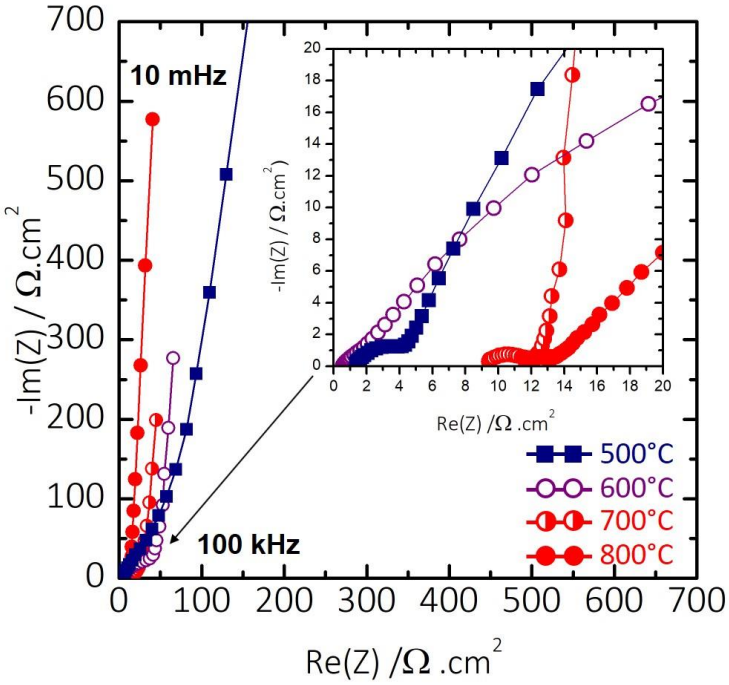

Figure IV-29. Diagrammes de Nyquist enregistrés à + 0,5 V en milieu 2M EMIBF4 + PC pour des électrodes de TiC-DC préparées à différentes températures.

En ce qui concerne les cations EMI^+ plus larges, aucun comportement capacitif n'est observé pour T°Cl = 500°C dans le domaine des basses fréquences (Figure IV-30). Seule une augmentation des valeurs de $Z'(\omega)$ et $-Z''(\omega)$ est visible. Cette augmentation est associée à un mécanisme de diffusion des ions de l'électrolyte au sein du réseau poreux du CDC (*183*). Ces observations confirment la distorsion aux potentiels négatifs du voltammogramme

enregistré pour l'électrode de TiC-CDC préparée à 500°C, et indique que les tailles de pores sont inférieures à celle des cations solvatés pour cette température de chloration. Pour $T°_{Cl}$ = 600°C, une droite verticale apparaît à partir de 33 mHz, indiquant qu'une faible partie de la porosité est accessible aux cations EMI^+. Lorsque la température de chloration est encore augmentée, le domaine de transition aux moyennes fréquences est moins visible et le comportement capacitif est décalé vers les valeurs de résistances plus faibles. Ceci est en accord avec le comportement capacitif observé sur la figure de voltammétrie cyclique pour $T°_{Cl}$ = 700°C et 800°C.

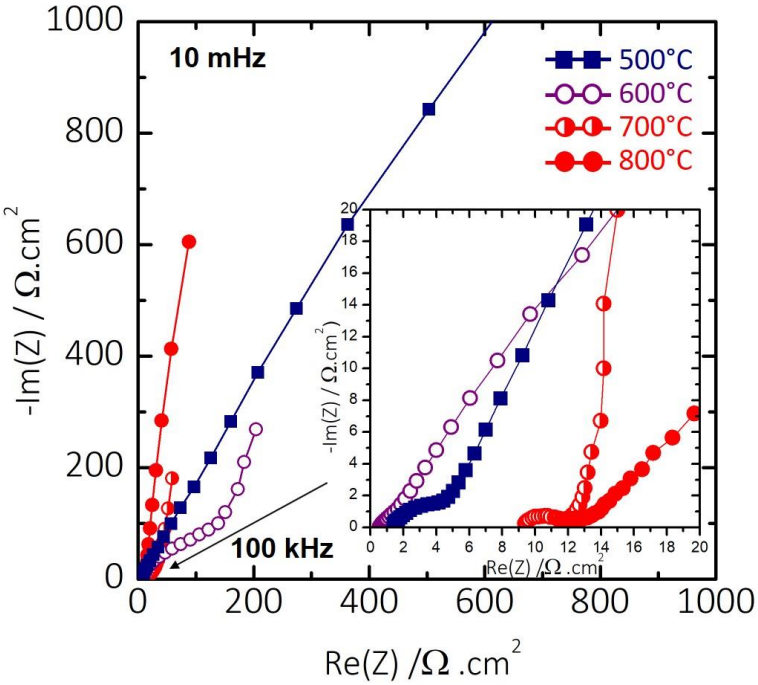

Figure IV-30. Diagrammes de Nyquist enregistrés à - 0,7 V en milieu 2M EMIBF4 + PC pour des électrodes de TiC-CDC préparées à différentes températures.

IV.2. Influence de T°Cl sur les propriétés mécaniques des films de CDC

Les propriétés mécaniques des films de CDC intégrés sur puce ont été étudiées afin de vérifier la bonne tenue mécanique des films sur le wafer de Si. Des tests de nano-indentation ont été réalisés sur des électrodes de TiC-CDC préparées à 400, 500, 600, 700 et 800°C. La Figure IV-31A présente les valeurs de module d'Young E obtenues. Le module d'Young E d'un film de CDC préparé à 400°C est de 58 ± 9 GPa, pour une dureté H de 4600 ± 900 MPa (Figure IV-31B). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées pour un carbone diamant (*126*). Lorsque la température de chloration augmente, les valeurs de module d'Young et de dureté diminuent pour atteindre 2,5 ± 0,5 et 90 ± 20 MPa, respectivement, à 800°C. Ceci

peut s'expliquer par l'augmentation du volume poreux au sein des films de CDC – mise en évidence précédemment –, rendant la structure carbonée plus molle. On notera que les valeurs de E et H obtenues pour un film préparé à 450°C étaient de 14,5 et 1,6 GPa, respectivement, et ne suivent *a priori* pas la tendance dégagée ici. Cependant, les films de CDC mesurés dans cette étude ne subissent aucun recuit sous vide dans le but de préserver la structure du carbone. Cette dégradation des propriétés mécaniques du CDC peut expliquer l'augmentation de la résistance de contact – par délamination au contact de la pince – observée précédemment lors des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique.

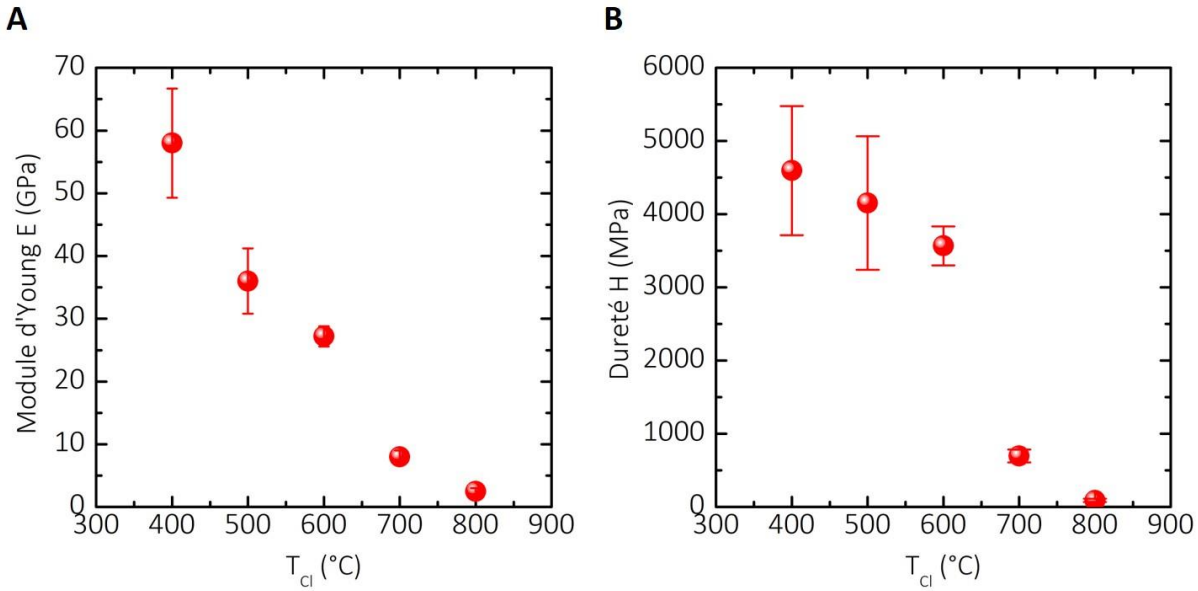

Figure IV-31. Evolution (A) du module d'Young E et (B) de la dureté H des films de CDC avec la température de chloration.

IV.3. Evolution de la structure carbonée en fonction de $T°_{Cl}$

Pour clore cette étude, les électrodes de TiC-CDC ainsi préparées ont été analysées par spectroscopie Raman. La déconvolution des pics D et G permet de reporter l'évolution du rapport d'intensité I(D)/I(G) en fonction de la température de chloration (Figure IV-32). Comme rapporté pour du Ti_3SiC_2-CDC (*179*), I(D)/I(G) augmente, de 0,8 à 400°C à 1,8 à 800°C, puis diminue brusquement lorsque $T°_{Cl}$ atteint 1000°C (1,1). Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la longueur des clusters dans le carbone amorphe, qui aboutit à une graphitisation. En effet, Ferrari et Robertson ont proposé un modèle selon lequel la transition entre le carbone amorphe et le graphite s'accompagne d'un changement de l'évolution du

rapport I(D)/I(G) qui devient inversement proportionnel à la longueur des clusters de carbone (*130*).

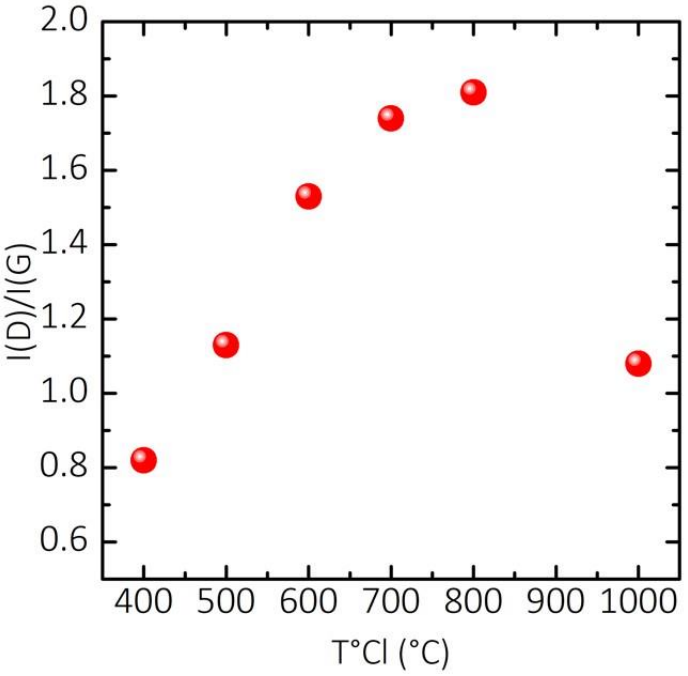

Figure IV-32. Evolution du rapport I(D)/I(G) en fonction de la température de chloration.

V. Augmentation de la capacité des films de CDC par greffage de molécules électroactives

Les valeurs de densité d'énergie délivrées par les électrodes de TiC-CDC ont été augmentées en multipliant par trois la tension de cellule grâce à l'utilisation d'électrolytes organiques. Une autre piste permettant d'améliorer les performances des films de CDC consiste à greffer des molécules électroactives à la surface de l'électrode (*186*), qui permet d'ajouter une composante faradique provenant de réactions d'oxydo-réduction en plus du courant capacitif de double couche (*187*). La chimie des diazoniums est particulièrement adaptée pour répondre à cette problématique. La réduction d'un cation diazonium s'opère à travers des mécanismes simultanés de transfert électronique et de libération de N_2 ; elle engendre la formation d'un radical arylé qui réagit ensuite avec la surface de l'électrode pour former une liaison covalente (Figure IV-33) (*188–191*).

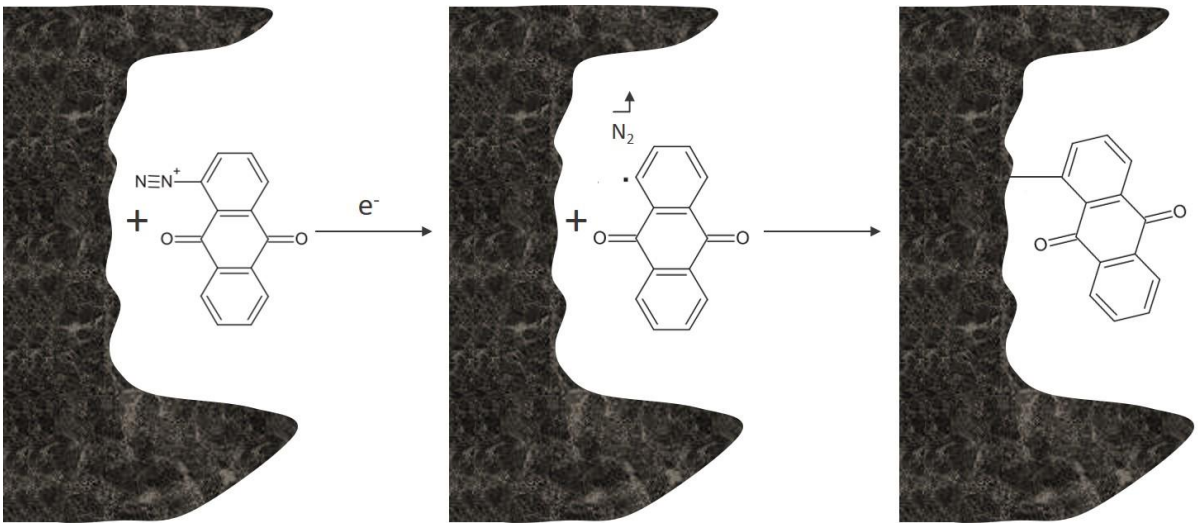

Figure IV-33. Principe de greffage de molécule électroactive à partir de la réduction d'un cation diazonium.

Ainsi, à l'image des travaux de Delamar qui a été le premier à réaliser la modification d'électrode de carbone par greffage électrochimique (*192,193*), des molécules d'anthraquinone (AQ) ont été greffées à la surface des électrodes de TiC-CDC en collaboration avec l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). L'AQ est connue pour contribuer au stockage de la charge par un procédé faradique impliquant l'échange de deux électrons lors de la réduction des groupes quinone en hydroquinone en milieu acide, et par compensation de charge d'espèces cationiques ou de molécules d'eau en milieu basique comme décrit en Figure IV-34A et B (*194*).

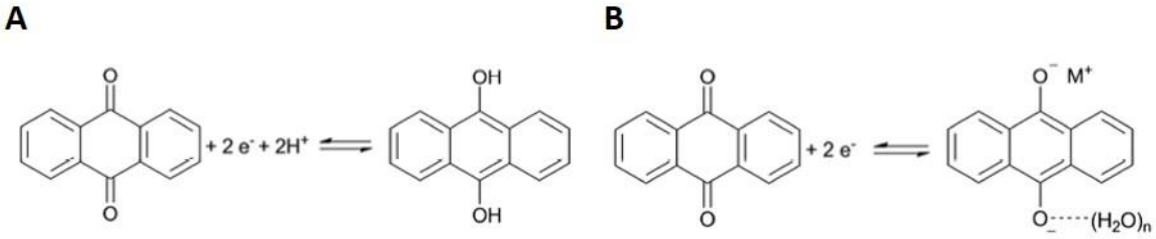

Figure IV-34. Mécanisme de réduction des groupements quinones de l'anthraquinone (A) en milieu acide et (B) en milieu basique (*194*).

Alors que deux voies ont été largement explorées dans la littérature, à savoir le greffage chimique (57) et le greffage électrochimique (63), le recouvrement de la surface de carbone poreux par des espèces électroactives dépend grandement des conditions de greffage. Ainsi,

l'influence du mode de greffage, mais aussi de la structure des films de CDC à modifier, ont été étudiées. Dans ce qui suit, les potentiels sont rapportés à une référence normale d'hydrogène par soucis de clarté (différentes références sont utilisées pour le greffage et la caractérisation).

V.1. Greffage chimique d'anthraquinone-1-diazonium

Le greffage par voie chimique repose sur la réduction spontanée (*195*) de cations d'anthraquinone-1-diazonium (AQD) mis en solution dans un électrolyte de 1,5M NEt_4BF_4 + ACN en concentration 20 mM. Une électrode de TiC-CDC préparée à 450°C et ayant subi un post-traitement sous H_2 est immergée dans la solution pendant 3,5 h, puis rincée à l'éthanol. L'électrode de TiC-CDC ainsi préparée est ensuite testée par voltammétrie cyclique en configuration 3 électrodes en milieu 1M KOH avec une contre électrode de Pt et une électrode de référence en calomel (saturated calomel electrode, SCE). Le voltammogramme enregistré à 50 $mV.s^{-1}$ est présenté en Figure IV-35 (rectangles vides). La réponse électrochimique de l'électrode avant modification a été ajoutée (pointillés) à titre de comparaison. Le courant est normalisé à la surface d'électrode et à l'épaisseur de CDC. Chaque voltammogramme présente une allure rectangulaire sur 1,1 V, caractéristique de la signature capacitive d'un carbone en 1M KOH (*196*). De plus, deux légers épaulements sont visibles après modification à + 0,18 V vs NHE et – 0,37 V vs NHE pour l'oxydation et la réduction, respectivement, associés à l'activité redox des groupes quinones de l'anthraquinone.

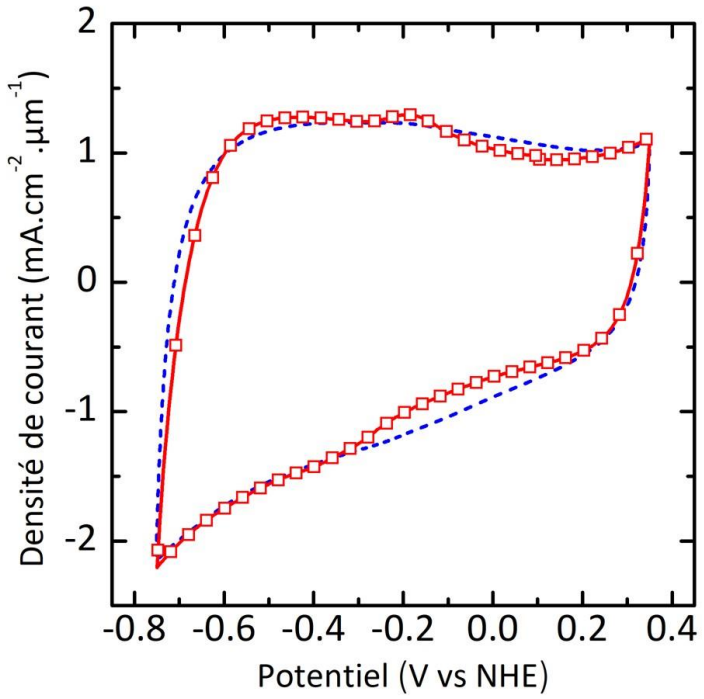

Figure IV-35. Voltammogrammes enregistrés à 50 mV.s^{-1} en milieu 1M KOH pour une électrode de TiC-CDC préparée à 450°C avant (tirets) et après greffage chimique (rectangles vides).

La quantité de molécules d'AQ greffées peut alors être déterminée grâce à la charge associée au processus d'oxydo-réduction. En effet, Le Comte *et al.* ont montré que, lors de la modification d'un carbone avec de la chloroanthraquinone, la teneur de l'électrode en AQ estimée par voltammétrie cyclique coïncide avec la quantité calculée par dosage du chlore (*197*). La charge totale Q_{tot} qui circule dans l'électrode est la somme de la contribution de double couche Q_{EDLC} et de la contribution faradique Q_{AQ} de l'AQ (en C). Q_{AQ} est déterminée à partir du voltammogramme avec le logiciel EC-Lab en intégrant le pic d'oxydation (*186,194*). La charge Q_{AQ} est normalisée à la surface géométrique de l'électrode de TiC-CDC, est peut être retranscrite en capacité d'électrode équivalente C_{AQ} (F.cm^{-2}) pour des soucis de comparaison en divisant par la fenêtre de potentiel de la cellule, soit 1,1 V. La capacité de double couche C_{EDLC} est ensuite déduite en soustrayant la contribution faradique à l'intégrale du courant lors de la charge selon l'équation IV-5:

$$C_{EDLC} = \frac{\int I \cdot dE}{\nu \cdot \Delta E} - \frac{Q_{AQ}}{\Delta E} \qquad \textit{IV-5}$$

où I représente le courant de charge (A), ν la vitesse de balayage (V.s^{-1}) et ΔE la fenêtre de potentiel (V).

Ici, la contribution de l'AQ ne s'élève qu'à 0,8 mC.cm^{-2}, soit une capacité équivalente de 0,7 mF.cm^{-2} sur 1,1 V. La quantité de molécules d'AQ n_{AQ} correspondante est déduite de la façon suivante (*198*) :

$$n_{AQ} = \frac{Q_{AQ}}{2 \times F} \cdot \frac{1}{d_{CDC} \cdot SSA} \qquad \textit{IV-6}$$

où F est la constante de Faraday (C.mol^{-1}), d_{CDC} la densité du film (g.cm^{-2}) de CDC et SSA sa surface développée (cm².g^{-1}).

Ainsi, seulement 1,6.10^{-12} mol.cm^{-2} de CDC sont greffées par voie chimique. D'autre part, on note une diminution de la capacité de double couche C_{EDLC} de 46 à 41 mF.cm^{-2}. Ceci indique très probablement une obstruction des micropores par les molécules d'AQ (*187*). En effet, les radicaux d'AQ réagissent préférentiellement avec les atomes de carbones situés sur les sites de bord plus réactifs à l'entrée des micropores (*187*). Le recouvrement théorique $n_{théo}$ d'une monocouche d'AQ est donné par l'équation suivante (*199*):

$$n_{théo} = \frac{1}{S_{AQ} \cdot \mathrm{N}_A} \qquad \textit{IV-7}$$

avec S_{AQ} l'aire occupée par une molécule d'AQ (92 Å²) et N_A le nombre d'Avogadro.

Ainsi, seulement 0,89 % du recouvrement théorique est atteint par greffage chimique sur un film de CDC préparé à 450°C dont la taille de pores moyenne est de 0,59 nm. Cela suffit néanmoins à bloquer l'entrée des micropores, limitant ainsi la réponse capacitive de l'électrode. A titre de comparaison, une teneur en AQ de 5,6 × 10^{-11} mol.cm^{-2} a été rapportée pour un carbone activé (micro- et mésopores) de Vulcan modifié de façon similaire (*199*). La faible teneur en AQ obtenue sur CDC peut aussi s'expliquer par la modification de surface engendrée par le recuit sous H_2. En effet, Smith et Pickup ont différencié les molécules d'AQ liées de façon covalente ou seulement adsorbées, et ont mis en évidence que la présence de groupements de surface de type acide carboxylique favorisent le greffage covalent tandis qu'une surface propre engendre moins d'AQ covalent et plus d'AQ adsorbée (*199*). De plus, la faible teneur déterminée ici coïncide avec les travaux de Isikli *et al.* qui rapportent des teneurs similaires pour des molécules de 1,4,9,10-anthracènetétraone faiblement liées suite à un greffage chimique sur du carbone activé de PICA et de Vulcan (*200*). Par conséquent, on peut supposer que les molécules d'AQ sont absorbées à la surface du CDC par des mécanismes de physisorption de recouvrement d'orbitales π (π-stacking en anglais) entre les cycles aromatiques de l'AQ et les plans graphitiques (*201*).

Un autre facteur limitant est l'accessibilité des molécules d'AQ aux pores de CDC. Pour y remédier, un greffage électrochimique est alors envisagé pour vérifier si l'ajout d'une force électromotrice permet d'obtenir de meilleurs rendements de greffage.

V.2. Détermination du potentiel de réduction des cations d'AQ-1-diazonium sur les films de CDC

On peut supposer que la force électromotrice supplémentaire apportée lors d'un greffage électrochimique rend accessibles plus de sites, et engendre des teneurs en AQ greffées plus élevées. Le greffage électrochimique d'AQ à la surface du CDC est réalisé en configuration à trois électrodes dans un électrolyte de 0,1M NEt_4BF_4 + ACN contenant l'AQ-1-diazonium en concentration 5 mM. L'électrode de TiC-CDC est utilisée en tant qu'électrode de travail tandis qu'un fil spiralé de Pt et une électrode d'Ag/AgCl constituent la contre électrode et la référence, respectivement. Une voltammétrie cyclique est d'abord réalisée afin de déterminer le potentiel de réduction des cations d'AQ-1-diazonium sur le CDC. Un balayage de potentiel est appliqué à une vitesse de 50 $mV.s^{-1}$ depuis E_{OCV} vers les potentiels négatifs jusqu'à ce qu'un pic de réduction soit observé (*202*). Une électrode de carbone vitreux est également utilisée comme électrode de travail à titre de comparaison (carbone sans porosité). La Figure IV-36A présente le voltammogramme obtenu pour une électrode de carbone vitreux. Un large pic cathodique irréversible est visible à + 0,21 V vs NHE sur le premier balayage en potentiel. Ce pic est associé à la réduction de l'AQ-1-diazonium, engendrant probablement la formation d'une liaison covalente entre l'anthraquinone et la surface de carbone vitreux (*190*). Le courant cathodique décroit drastiquement lors des quatre balayages suivants, indiquant que la couche d'AQ greffée inhibe progressivement le transfert électronique, comme rapporté par Pinson et Podvorica (*202*). Le voltammogramme obtenu pour une électrode de TiC-CDC préparée à 450°C présente une allure similaire avec un pic cathodique irréversible centré sur – 0,06 V vs NHE, démontrant ainsi que la réduction des cations d'AQ-1-diazonium est possible à la surface du film de CDC (Figure IV-36B). On notera cependant que la charge qui circule dans l'électrode est semblable à celle enregistrée pour une électrode de carbone vitreux malgré la différence de surface développée (977 $m^2.g^{-1}$ pour le film de CDC). Ceci donne en réalité une première indication sur l'accessibilité des molécules d'AQ aux micropores de CDC, qui sera discutée dans la partie suivante. D'autre part, le décalage en potentiel du pic cathodique observé peut être attribué à la présence de nombreux sites de bord due à la porosité bien particulière des CDC. Un tel décalage a déjà été observé dans d'autres études (*191*).

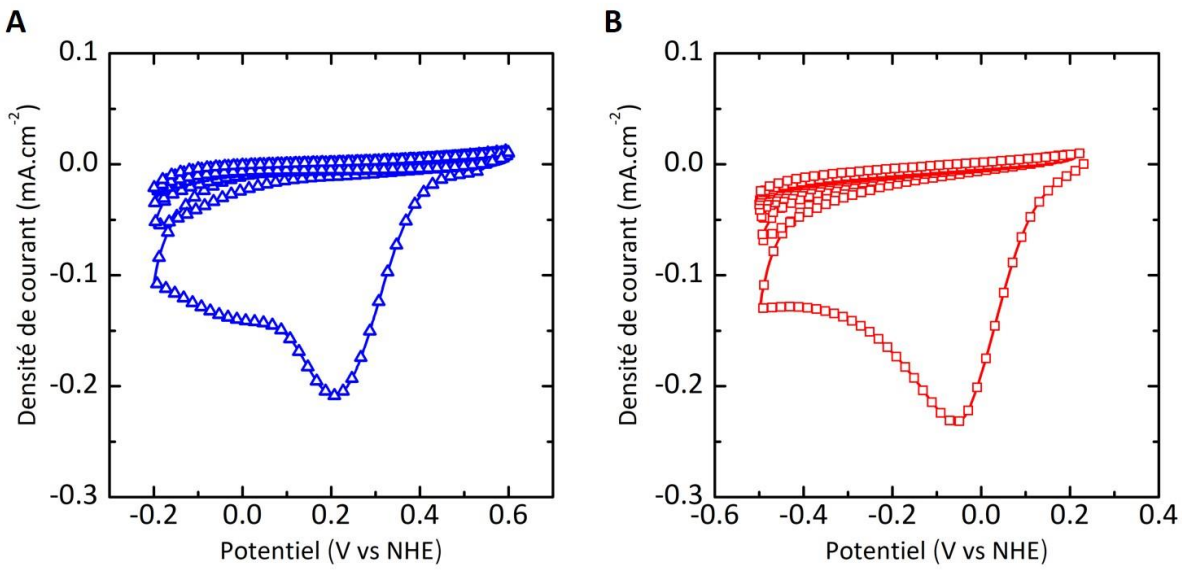

Figure IV-36. Balayage cathodique réalisé avec un électrolyte de 0,1M NEt_4BF_4 + ACN contenant l'AQ-1-diazonium en concentration 5 mM pour une électrode de (A) carbone vitreux et (B) de TiC-CDC.

D'après ces résultats, nous définissons les potentiels E_{red} et E_{fin} qui correspondent au potentiel du pic de réduction de l'AQ-1-diazonium et au potentiel auquel la réduction totale est atteinte, respectivement.

V.3. Greffage électrochimique des molécules d'AQ

Le dépôt par impulsions de potentiels a été rapporté dans la littérature comme une technique efficace pour remédier aux limitations de transport de masse (*194*). Ainsi, la chronoampérométrie pulsée est utilisée afin d'alterner une série d'étapes de repos et de greffage. L'électrolyte de 0,1M NEt_4BF_4 + ACN contenant l'AQ-1-diazonium en concentration 5mM est conservé, tout comme la contre électrode de Pt et la référence d'Ag/AgCl. Le potentiel de repos est fixé à l'OCV tandis que le potentiel de greffage utilisé est E_{fin} = -0,4 V vs NHE, correspondant à une polarisation cathodique de réduction. E_{OCV} et E_{fin} sont appliqués pendant 90 ms et 10 ms, respectivement, sur une durée de 1h. L'électrode de TiC-CDC est ensuite rincée à l'éthanol pour éliminer les résidus d'électrolyte organique. Il a été démontré que plus le temps de relaxation est long, meilleur est la teneur en AQ greffée (*194*). Néanmoins, ceci a été observé pour des cations d'AQ-1-diazonium générés *in-situ* en milieu aqueux avec un agent de diazotisation de $NaNO_2$, où l'appauvrissement des ions nitrites est évité grâce à l'étape de repos (*194*).

L'influence de la structure des films de CDC sur le rendement de greffage est étudiée, ainsi que le rôle du potentiel appliqué pendant l'étape de greffage. La quantité d'AQ greffée et le comportement électrochimique de l'électrode modifiée sont évalués dans l'électrolyte de 1M KOH. Le voltammogramme enregistré à 50 $mV.s^{-1}$ pour une électrode de TiC-CDC préparée à 450°C et modifiée par greffage électrochimique d'AQ est présenté en Figure IV-37A. Comme dans le cas du greffage chimique, une signature rectangulaire est observée pour l'électrode de TiC-CDC avant (pointillés) et après (rectangles vides) greffage, avec une diminution de la capacité de double couche de 35 à 27 $mF.cm^{-2}$ après greffage. Le faible épaulement en oxydation n'apporte que 0,3 $mC.cm^{-2}$ (équivalant à 0,3 $mF.cm^{-2}$ si on normalise à la fenêtre de potentiel) à la contribution de courant capacitive. Le faible recouvrement de surface calculé à $2{,}1.10^{-13}$ $mol.cm^{-2}$ peut être expliqué par effet stérique, étant donné que la taille des molécules d'AQ (0,388 nm x 0,744 nm x 1,165 nm) (*203*) est proche du diamètre de la majorité des micropores de CDC (taille de pore moyenne de 0,59 nm). Par conséquent, les molécules d'AQ ne se lient qu'à la surface externe, ce qui confirme, comme suspecté d'après les résultats du greffage chimique, que le problème majeur réside dans l'accessibilité médiocre de l'AQ à la microporosité.

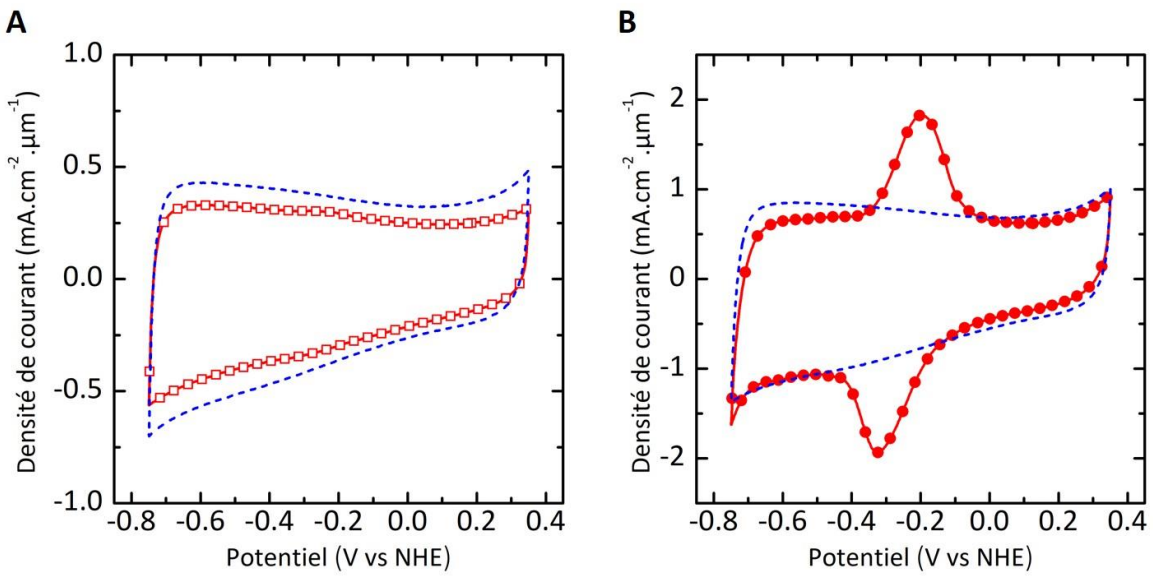

Figure IV-37. Voltammogrammes enregistrés à 50 mV.s^{-1} en milieu 1M KOH pour une électrode de TIC-CDC préparée (A) à 450°C et (B) à 700°C avant (tirets) et après (symboles) greffage électrochimique.

V.4. Influence de la porosité des films de CDC

Pour remédier à cette accessibilité limitée, les films de TiC précurseur sont chlorés à 700°C et recuits sous H_2, afin d'obtenir des films de CDC dont la taille de pores moyenne est plus élevée (0,85 nm). Les électrodes de TiC-CDC ainsi préparées sont utilisées pour réaliser le greffage électrochimique d'AQ de la même manière que précédemment. Le voltammogramme enregistré à 50 mV.s^{-1} en 1M KOH pour une électrode de TiC-CDC modifiée (cercles pleins) est présenté en Figure IV-37B. A titre de comparaison, le voltammogramme enregistré pour l'électrode avant modification est ajouté (pointillés). Les deux courbes ont une allure rectangulaire, confirmant le comportement capacitif des films de CDC préparés à 700°C en électrolyte aqueux. L'électrode de TiC-CDC non modifiée délivre 71 mF.cm^{-2} (152 F.cm^{-3}). Après greffage, le voltammogramme présente deux pics anodiques et cathodiques intenses. Le potentiel redox apparent associé est estimé à -0,26 V vs NHE, et la charge voltammétrique correspondante est calculée à 18,7 mC.cm^{-2} en intégrant le pic d'oxydation. Le recouvrement des molécules d'AQ correspondant est de 0,16.10^{-10} mol.cm^{-2}, soit 9% d'une monocouche d'AQ (*198*). De plus, une capacité de double couche de 59 mF.cm^{-2} (127 F.cm^{-3}) est délivrée par l'électrode de TiC-CDC modifiée (diminution de seulement 17% après greffage), indiquant que le stockage des ions dans les micropores de CDC reste possible après greffage.

V.5. Rôle du potentiel de greffage utilisé lors de la chronoampérométrie pulsée

Même si l'accessibilité des molécules d'AQ à la microporosité du CDC a été améliorée, le recouvrement obtenu n'est que de 9% d'une monocouche. Or, la cinétique de croissance de la monocouche d'AQ dépend du potentiel utilisé pendant l'étape de greffage par chronoampérométrie. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence du potentiel de réduction de l'AQ-1-diazonium en remplaçant le potentiel E_{fin} par le potentiel du pic de réduction E_{red} = - 0,06 V vs NHE mis en évidence par voltammétrie cyclique en milieu 0,1M NEt_4BF_4 + ACN. La durée de l'impulsion de potentiel est la même que précédemment.

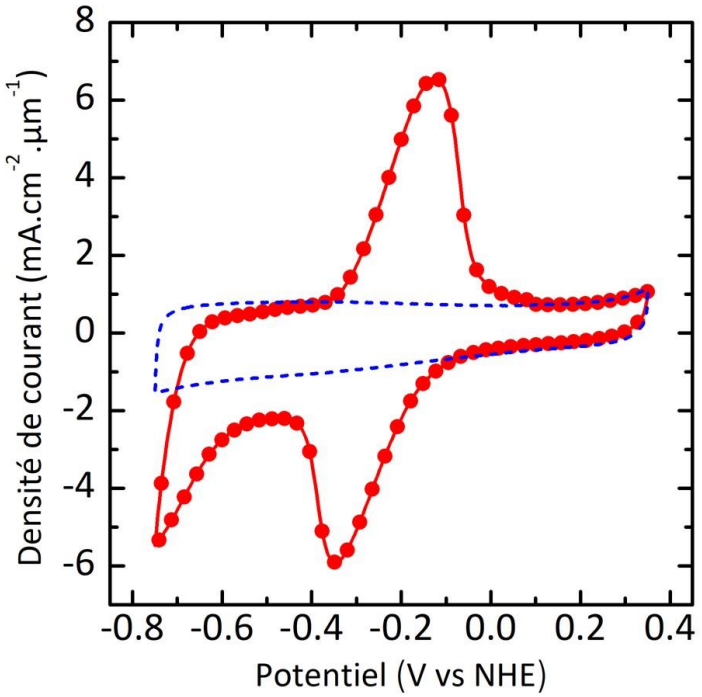

Figure IV-38. Voltammogrammes enregistrés à 50 mV.s^{-1} en milieu 1M KOH pour une électrode de TiC-CDC préparée à 700°C avant (tirets) et après (cercles pleins) greffage electrochimique réalisé à E_{red}.

La Figure IV-38 présente le voltammogramme enregistré à 50 mV.s^{-1} en milieu 1M KOH pour une électrode de TiC-CDC préparée à 700°C avant (tirets) et après (cercles pleins) modification par chronoampérométrie pulsée avec E_{red}. Une capacité de double couche de 20 mF.cm^{-2} (152 F.cm^{-3}) est délivrée par l'électrode de TiC-CDC non modifiée dont la courbe présente une allure rectangulaire. Par contre, deux pics d'oxydo-réduction intenses sont visibles sur le voltammogramme de l'électrode modifiée avec l'AQ, dont le potentiel redox apparent est estimé à -0,24 V vs NHE. La charge faradique Q_{AQ} correspondante est de 28,3 mC.cm^{-2}

(équivalant à 26 mF.cm^{-2} sur la fenêtre de potentiel de 1,1 V). D'autre part, la capacité de double couche n'est réduite que de 10% après greffage (18 mF.cm^{-2}). La capacité de double couche est donc moins affectée lorsque le greffage est réalisé à un potentiel cathodique plus faible en valeur absolue, alors que la quantité d'AQ greffée est plus importante (0,88.10^{-10} mol.cm^{-2}). En utilisant une forte surtension cathodique (valeur absolue), les cinétiques de croissance sont très rapides comparé à la diffusion des molécules d'AQ, bien que le greffage par impulsions empêche l'appauvrissement des espèces à l'interface électrode/électrolyte (*204*) ; par conséquent, les espèces disponibles pour la réduction réagissent directement avec la surface externe du film de CDC, engendrant le greffage préférentiellement à l'entrée des micropores. En diminuant la valeur absolue du potentiel cathodique, le processus de réduction dont la cinétique est plus contrôlée permet aux cations d'AQ-1-diazonium de réagir au sein du réseau microporeux. Pour l'électrode de TiC-CDC préparée à 700°C, l'équivalent d'environ 50% d'une monocouche d'AQ est greffé à surface du film de CDC, et la capacité totale de l'électrode est deux fois plus élevée après modification (44 mF.cm^{-2} contre 20 mF.cm^{-2} avant greffage). Ceci est cohérent avec les observations faites pour des carbones activés modifiés avec de l'AQ (*204*,*205*).

V.6. Nature du greffage de l'AQ

L'électrode de TiC-CDC préparée à 700°C et modifiée avec l'AQ est ensuite caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique pour acquérir de nouvelles informations sur le comportement électrochimique de l'électrode. La mesure est réalisée dans l'électrolyte de 1M KOH à E_{OCV} = + 0,01 V vs NHE. Le diagramme de Nyquist correspondant est présenté en Figure IV-39 (cercles pleins). A titre de comparaison, le diagramme de Nyquist d'une électrode de TiC-CDC préparée à 700°C non modifiée est fourni (cercles vides). La résistance de cellule de 1 Ω.cm^{-2} aux hautes fréquences est une valeur standard pour une électrode de carbone en milieu aqueux. Lorsque la fréquence diminue, on observe l'apparition d'un demi-cercle, comme observé dans la partie précédente, attribué à une résistance de contact. Cependant, le diamètre du demi-cercle augmente pour l'électrode de TiC-CDC modifiée, tandis que le contact est le même avant et après greffage. Une telle variation du diamètre du demi-cercle a déjà été rapportée pour des poudres de TiC-CDC et ZrC-CDC préparées à différentes températures (*32*). Cette augmentation traduit une modification de la mobilité des ions dans le film de CDC après greffage par effet stérique à l'entrée des micropores. Aux basses fréquences, la droite quasi-verticale observée pour l'électrode non modifiée est caractéristique du comportement capacitif démontré par voltammétrie cyclique. Cependant, une déviation de la

verticale est observée pour l'électrode modifiée. Une telle déviation a également été mise en évidence pour du graphène modifié avec des molécules d'AQ, et est attribuée à l'existence d'une résistance de transfert de charge provenant des mécanismes d'oxydo-réduction des groupes quinones impliqués au potentiel de mesure (*206*).

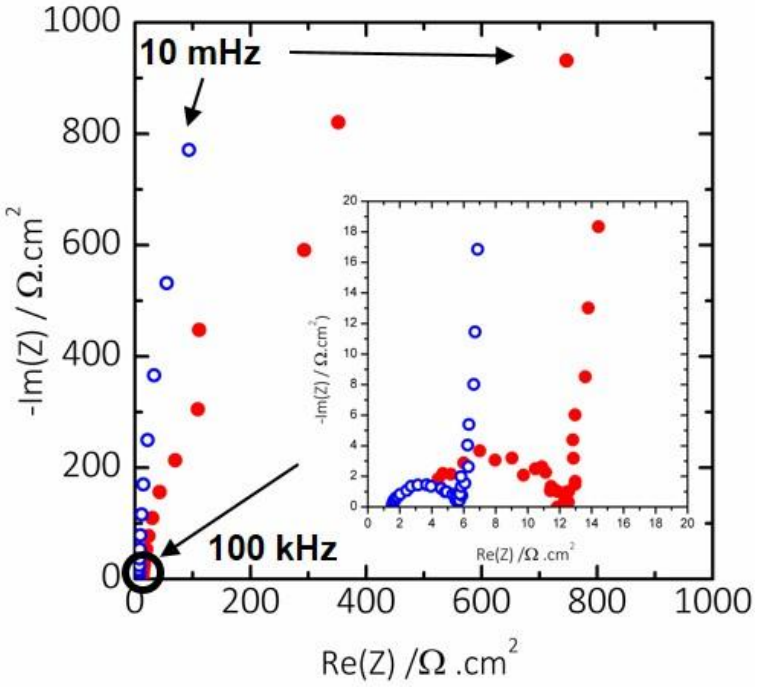

Figure IV-39. Diagrammes de Nyquist obtenus en milieu 1M KOH pour une électrode de TiC-CDC préparée à 700°C avant (cercles vides) et après (cercles plein) greffage électrochimique à E_{red}.

L'électrode de TiC-CDC modifiée a également été caractérisée par voltammétrie cyclique en milieu 1M KOH sur une fenêtre de potentiel de 1 V à 20 mV.s^{-1} (Figure IV-40A). La contribution faradique provenant des réactions redox impliquées aux sites quinoniques est toujours visible après 500 cycles, bien que la charge délivrée diminue au cours du cyclage. De plus, la différence entre les potentiels des pics anodiques et cathodiques ΔE_p augmente progressivement, indiquant une limitation progressive des transferts d'électrons. Parallèlement, la région associée au stockage capacitif reste inchangée au cours du cyclage. D'après ces observations, il est possible de représenter l'évolution de la capacité double couche C_{EDLC} au cours du cyclage, estimée à partir de la partie rectangulaire du voltammogramme entre 0 V et + 0,3 V vs NHE, et l'évolution de la charge faradique Q_{AQ} au cours du cyclage (Figure IV-40B). Comme souligné dans des travaux similaires, Q_{AQ} diminue fortement au cours des 50 premiers cycles. Cette diminution est généralement attribuée à la désorption des molécules d'AQ

faiblement liées à la surface du carbone (*207*). Ensuite, la contribution faradique se stabilise et l'électrode de TiC-CDC modifiée conserve 66% de la charge initiale après 300 cycles. Parallèlement, la capacité de double couche est stable, bien qu'une légère diminution de 15% soit mesurée. Puis, C_{EDLC} ré-augmente pour atteindre 94% de la capacité initiale après 500 cycles, alors que la contribution faradique de l'AQ diminue rapidement.

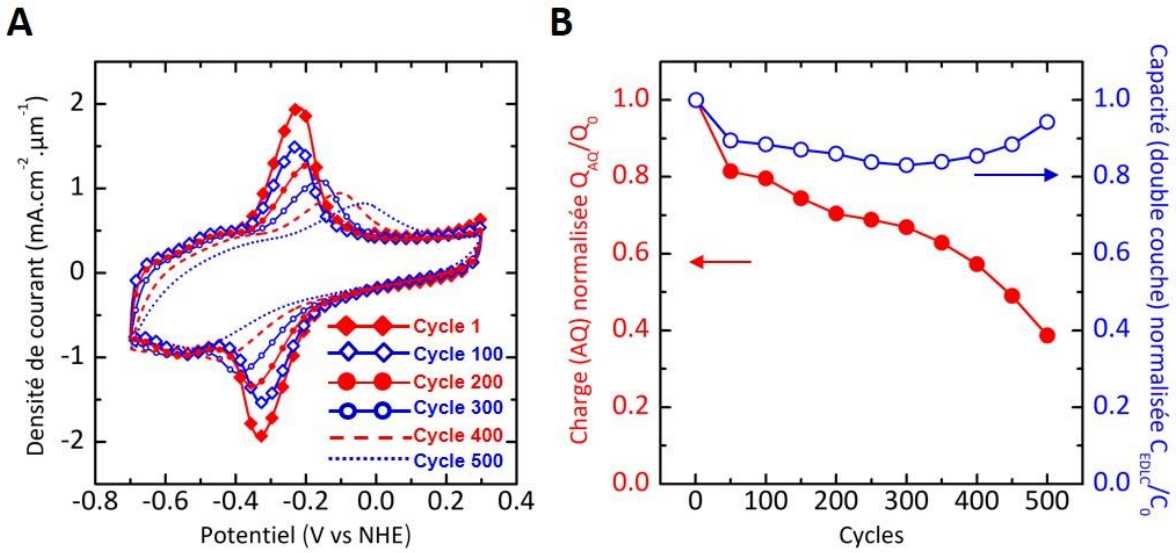

Figure IV-40. (A) Voltammogrammes enregistrés à 20 mV.s^{-1} pendant 500 cycles. (B) Evolution de la charge coulombique Q_{AQ} et de la capacité de double couche C_{EDLC} au cours du cyclage.

Les carbones modifiés avec de l'AQ présentent généralement une bonne rétention de capacité pendant plus de 1000 cycles (*205*). Cependant, la chute de capacité observée ici rappelle celle observée dans d'autres travaux (*194,200*). Après le départ des molécules d'AQ faiblement liées lors des 50 premiers cycles, la seconde diminution de Q_{AQ} après 300 cycles peut être due à la formation répétée de dianions quinoniques au cours du cyclage. En effet, il a été proposé que les dianions quinoniques engendrés par l'échange de 2 électrons ayant lieu en milieu très basique peuvent subir des interactions de répulsion électrostatique avec la surface de CDC négativement chargée, et finissent par se dissoudre dans l'électrolyte alcalin (*208*). Ceci pourrait expliquer la perte de contribution faradique observée après 300 cycles, d'autant plus que les mécanismes de répulsions électrostatiques sont exacerbés par le confinement dans les micropores. L'augmentation en parallèle de la capacité de double couche conforte cette hypothèse, la dissolution de l'AQ libérant la surface de l'électrode et restituant l'accessibilité des ions de l'électrolyte à une partie de la microporosité. De plus, ceci est cohérent avec

l'augmentation de ΔE_p observée, où la limitation de la cinétique de transfert électronique provient du départ progressif des molécules d'AQ par répulsions électrostatiques.

Ainsi, le bénéfice de la modification de l'électrode de TiC-CDC est contrebalancé par la relargage des espèces greffées après quelques centaines de cycles. Bien que les électrodes de supercondensateurs soient sensées assurer des charges et décharges rapides sur des milliers de cycles, c'est la première fois que la capacité d'électrodes à base de films de CDC intégrés sur substrat silicium est augmentée par greffage électrochimique d'AQ dans des pores sub-nanométriques. La stabilité de l'AQ au cours du cyclage pourrait être améliorée en changeant l'orientation des molécules greffées à la surface du carbone. En effet, la modification des électrodes à partir d'un cation de AQ-2-diazonium modifierait l'amplitude des interactions électrostatiques entre les molécules et le substrat (*191*). La modification des électrodes de TiC-CDC avec des dérivés de diazonium générés *in-situ* pourrait également apporter une meilleure rétention de capacité. Ces résultats ont été publiés (*209*).

VI. Conclusions

Dans ce chapitre, des films de TiC déposés sur puce de silicium ont été convertis en CDC par chloration. La chloration partielle des films permet d'obtenir des films de CDC adhérents sur le substrat. La présence d'une couche résiduelle de TiC précurseur entre le substrat et le film de CDC est responsable de cette adhérence. Les électrodes de TiC-CDC préparées à 450°C ont été caractérisées en électrolyte aqueux de 1M H_2SO_4. Un recuit est nécessaire pour libérer la microporosité des résidus de la chloration. Les électrodes obtenues délivrent de fortes capacités surfacique et volumique de 205 $mF.cm^{-2}$ / 410 $F.cm^{-3}$, stables sur 10 000 cycles. La chloration complète du TiC engendre des films de CDC auto-supportés de plusieurs millimètres carrés dont les propriétés mécaniques permettent leur manipulation et leur transfert sur substrat flexible.

Pour augmenter les densités d'énergies associées, l'électrolyte aqueux de 1M H_2SO_4 a été remplacé par un électrolyte de 2M $EMIBF_4$. La fenêtre de potentiel de la cellule est alors augmentée jusqu'à 3 V, mais un comportement capacitif n'est observé que pour l'adsorption/désorption des anions BF_4^-. Comme la distribution en tailles de pores des électrodes préparées à 450°C ne permet pas l'adsorption des cations EMI^+ plus larges, du fait de l'effet stérique, la chloration a été réalisée à 700°C pour augmenter la taille moyenne des

pores de CDC. Les électrodes de TiC-CDC préparées à 700°C présentent un comportement capacitif sur la totalité de la fenêtre de potentiel, et délivrent des capacités jusqu'à 170 $F.cm^{-3}$. L'influence du solvant utilisé pour la préparation de l'électrolyte organique à base de $EMIBF_4$ a été étudiée. Un comportement similaire est observé en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN et 2M $EMIBF_4$ + PC malgré les différences de viscosité et de conductivités ioniques des électrolytes. En augmentant la durée de la chloration, une électrode de TiC-CDC avec une couche de CDC plus épaisse (7,0 µm) a été préparée. Alors que le voltammogramme associé est inchangé en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN, une distorsion apparaît à l'adsorption/désorption des cations EMI^+ lorsque le PC est utilisé comme solvant, indiquant une limitation du transport des cations dans le film épais de CDC. Les densités d'énergie et de puissance de l'électrode de TiC-CDC préparée à 700°C atteignent tout de même 90 $\mu Wh.cm^{-2}$ et 5,3 $mW.cm^{-2}$, respectivement.

Une autre stratégie pour augmenter l'énergie consiste à greffer des molécules d'AQ à la surface du CDC pour ajouter une contribution faradique par oxydo-réduction des groupes quinones en milieu basique. La porosité des électrodes de TiC-CDC préparées à 450°C limite la quantité d'AQ greffée lors du greffage chimique ou électrochimique par chronoampérométrie impulsionnelle du fait de l'effet stérique. L'augmentation de la température de chloration permet d'augmenter l'accessibilité à la microporosité des molécules d'AQ et d'atteindre un taux de greffage correspondant à 9% d'une monocouche d'AQ. L'influence du potentiel appliquée pendant l'étape de greffage a également été étudiée. Une surtension cathodique plus faible permet la diffusion des espèces dans le volume du film, et ainsi d'atteindre un recouvrement du CDC de 50%. C'est la première fois que des molécules d'AQ sont greffées dans des pores sub-nanométriques. La capacité de l'électrode de TiC-CDC est doublée en milieu 1M KOH. Cependant, des tests de cyclabilité ont démontrés que les molécules d'AQ sont faiblement liées au carbone par recouvrement des orbitales π, et quittent l'électrode par répulsions électrostatiques des dianions crées lors du stockage.

Les performances des électrodes de TiC-CDC surpassent la plupart de celles des électrodes à bases de carbone ; ces électrodes sont donc des candidats sérieux pour la réalisation de micro-supercondensateurs performants.

Chapitre V. Micro-supercondensateurs de CDC à hautes performances intégrés sur wafer

I. Introduction

La miniaturisation des électrodes de carbone activé actuellement utilisées dans les supercondensateurs commerciaux se heurte aux exigences de l'industrie des semiconducteurs, où les procédés de micro-fabrication standards sont réalisés par voie sèche. Alors que les techniques de fabrication de micro-supercondensateurs les plus répandues sont l'impression jet d'encre (*56*), la sérigraphie (*57*), la pulvérisation en spray (*58*), le dépôt électrophorétique (*59*), le dépôt électrolytique d'oxydes métalliques (*55*,*66*) ou l'électropolymérisation (*67*,*68*), ces travaux ont pour but de préparer des micro-dispositifs performants tout en restant compatible avec les procédés de micro-électronique.

Le dépôt de TiC sous forme de films minces par PVD sur wafer de silicium, suivi de la conversion en CDC par chloration partielle, a permis de préparer des films de CDC robustes, adhérents et surpassant les performances de la plupart des électrodes de micro-supercondensateurs rapportées jusqu'à présent. Ces électrodes de TiC-CDC, dont la porosité est adaptée à la taille des ions de l'électrolyte, sont des candidats prometteurs pour la fabrication de micro-supercondensateurs performants.

Des micro-dispositifs interdigités ont été précédemment rapportés dans la littérature, réalisés par chloration de motifs interdigités de TiC à 450°C (*61*). Cependant, la capacité surfacique de ces systèmes restait limitée à 1,5 $mF.cm^{-2}$ dans un électrolyte de 1M NEt_4BF_4 + PC sur une fenêtre de potentiel restreinte à 2 V (*210*). Ces observations suggèrent que l'accessibilité des ions de l'électrolyte organique était limitée, d'autant plus qu'un collecteur de Ti/Au était déposé sur les motifs interdigités, restreignant la surface de CDC disponible pour le stockage. En outre, le diagramme de Nyquist obtenu pour le micro-supercondensateur traduisait un courant de fuite élevé, rédhibitoire pour des applications en électronique de puissance.

Dans ces travaux, des motifs en électrodes interdigitées ont été réalisés à partir de la gravure des films de TiC déposés sur silicium. La gravure a permis de préparer des électrodes isolées l'une de l'autre par un espacement de seulement 15 µm. Des micro-supercondensateurs de TiC-

CDC ont été obtenus après chloration partielle. Les caractérisations électrochimiques des micro-dispositifs ont été réalisées en électrolyte liquide et électrolyte gélifié à base de 1M H_2SO_4. L'intérêt d'un collecteur de courant de Ti/Au a également été discuté.

II. Préparation des micro-supercondensateurs de CDC

II.1. Gravure des films de TiC

Un procédé de microfabrication en 6 étapes a été réalisé pour préparer des motifs interdigités de TiC (Figure V-1). Une fine couche de SiO_2 (250 nm) est déposée au préalable sur la galette de silicium par déposition en phase vapeur à basse pression (à 1000°C) pour isoler électriquement le substrat. Le TiC précurseur est déposé par pulvérisation cathodique magnétron à courant continu comme décrit dans le chapitre 3. La température du substrat est de 750°C et le dépôt est effectué à 10^{-2} mbar. En fonction de l'épaisseur du film de TiC, le masque de gravure doit être suffisamment épais pour retirer totalement les zones de TiC non désirées tout en protégeant le reste du film. Par conséquent, une résine très visqueuse (AZ 40XT) a été sélectionnée en tant que masque. Une couche épaisse de 42,0 ± 0,5 µm est déposée à la tournette. Après un recuit à 110°C, le masque est définit par photolithographie (exposition aux UV et immersion dans un développeur). Un procédé de gravure ionique réactive couplé à une gravure par plasma basé sur un mélange de SF_6 / Ar (50 $cm^3.min^{-1}$ / 50 $cm^3.min^{-1}$) a été optimisé pour graver sélectivement la couche de TiC par rapport au masque. En utilisant une pression de 4×10^{-3} mbar, une puissance de 100 W pour le générateur du plasma SF_6 et de 300 W pour celui d'Ar, les vitesses de gravure du TiC et du masque ont été calculées à 5 $\mu m.h^{-1}$ et 15 $\mu m.h^{-1}$, respectivement. Ainsi, l'épaisseur de la résine permet de graver jusqu'à 14 µm de TiC. Une dernière étape de délaquage au plasma O_2 est ajoutée pour retirer les résidus de résine sans détruire la sous-couche de TiC.

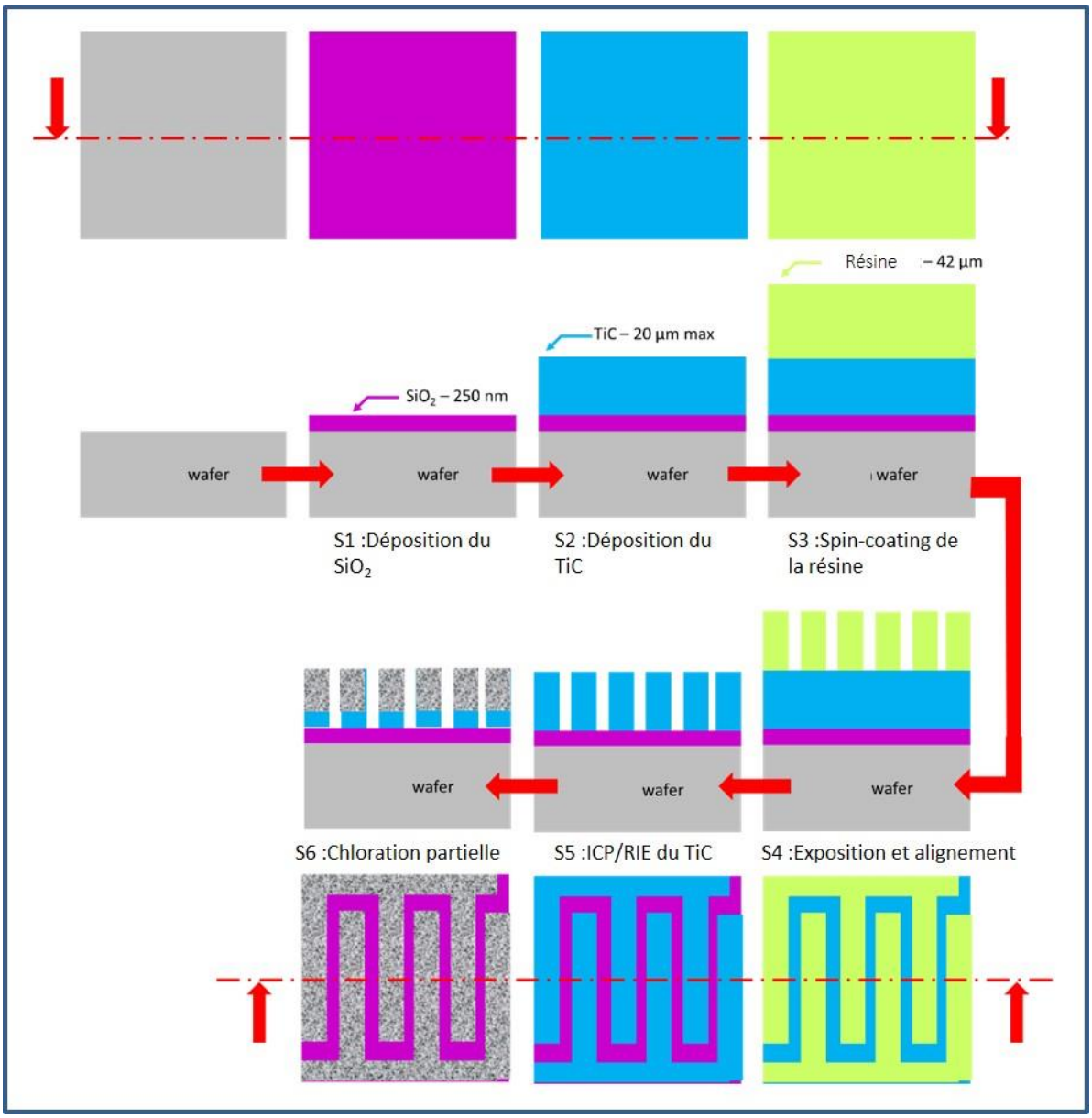

Figure V-1. Procédé de fabrication des motifs interdigités de TiC.

Un cliché MEB de la coupe transversale d'un film de TiC recouvert du motif de résine est présenté en Figure V-2. Le substrat de Si/SiO_2 (en bas) est recouvert d'un film mince de TiC de 5,3 µm d'épaisseur. Une couche épaisse de résine (43 µm) est déposée sur une partie du wafer. La morphologie de la résine est dense (les rainures observées sont dues au clivage du wafer pour l'observation). Les motifs rectangulaires de 100 µm de largeur correspondent aux doigts interdigités et sont séparés par des zones non recouvertes de 15 µm de largeur, correspondant aux espacements qui isolent les électrodes l'une de l'autre. On notera également que les arêtes des motifs obtenus après exposition et développement sont parfaitement définies, ce qui est requis pour un transfert précis du motif sur le TiC après gravure.

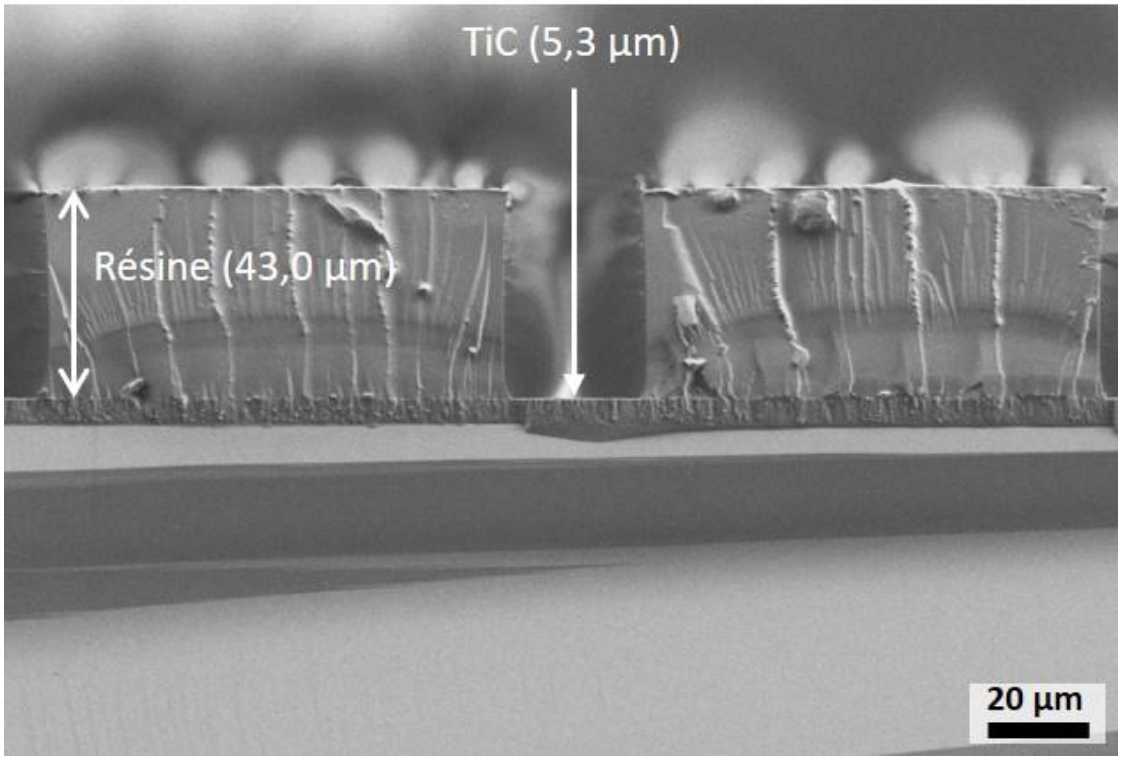

Figure V-2. Cliché MEB de la coupe transversale d'un échantillon de Si/SiO_2/TiC recouvert de résine après exposition et développement.

Après gravure sous atmosphère réactive (reactive ion etching, RIE) couplée à une gravure physique (inductively coupled plasma, ICP), on peut observer en Figure V-3A que les zones de TiC non recouvertes de résine ont été retirées. D'autre part, l'épaisseur de résine est réduite à 26,9 µm, avec un changement radical de la morphologie de la partie supérieure qui se présente sous forme de copeaux verticaux de 5 µm de diamètre (Figure V-3B). Ceci est dû à la gravure qui attaque une partie de la couche de protection de résine. Enfin, on notera que la gravure du TiC engendre des motifs trapézoïdaux (gravure anisotrope), puisqu'aucune étape de passivation au C_4F_8 n'est utilisée comme c'est le cas pour des procédés Bosch (*211*).

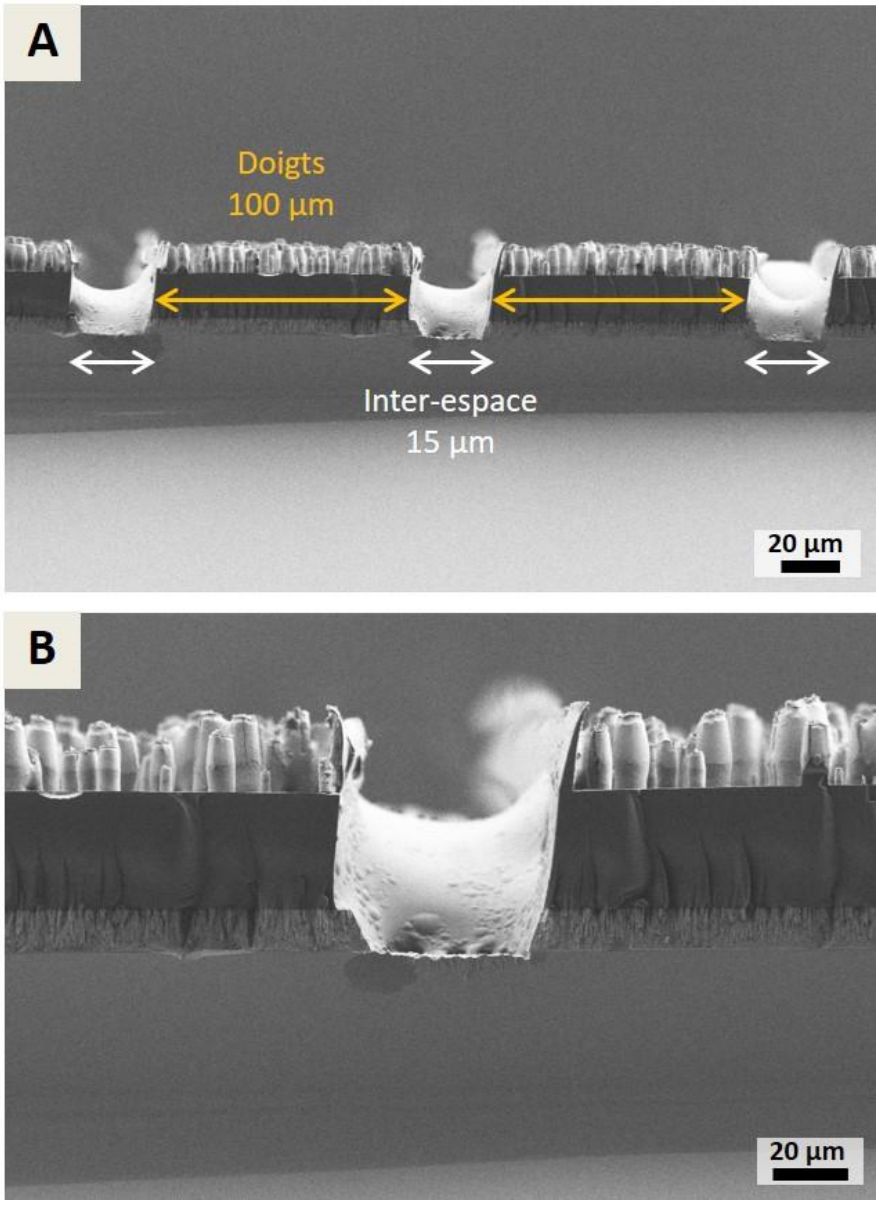

Figure V-3. Clichés MEB de la coupe transversale d'un échantillon de Si/SiO_2/TiC recouvert de résine après gravure RIE/ICP.

La couche résiduelle de résine est retirée après délaquage au plasma O_2, comme le confirme le cliché MEB présenté en Figure V-4A. Quelques copeaux de résine sont encore observés en surface. Lorsque l'on s'intéresse de plus près à une zone de TiC gravée (Figure V-4B), on remarque qu'une partie du substrat de Si/SiO_2 a été retirée sur une profondeur de 2,0 µm. D'autre part, aucunes fissures ni délaminations ne sont visibles autour de la zone de gravure.

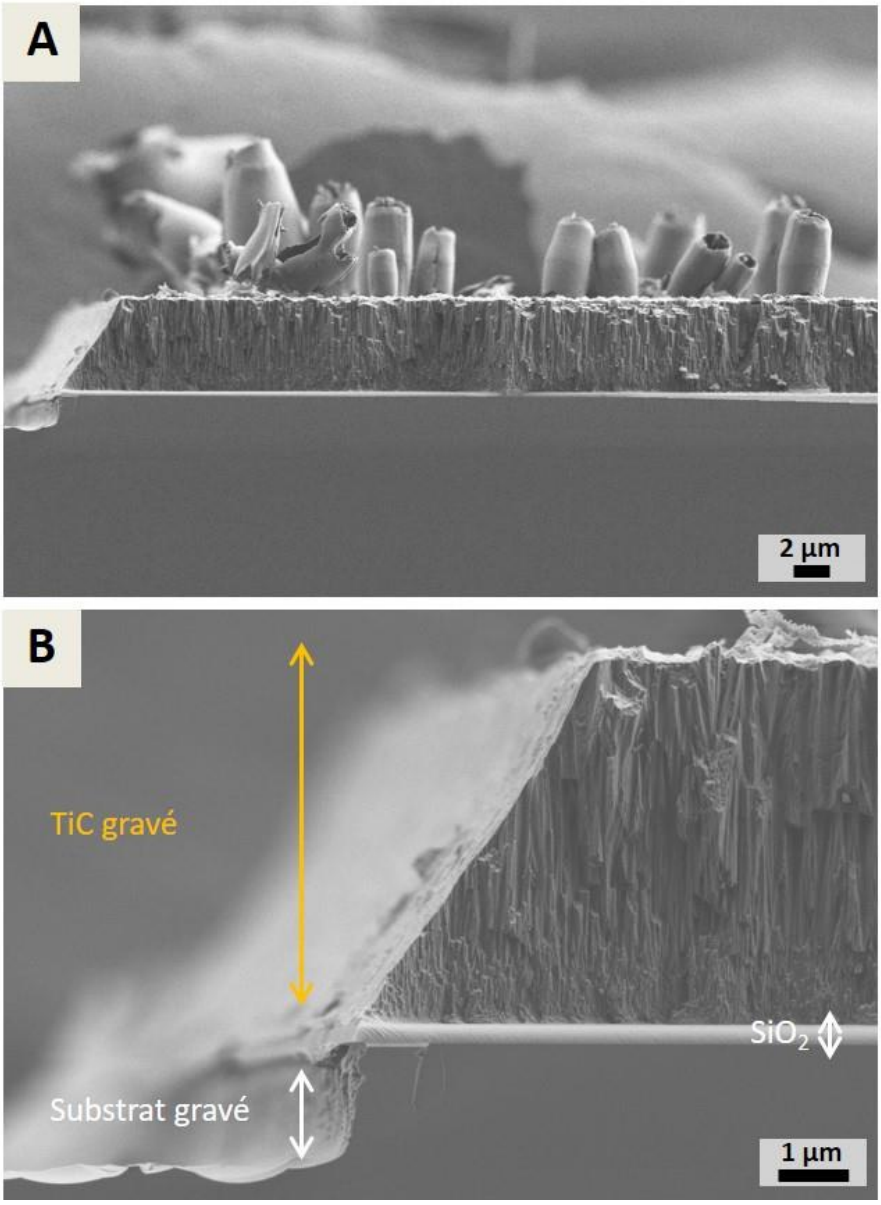

Figure V-4. (A) cliché MEB de la coupe transversale d'un échantillon de Si/SiO_2/TiC après gravure RIE/ICP et délaquage et (B) zoom sur une zone de TiC gravée.

Une vue de dessus du motif interdigité de TiC est présentée en Figure V-5. Aucun résidu de gravure n'est observé dans les espacements de Si. Par ailleurs, les copeaux de résine gravée sont concentrés uniquement sur les bords.

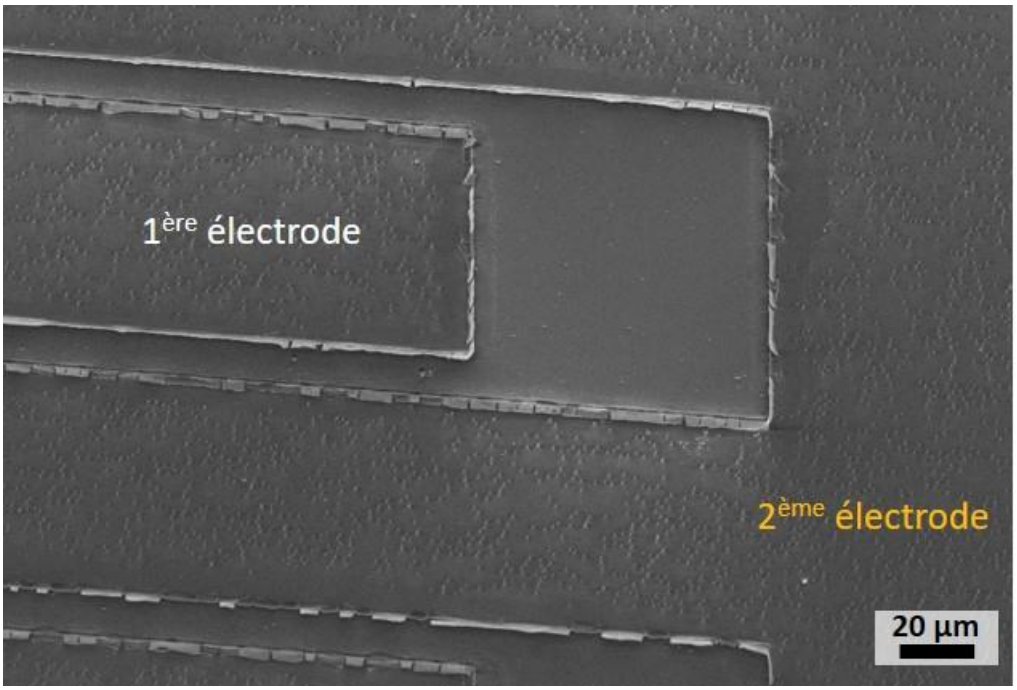

Figure V-5. Vue de dessus de deux doigts interdigités de TiC séparés par un inter-espace de Si.

Ainsi, quarante motifs interdigités de TiC ont été préparés sur un wafer de 7,62 cm de diamètre comme présenté en Figure V-6A. Les motifs comprennent les doigts interdigités et des zones plus larges dédiées à la prise du contact électrique.

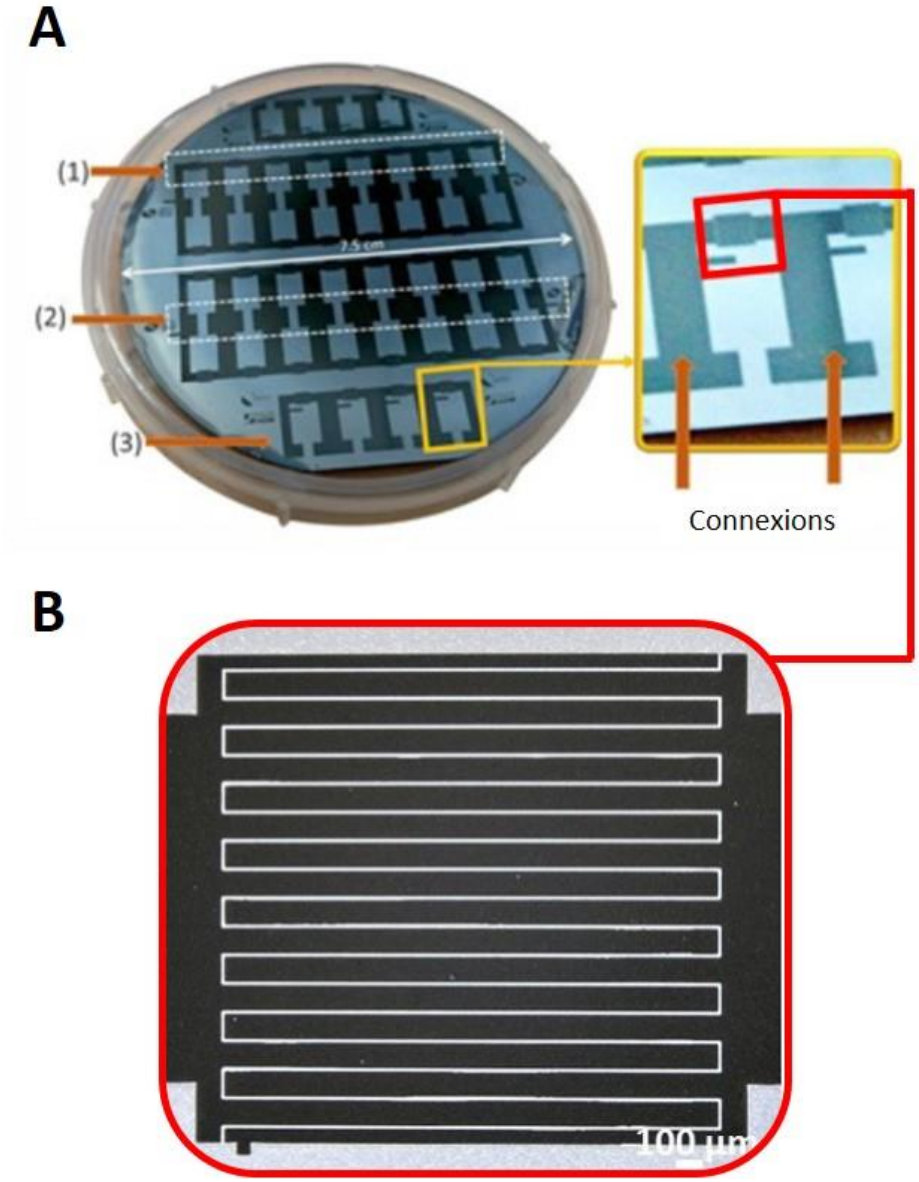

Figure V-6. Wafer de silicium comportant quarante micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées.

II.2. Chloration de motifs interdigités de TiC

Des micro-supercondensateurs de TiC-CDC ont été préparés à partir des motifs de TiC gravés. La chloration a été effectuée à 450°C pour obtenir des tailles de pores optimales pour le stockage électrochimique des ions de l'électrolyte aqueux d'acide sulfurique. La photographie présentée en Figure V-6B correspond à un micro-supercondensateur comportant 9 doigts par polarité (2 mm de long, 100 µm de large et séparés par 15 µm). Aucune délamination n'est observée.

Un cliché MEB de la coupe transversale d'un micro-supercondensateur chloré est disponible en Figure V-7A. On observe une fine couche de CDC sur les doigts de TiC. D'autre part, les espacements créés par gravure sont intacts après l'étape de chloration. Lorsque l'on s'intéresse à l'interface électrode / espacement (Figure V-7B), on remarque que la chloration est anisotrope, et s'opère préférentiellement au niveau des arêtes de TiC. En effet, l'épaisseur de CDC obtenue est homogène (1,4 µm d'après le cliché présenté en Figure V-7C), excepté à la base du film de TiC où la chloration est effective sur une profondeur de 4,0 µm, pouvant engendrer une séparation entre le film et le substrat si cette distance devient trop importante. De ce fait, il est nécessaire de contrôler la durée de chloration pour restreindre les épaisseurs de CDC créées, et ainsi conserver l'adhérence du motif interdigité sur le substrat.

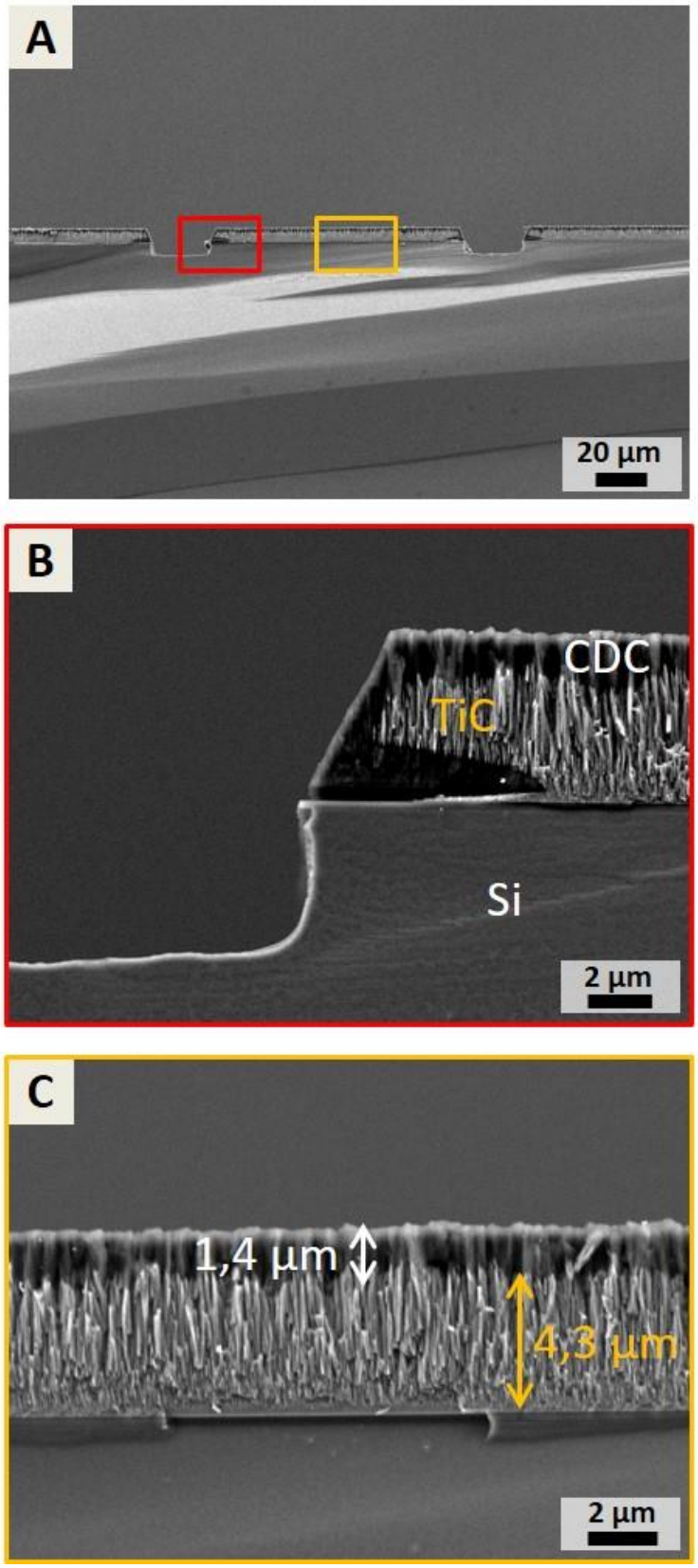

Figure V-7. (A) Cliché MEB de la coupe transversale d'un micro-supercondensateur de TiC-CDC. (B) Observation d'un doigt de TiC-CDC à l'interface électrode/ espacement et (C) au cœur de l'électrode.

III. Caractérisations des micro-supercondensateurs de CDC

III.1. Comportement électrochimique d'un micro-supercondensateur tout solide

Pour enlever les résidus de chlore et les sous-produits piégés dans la porosité du film, un traitement thermique est effectué sous vide à 600°C pendant 2h. Puisque le film de CDC constituant le matériau actif est semiconducteur (diminution de la résistance lorsque la température augmente visible en Figure V-8), le contact électrique a dans un premier temps été réalisé par pression une feuille de Pt sur chaque électrode.

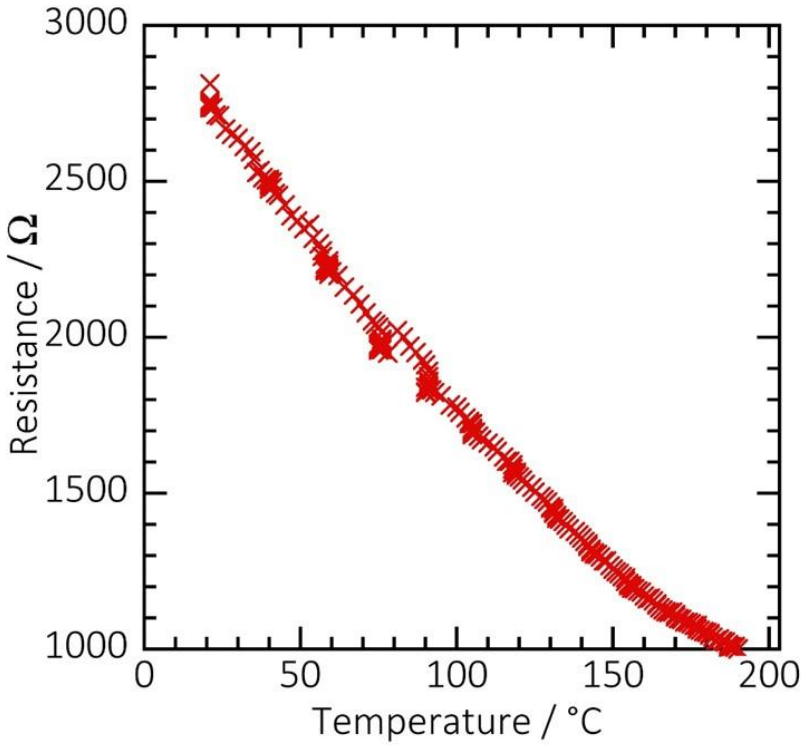

Figure V-8. Evaluation du caractère semiconducteur du film de CDC par contact deux pointes.

Les électrolytes liquides usuels sont parfois inflammables, et peuvent engendrer des fuites. Afin de remédier à ces problématiques de sécurité, il est préférable d'encapsuler ou de déposer l'électrolyte sous forme de gel. Ainsi, les micro-dispositifs ont été caractérisés avec un électrolyte gélifié de PVA/H_2SO_4. Pour cela, 0,5 mL d'acide sulfurique (98%) sont dilués dans 10 mL d'eau déionisée, et 1 g de PVA sont versés sous agitation dans la solution chauffée à 85°C. Le chauffage est arrêté lorsque la solution devient homogène. Une goutte du mélange est ensuite déposée sur les motifs interdigités du micro-supercondensateur. Enfin, un séchage est

effectué à 60°C pendant la nuit. Le voltammogramme enregistré à 10 mV.s^{-1} pour le micro-dispositif tout solide est présenté en Figure V-9. Le courant est normalisé à la surface projetée des motifs interdigités. Le voltammogramme obtenu avec un électrolyte liquide de 1M H_2SO_4 est ajouté à titre de comparaison. On remarque que les courbes obtenues en milieux 1M H_2SO_4 et PVA/H_2SO_4 présentent toutes deux une allure rectangulaire, ce qui est cohérent par rapport au voltammogramme obtenu pour une électrode de TiC-CDC testée en configuration trois électrodes dans le chapitre 4. L'augmentation du courant autour de 0,9 V est attribuée à l'existence de réactions faradiques (oxydo-réduction de l'eau). Cependant, le courant délivré est moins important lorsque l'électrolyte gélifié est utilisé, et la capacité du micro-supercondensateur diminue de 5,2 à 3,7 mF.cm^{-2}. Ceci a déjà été rapporté pour des électrodes hybrides de graphène/cellulose (*212*) et graphène/PANI (*125*), et est attribué à une augmentation de la résistance de cellule, comme observé sur le diagramme de Nyquist présenté en Figure V-10 (de 0,7 à 2,0 Ω.cm²). En effet, il est possible qu'une partie de la microporosité soit obstruée par le polymère.

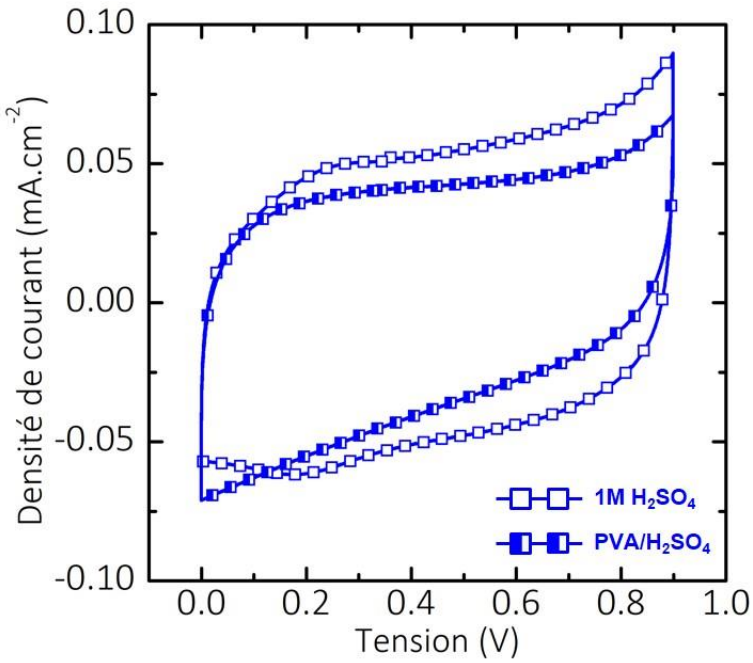

Figure V-9. Voltammogrammes enregistrés à 10 mV.s^{-1} pour un micro-supercondensateur testé en milieu 1M H_2SO_4 et en PVA/H_2SO_4.

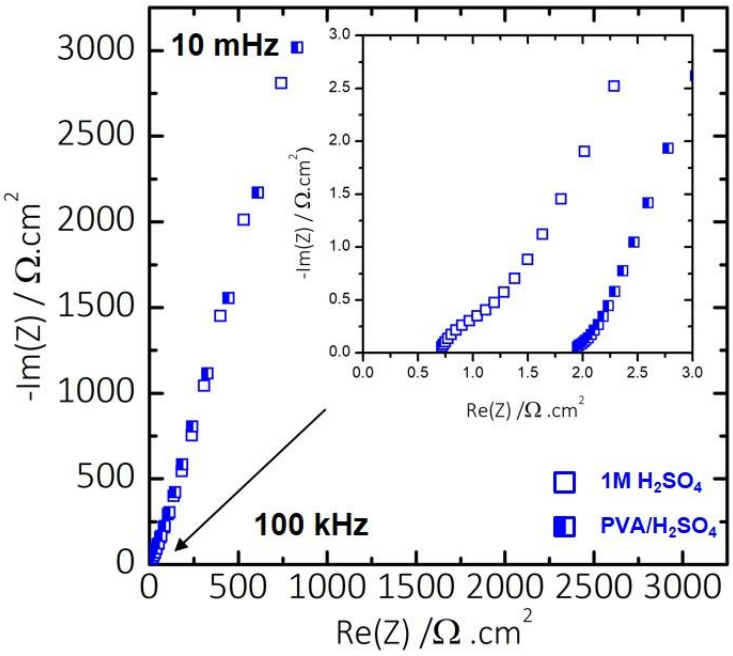

Figure V-10. Diagrammes de Nyquist enregistrés à E_{OCV} = 0 V pour un micro-supercondensateur de TiC-CDC testé en électrolyte liquide et en électrolyte gélifié à base de H_2SO_4.

Des tests de charge/décharge galvanostatiques ont également été effectués avec l'électrolyte liquide et l'électrolyte gélifié. La Figure V-11 présente les courbes enregistrées à 0,3 mA.cm^{-2} dans chaque électrolyte. Les deux courbes ont une allure triangulaire, typique d'un comportement capacitif pour lequel la charge varie linéairement avec la tension de cellule. De plus, on remarque une légère inflexion autour de 0,9 V due aux courants de fuite observés sur les voltammogrammes. Par ailleurs, la pente de la décharge est plus élevée lorsque l'électrolyte gélifié est utilisé. Ainsi, la capacité du micro-dispositif calculée à partir des courbes de charge/décharge diminue de 5,6 à 2,5 mF.cm^{-2} lorsque l'électrolyte liquide est remplacé par l'électrolyte gélifié, conformément aux observations précédentes.

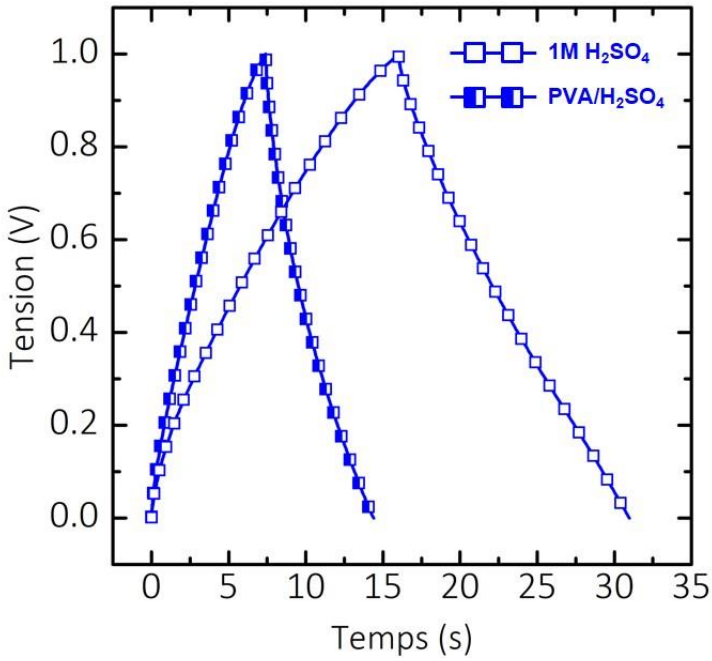

Figure V-11. Courbes de charge et décharge galvanostatiques enregistrées à 0,3 mA.cm^{-2} avec des électrolytes liquide et gélifié à base de H_2SO_4.

III.2. Amélioration de la collection du courant

Un empilement de Ti (50nm) / Au (250 nm) a été déposé par évaporation thermique de part et d'autre des motifs interdigités pour remplacer les larges feuilles de Pt utilisées pour la prise du contact électrique. Ainsi, le contact intime entre le collecteur de courant et les électrodes pourrait permettre d'augmenter la capacité délivrée par les micro-dispositifs. Le voltammogramme enregistré à 10 mV.s^{-1} pour un micro-supercondensateur de TiC-CDC avec collecteurs de Ti/Au est présenté en Figure V-12A. Le courant est normalisé à la vitesse de balayage et à la surface projetée des motifs interdigités. La signature électrochimique obtenue est rectangulaire sur une fenêtre de potentiel de 0,9 V, témoignant du stockage capacitif de la charge. L'efficacité coulombique s'élève à 91 % ; ceci est dû à l'augmentation du courant de charge à partir de 0,8 V, attribuée à un début d'oxydation de H_2O en O_2. Les valeurs de capacités surfacique et volumique du micro-supercondensateur ont été calculées à partir du courant de décharge. Ici, la chloration de 1 min d'un film de TiC interdigité d'épaisseur 3,5 µm a engendré un film de CDC de 1,4 µm d'épaisseur. Par conséquent, le micro-dispositif délivre 11,4 mF.cm^{-2} / 81 F.cm^{-3}, surpassant ainsi les valeurs de capacité de micro-supercondensateurs de rGO/CNT (*88*), G/CNT (*74*), SU-8 carbonisée (*95*), OLC (*59*) et autres carbones activés imprimés (*56*). De plus, même si les capacités de motifs interdigités de carbone activé préparés par micro-

moulage atteignent 91 mF.cm^{-2}, les performances rapportées au volume de dispositif ne sont que de 18 F.cm^{-3}. Nos travaux restent également compétitifs par rapport à des micro-dispositifs à base de MXene fonctionnant sur 0,6 V (*21*). Le diagramme de Nyquist enregistré à l'OCV présente une droite verticale aux basses fréquences (Figure V-12B), avec cette fois une légère déviation par rapport à la verticale induite par les courants de fuite d'origine faradique. On notera l'absence de demi-cercle aux hautes fréquences, traduisant le bon contact entre le collecteur de Ti/Au et le film de CDC. La résistance en série du micro-dispositif s'élève à 0,6 Ω.cm^{-2}, ce qui coïncide avec les valeurs rapportées par Huang *et al.* pour un micro-supercondensateur de CDC recouvert de collecteurs de Ti/Au ou d'Al (*61*). Ce résultat est également du même ordre de grandeur que les 3 Ω.cm^{-2} obtenus pour des micro-dispositifs à base de carbone préparés par dépôt électrophorétique (*59*).

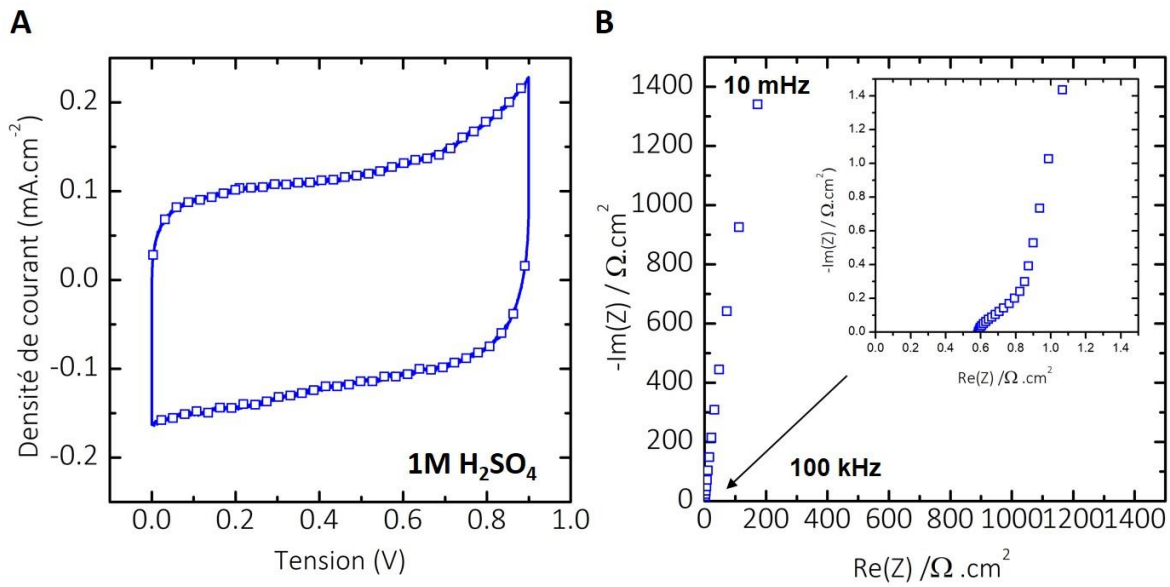

Figure V-12. (A) Voltammogramme enregistré à 10 mV.s^{-1} et (B) diagramme de Nyquist obtenu à l'OCV pour un micro-supercondensateur de TiC-CDC en 1M H_2SO_4

III.3. Performances des micro-supercondensateurs de TiC-CDC

La diminution des courants de fuite et la faible résistance de cellule confèrent au micro-supercondensateur de TiC-CDC de très bonnes aptitudes en puissance. La Figure V-13A présente les voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage (de 100 mV.s^{-1} à 10 V.s^{-1}). Le courant est normalisé à la vitesse de balayage utilisée et à la surface projetée des motifs interdigités par soucis de visibilité. Aucune distorsion d'ordre ohmique n'est visible pour des vitesses inférieures à 5 V.s^{-1}, comme attendu d'après la faible résistance de cellule mesurée.

Une distorsion du voltammogramme apparaît ensuite à 5 et 10 V .s^{-1}, où les valeurs de courant – et donc la chute ohmique – deviennent plus importantes. L'évolution de la capacité avec la vitesse de balayage est reportée en Figure V-13B. La capacité initiale C_0 calculée à 10 mV.s^{-1} diminue lentement malgré l'augmentation de la vitesse de balayage, et 59 % de C_0 sont encore délivrés à 10 V.s^{-1}, soit pour une décharge de 0,1 s.

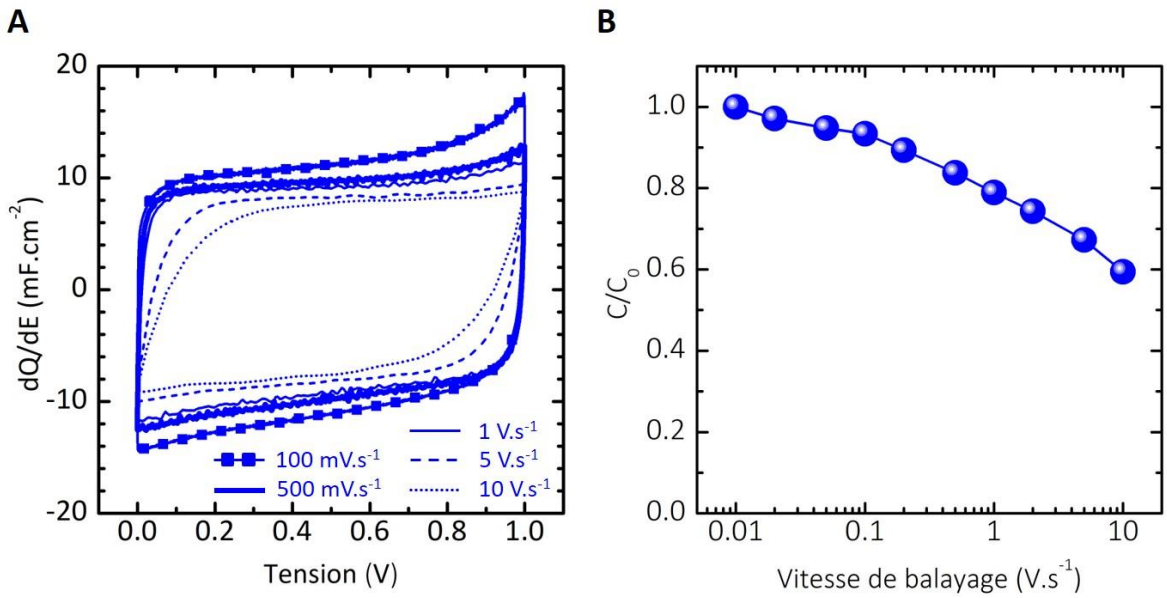

Figure V-13. (A) Voltammogrammes enregistrés à fortes vitesses de balayage et (B) évolution des valeurs de capacité en puissance.

La réponse en fréquence des micro-supercondensateurs ainsi préparés a également été étudiée. L'évolution de C'' est représentée en fonction de la fréquence en Figure V-14. Le maximum de la courbe permet de calculer une constante de temps τ_0 du micro-dispositif de 40 ms. Ceci explique les excellentes performances en puissance obtenues. A titre de comparaison, des micro-supercondensateurs de carbone activé préparés par dépôt électrophorétique présentent une constante de temps de 700 ms, qui est abaissée à 26 ms lorsque des OLCs sont utilisés du fait de leur structure non-poreuse (*59*).

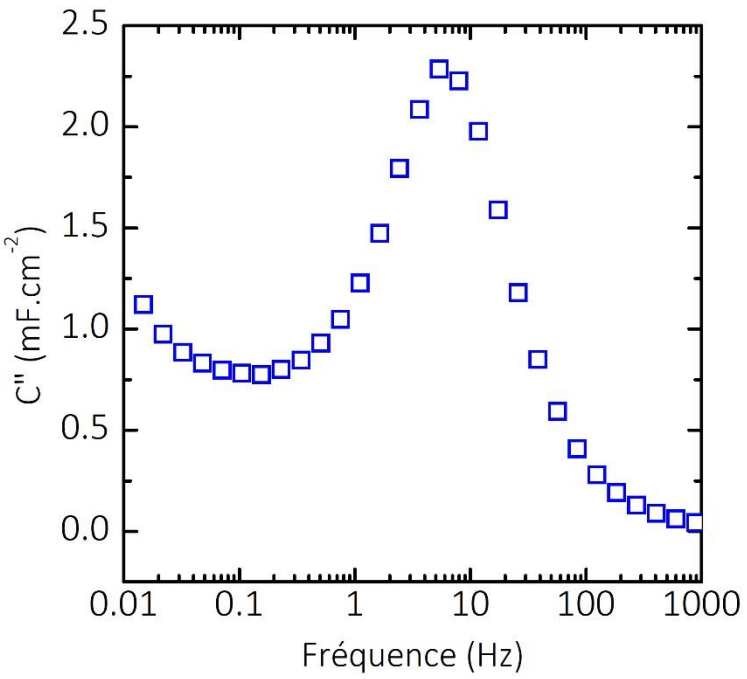

Figure V-14. Evolution de C' (rectangles vides) et C'' (rectangles pleins) avec la fréquence.

Les valeurs de densités d'énergie et de puissance obtenues ont été reportées (boules bleues) sur le diagramme de Ragone présenté dans le chapitre 1 (Figure V-15). Les performances des électrodes de TiC-CDC testées en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN dans le chapitre 4 ont été ajoutées (boules rouges). Lorsque l'on compare avec les autres systèmes à base de carbone, ces films microporeux présentent les performances les plus élevées. Les performances obtenues sont même supérieures à celles rapportées pour des micro-supercondensateurs à électrodes pseudocapacitives de PANI (*85*), MXene (*21*), RuO_2, (*79*), MnO_2 (*23*) et Ppy (*84*). En effet, les mécanismes faradiques mis en jeu limitent les aptitudes en puissance de ces dispositifs. D'autre part, l'utilisation d'électrodes épaisses – comme c'est souvent le cas pour des micro-supercondensateurs à base de carbone activé du fait de la conception de microélectrodes à partir d'un mélange matière active/liant polymère – mène à de fortes valeurs de capacités surfaciques au dépend d'une réponse en puissance limitée (*57*,*92*). Seuls les micro-dispositifs réalisés par dépôt électrophorétique de carbones oignons proposent des densités de puissance plus élevées (*59*). Néanmoins, l'absence de porosité pour ces carbones ne permet pas d'atteindre les densités d'énergie obtenues avec nos électrodes de TiC-CDC (équivalant à 8,3 $\mu Wh.cm^{-2}$ pour un film de CDC de 2,1 µm en configuration plaques parallèles à 100 $mW.cm^{-2}$, contre 0,6 $\mu Wh.cm^{-2}$ à densité de puissance égale).

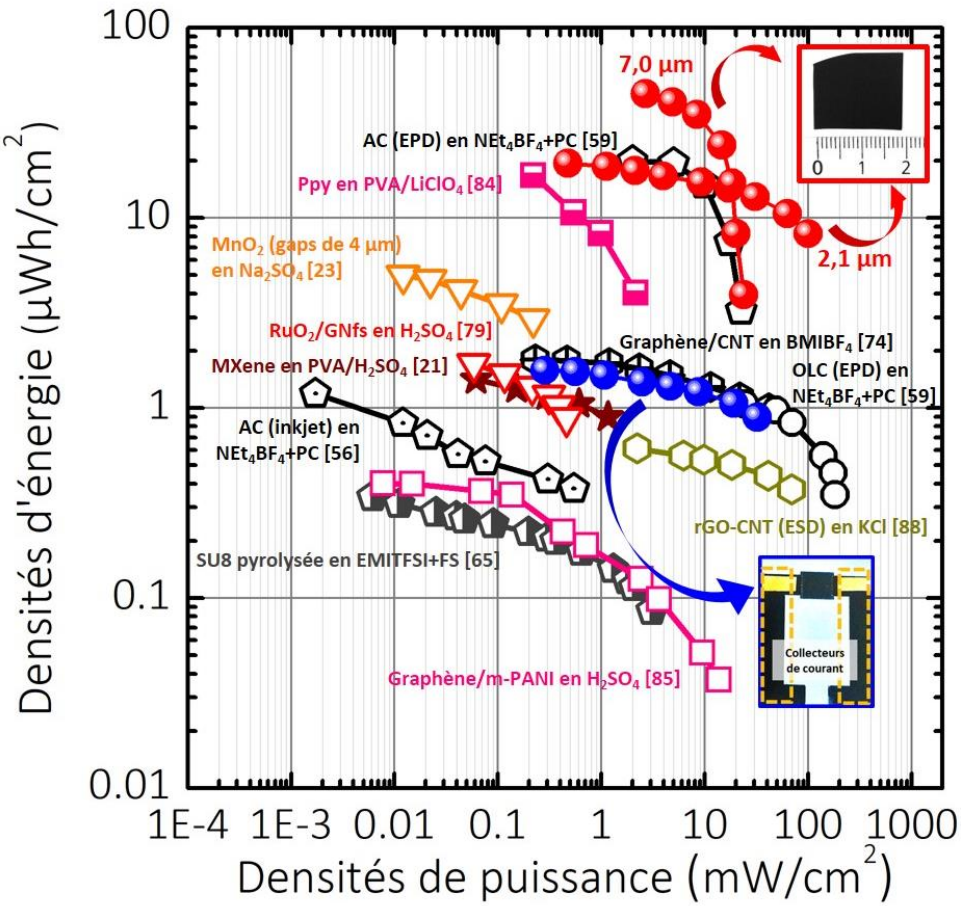

Figure V-15. Diagramme de Ragone répertoriant les micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées apeportés jusqu'à présent. Nos travaux sont représentés par des boules de couleur bleue pour les micro-supercondensateurs de CDC testés en milieu 1M H_2SO_4 ; en couleur rouge pour les électrodes de TiC-CDC testées en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN (Chapitre 4) et reportées en configuration plaques parallèles.

Les performances des micro-supercondensateurs préparés dans ces travaux de thèse surpassent la majorité de celles des micro-dispositifs rapportés jusqu'à présent, tout en proposant une méthode de fabrication compatible avec les techniques utilisées dans l'industrie des semiconducteurs. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal Science (*213*).

IV. Conclusions

Des micro-supercondensateurs de CDC ont été préparés par chloration partielle de motifs de TiC interdigités. Les films de TiC déposés sous forme de films minces sur wafer de silicium ont été gravés par RIE/ICP. L'utilisation d'un masque de résine épaisse a permis de créer les inter-espaces entre les doigts de TiC. Les micro-électrodes de carbone microporeux ont ensuite été obtenues par chloration partielle des motifs de TiC à 450°C. L'épaisseur de matière active doit être contrôlée pour éviter une délamination des motifs à partir des interfaces inter-espace / électrode. Ce procédé de fabrication est complètement compatible avec les techniques utilisées dans l'industrie des semiconducteurs. Les micro-dispositifs ont été testés avec un électrolyte liquide de H_2SO_4, et un électrolyte gélifié de PVA/H_2SO_4. La surface de CDC disponible pour le stockage dans le micro-supercondensateur tout solide semble limitée en présence du polymère.

Un collecteur de courant de Ti/Au a été déposé par évaporation pour améliorer le contact électrique. Des valeurs de capacités surfacique et volumique de 11,4 mF.cm^{-2} et 81 F.cm^{-3} ont été enregistrées en milieu 1M H_2SO_4, concurrençant la plupart des micro-supercondensateurs carbonés. De plus, les performances en puissance des micro-dispositifs sont exceptionnelles, avec 60% de la capacité initiale délivrés lors d'une décharge de 0,1 s. Ceci est dû à la constante de temps très faible de ces systèmes (40 ms).

Lorsque l'on compare les performances des micro-supercondensateurs de CDC préparés dans ces travaux avec l'état de l'art, il apparaît que les densités d'énergie calculées sont élevées (jusqu'à 1,6 µWh.cm^{-2}) malgré l'usage d'un électrolyte aqueux restreignant la tension de cellule à 1 V. Enfin, l'utilisation d'un électrolyte organique permet d'augmenter les valeurs de densités d'énergie jusqu'à 45 µWh.cm^{-2} tout en conservant des densités de puissance supérieures à 1 mW.cm^{-2}. Ces performances surpassent celles des micro-dispositifs rapportés jusqu'à présent.

En perspective l'utilisation d'électrolytes de type ionogels permettra de préparer des dispositifs tout solides fonctionnant à une tension supérieure à 1 V, faisant ainsi de ces micro-supercondensateurs de CDC une solution viable pour l'alimentation de réseaux de capteurs et autres applications de puissance.

Chapitre VI. Micro-supercondensateurs flexibles réalisés par écriture laser

I. Introduction

Il a été vu dans le chapitre 5 que des micro-supercondensateurs de TiC-CDC ont pu être intégrés sur galettes de silicium par des procédés de fabrication totalement compatibles avec les techniques de mise en forme de micro-électronique. Cependant, la rigidité mécanique du silicium ne permet pas l'utilisation de ces micro-dispositifs pour alimenter des applications telles que les papiers électroniques – *e-papers* –, vêtements intelligents et autres dispositifs biomédicaux (*98,99,101*). La chloration complète du précurseur de TiC a permis d'obtenir des films de CDC auto-supportés, qui ont pu être transférés sur substrat PET pour constituer des électrodes de CDC flexibles performantes. Néanmoins, un motif interdigité entier est difficilement transposable sur substrat flexible par cette méthode, engendrant des court-circuits dus au recouvrement des doigts par manque de précision.

Dans ce contexte, cette dernière partie a été consacrée à la conception de micro-supercondensateurs flexibles. Parmi les nombreuses méthodes de microfabrication qui ont été utilisées pour tenter de répondre à cette problématique ces cinq dernières années, telles que les dépôts par voie sèche (*104*), par sérigraphie (*106*) et par impression jet d'encre (*87,107–109*), ou encore par électrodéposition (*124*), l'écriture laser (*114,118*) est un procédé facilement intégrable dans une chaîne de microfabrication de l'industrie de la micro-électronique. De ce fait, l'écriture laser direct – ou ELD, qui se distingue des techniques d'ablation laser ou de transfert assisté par laser – a été utilisée pour mettre en forme des électrodes interdigitées sur substrat flexible. Les matériaux utilisés dans cette partie ne sont plus des carbones microporeux, mais des matériaux pseudocapacitifs de type oxydes de métal de transition, dont les capacités gravimétriques sont généralement plus élevées que celles des carbones. A titre d'exemple, l'oxyde de manganèse (MnO_2) est abondant, peu coûteux et présente une capacité gravimétrique théorique élevée de 1233 $F.g^{-1}$ (*214*). Néanmoins, il a été démontré que seules quelques formes cristallographiques bien particulières du MnO_2 sont propices au stockage d'une densité de charge élevée (*39,214*). Comme il est difficile de prévoir la morphologie du

matériau obtenu par irradiation laser, l'oxyde de ruthénium (RuO_2) s'avère être un matériau modèle pour cette étude. Seul le taux d'hydratation influe sur sa capacité gravimétrique théorique qui est au maximum de 1450 $F.g^{-1}$ (*80*). Même si le ruthénium est souvent décrié pour son coût élevé (*214*), un micro-supercondensateur contient généralement moins de 1 $mg.cm^{-2}$ d'électrode ; le critère économique est donc assez peu pertinent ici.(*78*).

Dans ces travaux, des électrodes interdigitées de RuO_2 ont été préparées par écriture laser. Différents précurseurs de RuO_2 ont été utilisés. La morphologie et le comportement électrochimique des électrodes obtenues ont été étudiés, pour finalement réaliser des micro-supercondensateurs de RuO_2 flexibles à hautes performances.

II. Ecriture laser d'un précurseur moléculaire de ruthénium métallique

II.1. Choix du substrat flexible

Le poly (4,4'-oxydiphénylène-pyromellitimide), ou plus communément Kapton™, a été préféré au polyéthylène téréphtalate (PET) pour la réalisation de micro-supercondensateurs flexibles. En effet, ce substrat isolant électrique permet de supporter des cycles de compression/étirement avec une déformation plastique minimisée ; il est stable à l'air ambiant, et ne subit pas de modifications chimiques (dégradation de l'élasticité, dissolution…) lorsqu'il est en contact avec l'électrolyte. Enfin, le Kapton™ présente un module d'élasticité de 2,5 GPa ainsi qu'une température d'utilisation comprise entre -269 et 400°C (*215*), le rendant souvent privilégié pour l'électronique flexible puisque le PET présente une température de transition vitreuse de l'ordre de 80°C (*216*).

II.2. Utilisation d'un précurseur moléculaire de ruthénium

La préparation de films minces de RuO_2 est la plupart du temps réalisée par des techniques complexes telles que l'ALD (*217*). Alors que l'écriture laser a été utilisée par le groupe de Kaner pour la préparation de films de RuO_2, l'usage de chlorure de ruthénium nécessitait l'ajout d'autres matériaux tels que le GO pour envelopper les grains de RuO_2 formés lors du passage du laser (*117*). Le dépôt est alors adhèrent moyennant une faible teneur en matériau pseudocapacitif. Ainsi, une première stratégie a été explorée avec l'écriture laser d'un précurseur moléculaire de Ru métallique. En effet, le ruthénium 1,5-cyclooctadiène 1,3,5-cyclooctatriène (Ru(COD)(COT)) est un précurseur organométallique connu pour se décomposer par chimie douce en nanoparticules de Ru (0) (*218*).

Pour réaliser l'écriture laser, le précurseur moléculaire a été déposé par tournette. L'ELD a ensuite été effectuée avec un banc DILASE 250 (KLOE, France) – la longueur d'onde du laser est de $\lambda = 405$ nm, le diamètre du point de focalisation est de 1 µm et la puissance maximale relevée à hauteur de l'échantillon est de $P_{max} = 285$ mW. L'énergie photo-thermique transmise par le laser peut engendrer simultanément la décomposition du précurseur et l'oxydation du ruthénium métallique en Ru (+IV), les formes RuO_3 et RuO_4 n'étant pas stables dans les conditions d'écriture utilisées (*219*). Une solution de Ru(COD)(COT) / acétate de cellulose est alors préparée. Pour cela, 125 mg de Ru(COD)(COT) sont dissous dans 1 mL de THF et ajoutés à une solution de 3 mL de THF contenant 67,4 mg d'acétate de cellulose. Le rapport Ru(0)/polymère est ainsi de 60% massique. Un collecteur de Ti (50 nm) / Au (200 nm) est évaporé sur le substrat de Kapton™ pour assurer la bonne conduction des électrons lors des caractérisations électrochimiques. Puis, le mélange Ru(COD)(COT) / acétate de cellulose est déposé par tournette (500 $tr.min^{-1}$, 30 s), conduisant ainsi à un film homogène de couleur jaune (1,50 ± 0,25 µm) adhérent sur le substrat souple. L'échantillon de Kapton™/Ti/Au/ Ru(COD)(COT) / acétate de cellulose est ensuite irradié par le laser. Les meilleurs résultats, en terme d'accroche du matériau, sont obtenus pour une puissance de 116 mW à une vitesse de déplacement du laser de 2 $mm.s^{-1}$ – le ratio puissance / vélocité est suffisamment élevé pour engendrer la formation de RuO_2 mais pas assez pour entraîner la sublimation du Ru. Enfin, les zones de Ru(COD)(COT) / acétate de cellulose qui ne sont pas exposées au laser sont facilement retirées par lavage à l'acétone et éthanol. Ce procédé de fabrication simple par décomposition par laser d'un précurseur organométallique de Ru (0) moléculaire est résumé Figure VI-1. La Figure VI-2 est une observation au microscope optique d'une électrode flexible de RuO_2 ainsi préparée. Le matériau déposé par décomposition laser est adhérent au substrat (test d'adhérence réalisé par ablation au scotch pour micro-électronique), et le dépôt est homogène sur la totalité des 0,25 cm² déposés.

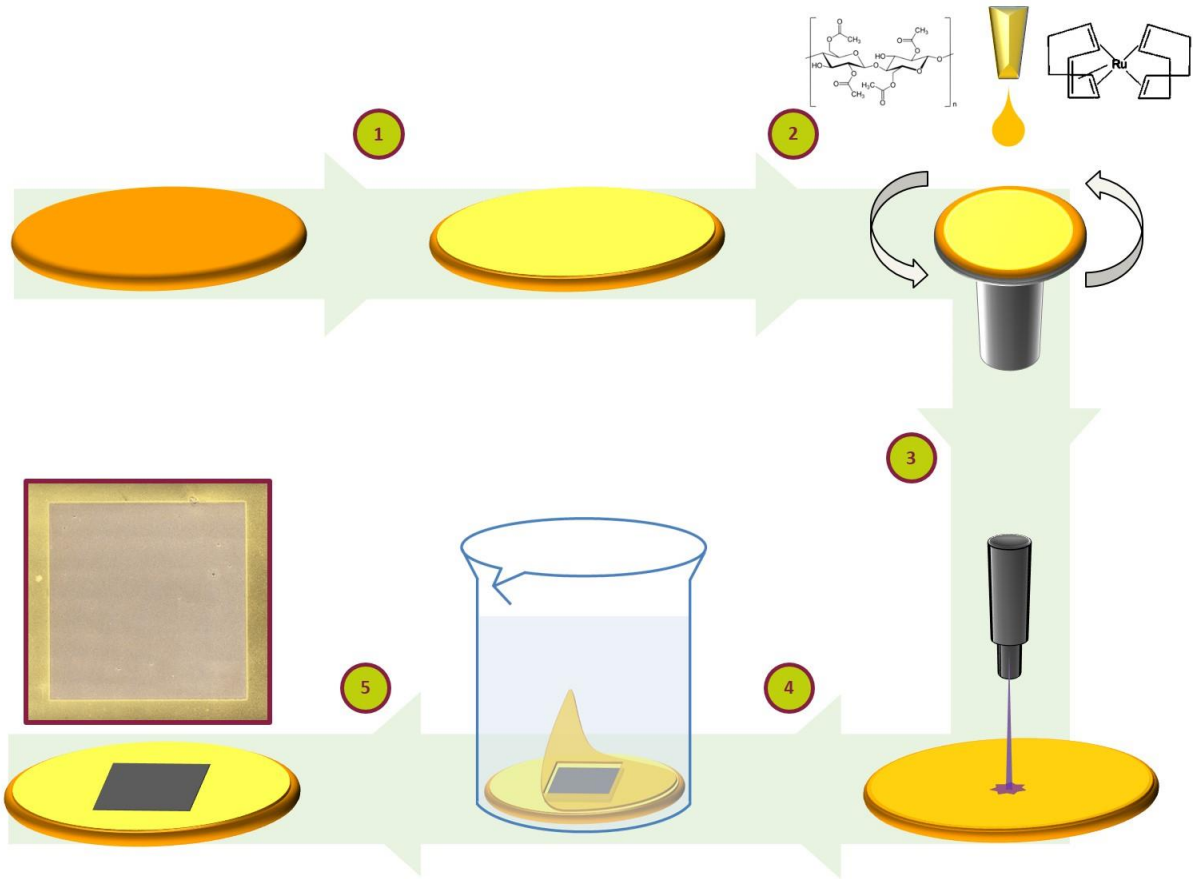

Figure VI-1. Décomposition laser de Ru(COD)(COT) sur substrat polyimide. Une feuille de Kapton™ est recouverte d'un collecteur de Ti/Au par évaporation (1) et le mélange Ru(COD)(COT) / acétate de cellulose est déposé par tournette (2). L'écriture selon un motif carré est alors réalisée (3). L'électrode de Kapton™/Ti/Au/Ru(COD)(COT) décomposé est ensuite lavée à l'acétone et l'éthanol (4) pour révéler le matériau déposé (5).

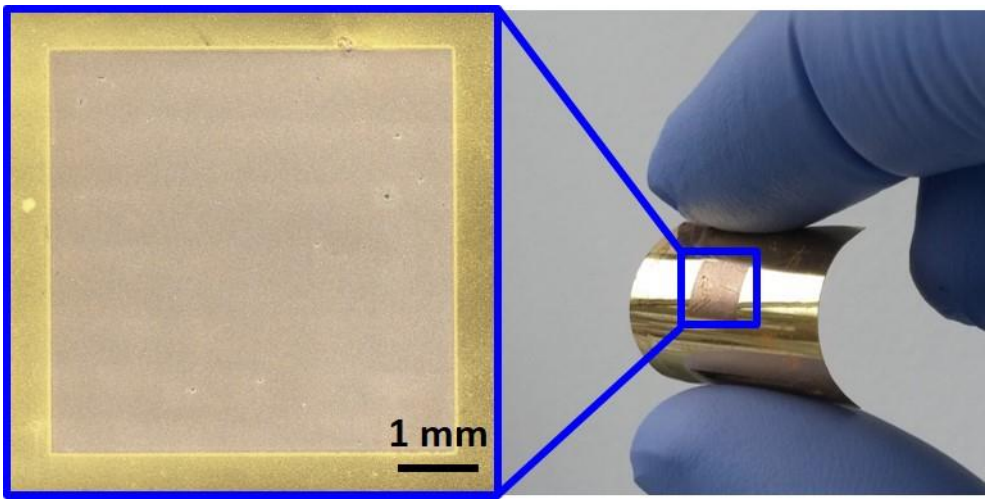

Figure VI-2. Electrode flexible de Kapton™/Ti/Au/RuO_2 préparée par décomposition de précurseur Ru(COD)(COT).

II.3. Nature du dépôt obtenu par décomposition laser de Ru(COD)(COT)

La nature du matériau ainsi déposé a été vérifiée par DRX et spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). L'acquisition de la figure de diffraction a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D4 ENDEAVOR (Brucker, Germany) en utilisant la raie Kα du cuivre (λ = 0.154 nm) de 2θ = 20° à 2θ = 80°. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure VI-3. On observe la présence de pics intenses associés aux phases cristallines cubique face centrée des couches d'Au et Ti (fiches 03-065-2870 et 01-088-2321, respectivement). Le pic intense relatif aux plans de diffraction (111) de l'Au et du Ti (enregistré à 2θ = 38,4°) a été occulté pour laisser apparaître les autres pics obtenus. D'autre part, le large pic présent aux faibles angles (~23°) correspond au substrat polyimide. Cependant, le signal du RuO_2 est peu visible sur ce diffractogramme (indiqué en triangles pleins, JCPDS 00-043-1027), ce qui suggère que la taille des cristallites de RuO_2 est très faible et/ou que la quantité de matière déposée est faible par rapport à celle du substrat Kapton^{TM}/Ti/Au.

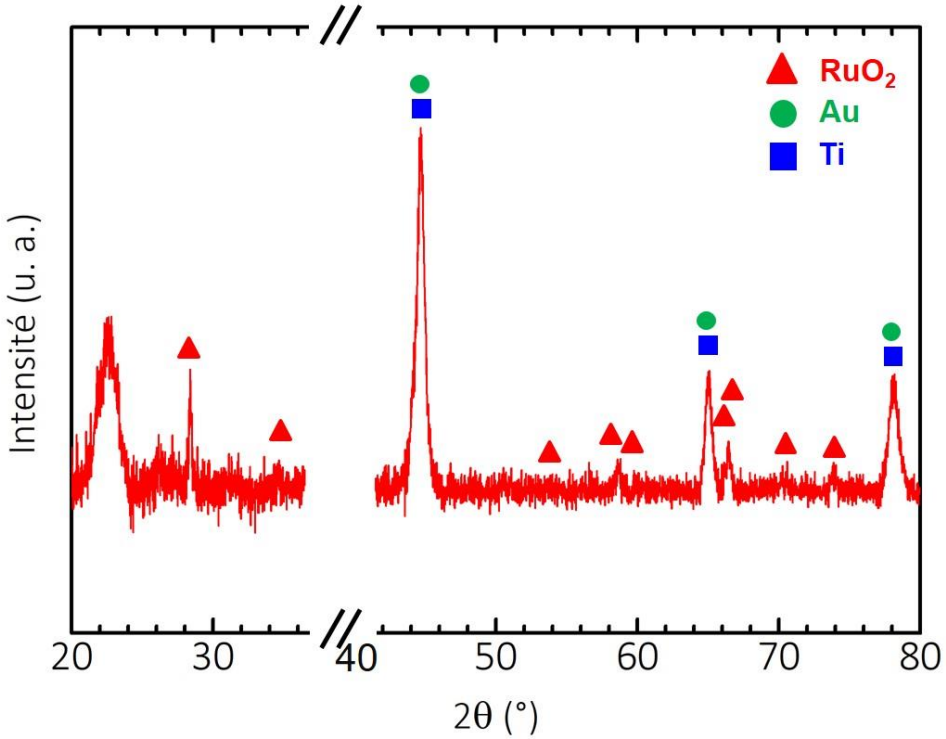

Figure VI-3. Diffractogramme obtenu pour un dépôt réalisé par écriture laser de Ru(COD)(COT) sur Kapton^{TM}/Ti/Au.

Pour lever le doute sur la présence ou non de RuO_2 dans le dépôt, des analyses XPS ont été menées avec un appareil Kalpha XPS Thermoscientifique (Thermo fisher scientific, USA), utilisant une source monochromatique AlKα (1486,6 eV). La pression dans la chambre

d'analyse est proche de 10^{-9} mbar. Tous les spectres ont été enregistrés pour un angle d'incidence de 90° et une énergie de 30 eV avec un pas de 0,1 eV pour les scans haute résolution. Une compensation de charge n'est pas nécessaire puisque le RuO_2 se comporte comme un conducteur métallique. Le diamètre de la zone d'analyse est d'environ 400 µm. Les pics relatifs aux photoélectrons émis ont été traités au préalable en soustrayant une ligne de base de type Shirley, et une combinaison de Gaussienne et Lorentzienne a été appliquée pour les modéliser. Toutes les énergies de liaisons sont rapportées par rapport à une énergie de liaison de 284,5 eV pour le niveau C (1s).

D'importantes informations peuvent passer inaperçues si on considère uniquement le spectre Ru (3p) (*220*). De ce fait, les énergies de liaisons des photoélectrons de cœur Ru (3d) ont d'abord été étudiées. Une déconvolution des pics est nécessaire puisque le signal des photoélectrons C (1s) se superpose à celui des Ru (3d) (*221*). La Figure VI-4A présente le signal Ru (3d) enregistré pour l'électrode flexible préparée comme décrit précédemment sur Kapton^{TM}/Ti/Au. Le signal est décomposé en deux doublets $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$, avec une séparation de pic de 4,2 eV. L'énergie de liaison Ru $3d_{5/2}$ est de 280,9 eV, témoignant d'un état d'oxydation du Ru (+IV) comme rapporté dans la littérature (*221*). Cependant, on peut également observer un second doublet Ru $3d_{5/2}$ à des valeurs d'énergie de liaison plus faibles (279,7 eV). De façon surprenante, compte tenu des conditions de décomposition à l'air ambiant, ceci indique que l'électrode contient également du ruthénium métallique Ru (0) (*219*). L'existence de ruthénium métallique a aussi été rapportée pour des électrodes flexibles de RuO_2 préparées par électrodéposition sur tissu de carbone activé (*222*). Ce n'était par contre pas le cas pour des électrodes de LSG/RuO_2 préparées par écriture laser de GO/$RuCl_3$ (*117*). D'autre part, pour atteindre un ajustement satisfaisant du spectre Ru (3d), des pics satellites relatifs aux composantes Ru $3d_{5/2}$ du Ru (0) et Ru (+IV) ont été incorporés, avec les doublets Ru $3d_{3/2}$ correspondants situés à des valeurs d'énergie de liaison de 281,7 et 282,3 eV d'après la littérature (*219*). Enfin, les composantes relatives au carbone de pollution naturellement présent à la surface de l'électrode ont été identifiées à des énergies de liaisons de 284,5 eV ; 286,4 eV ; 287,8 eV et 288,6 eV, et attribuées à des liaisons C-C/C-H, C-O, C=O et O-C=O, respectivement. Conformément à l'interprétation du signal Ru (3d), la décomposition laser de Ru(COD)(COT) engendre un mélange intime de ruthénium métallique et de ruthénium oxydé. Ainsi, on pourrait penser que le faisceau laser n'oxyde que l'extrême surface de l'échantillon qui protège le Ru (0) sous-jacent. Néanmoins, du Ru (+IV) est encore observé après érosion de l'électrode au plasma argon (Ar^+ accélérés à 2 kV) pendant 30s (Figure VI-4B), malgré le fait qu'une telle procédure d'abrasion induise une réduction en Ru (0) (*219*). D'autre part, les

composantes relatives au carbone de surface ne sont plus visibles après érosion, ce qui confirme que le précurseur organométallique et l'acétate de cellulose sont entièrement décomposés pendant l'étape d'écriture.

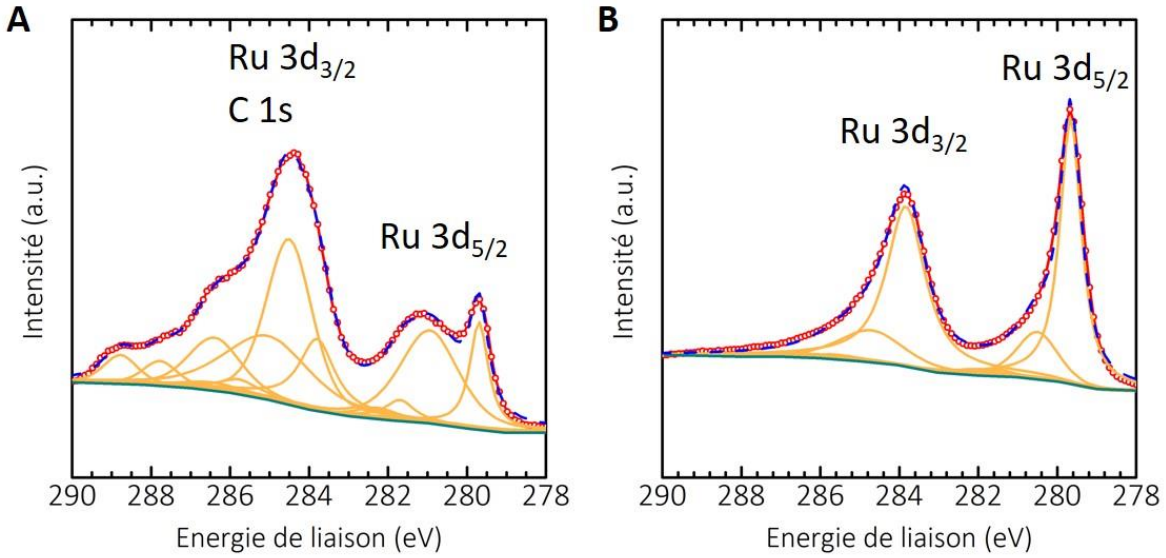

Figure VI-4. Spectres XPS haute résolution des niveaux Ru (3d) (A) avant et (B) après érosion au plasma argon pendant 30 s de la surface de l'électrode de Kapton™/Ti/Au/Ru(COD)(COT) décomposé.

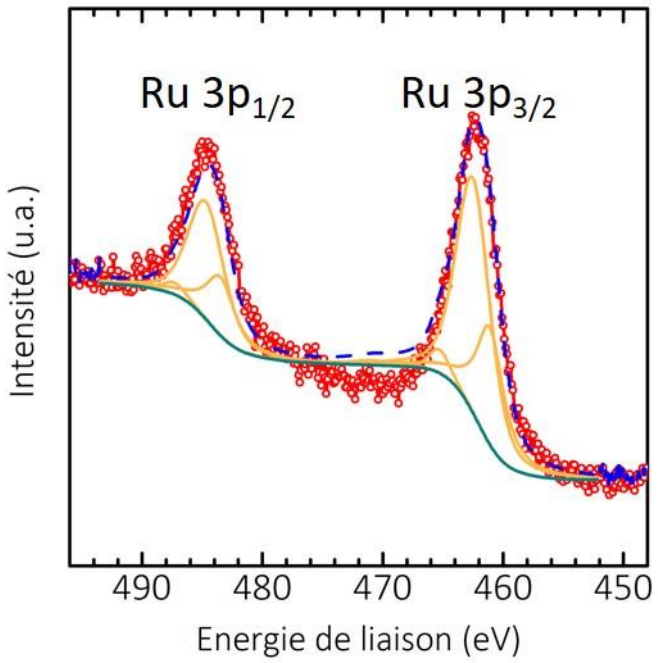

Figure VI-5. Spectres XPS haute résolution du niveau Ru (3p).

Le spectre Ru (3p) présenté en Figure VI-5 est alors déconvolué d'après les observations précédentes, avec deux composantes Ru $3p_{3/2}$ identifiées à 461,1 et 462,5 eV, toutes deux présentant un écart spin-orbite de 22,2 eV (*221*). Le ratio atomique entre ruthénium métallique Ru (0) et Ru (+IV) calculé à partir des spectres Ru (3d) et Ru (3p) est de 1 : 2 dans les deux cas. Enfin, la déconvolution du signal des photoélectrons de cœur O (1s) apporte des informations supplémentaires sur l'environnement chimique du RuO_2 (Figure VI-6A). En effet, trois pics peuvent être utilisés pour modéliser le signal obtenu (EL = 529,6 eV ; 530,8 eV ; 532,5 eV) (*221*). La faible contribution située à 529,6 eV est attribuée aux anions O^{2-}, tandis que le pic plus intense introduit à 530,8 eV correspond à une forme oxyhydroxyde du ruthénium. Le pic de forte intensité situé à 532,5 eV est quant à lui attribué aux molécules d'H_2O adsorbées à la surface de l'échantillon, et/ou témoignant d'une hydratation du RuO_2 obtenu durant la décomposition laser à l'air ambiant, même si ces composantes sont toujours visibles après érosion au plasma Ar^+ (Figure VI-6B). Les composantes relatives aux liaisons carbone-oxygène C-O et C=O émanant de la pollution de surface de l'échantillon ont été ajoutées conformément aux observations précédentes pour compléter la modélisation du spectre O (1s).

En conclusion, la décomposition laser d'un mélange Ru(COD)(COT) / acétate de cellulose engendre simultanément la décomposition du précurseur organométallique en Ru (0) et une oxydation partielle en RuO_2 partiellement hydraté – que l'on notera par la suite Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2)

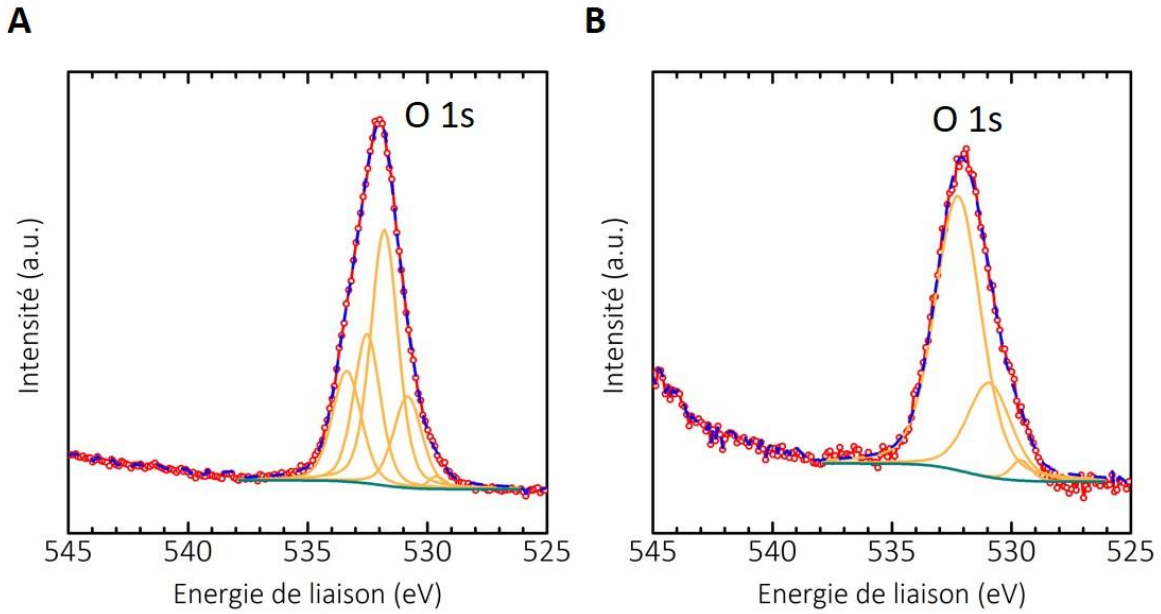

Figure VI-6. Spectre XPS haute résolution du niveau O (1s) (A) avant et (B) après érosion au plasma argon pendant 30 s de la surface de l'électrode de Kapton^{TM}/Ti/Au/Ru(COD)(COT) décomposé.

Afin de sonder la morphologie du matériau déposé, des observations ont été effectuées au microscope électronique à balayage. La Figure VI-7A est une vue inclinée d'une électrode de Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2 sur laquelle l'interface entre le RuO_2 déposé (gauche) et le substrat flexible (droite) est visible. On observe que le dépôt de RuO_2 s'organise en ilots d'environ 5 µm de diamètre (Figure VI-7B). La présence de ruthénium est confirmée une nouvelle fois par EDX (Figure VI-7C). Un zoom sur ces îlots permet d'observer une morphologie en flocons de RuO_2. Une telle organisation a déjà été rapportée pour les électrodes flexibles de LSG/RuO_2 préparées par gravure laser d'un mélange de GO et $RuCl_3$ sur PET (*117*), et est susceptible de favoriser l'augmentation de la surface électrochimiquement active et donc le stockage pseudocapacitif de charges.

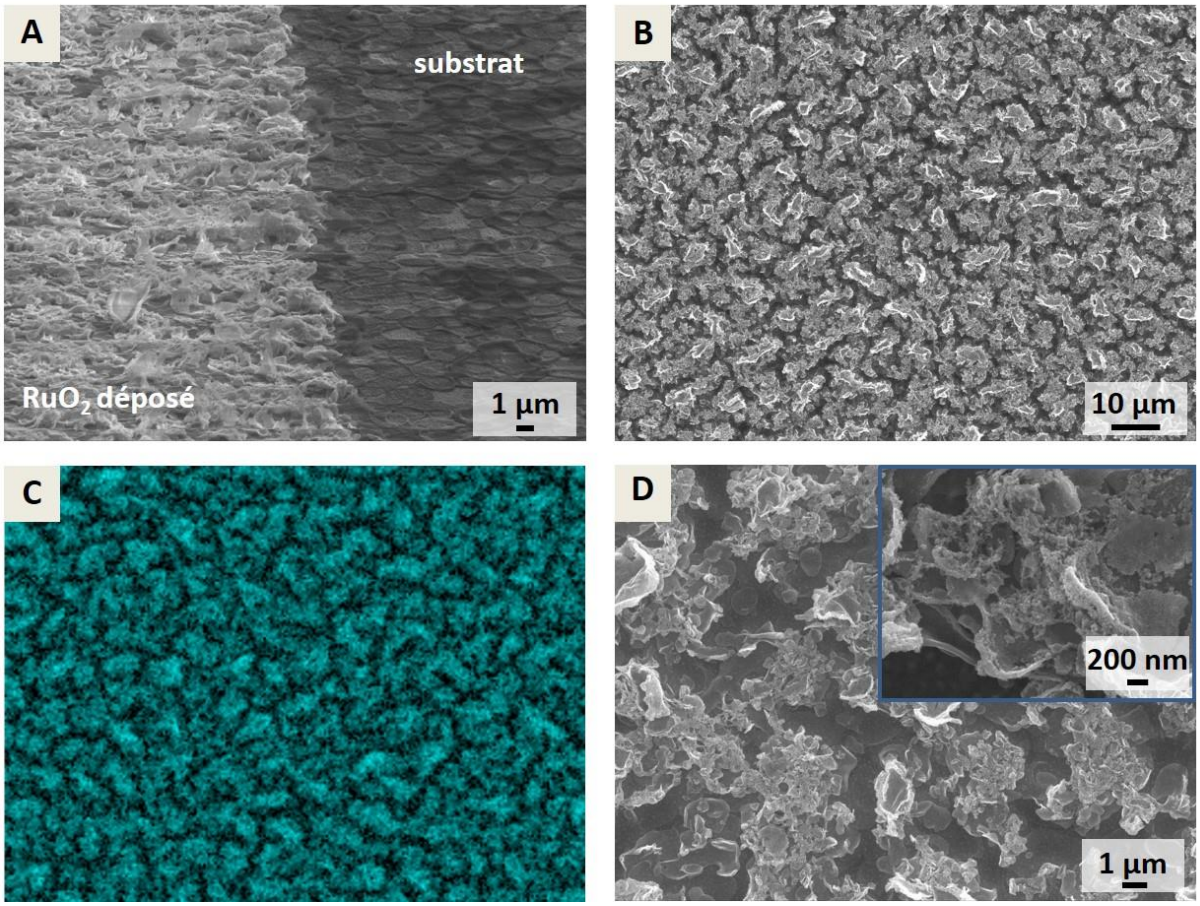

Figure VI-7. Clichés MEB de la surface d'une électrode de Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2 (A) inclinée et (B) vue du dessus. (C) Identification de la présence de ruthénium par analyse EDX (couleur bleue). (D) Observation de la morphologie en flocons constituant les îlots de RuO_2.

II.4. Caractérisations électrochimiques des électrodes flexibles de RuO_2

Le comportement électrochimique de l'électrode de RuO_2 flexible est alors étudié en milieu acide sulfurique (1M H_2SO_4 dans l'eau). Dans le but de s'affranchir dans un premier

temps de l'aspect flexible de l'électrode – pouvant induire des résistances de contact plus élevées, des déformations plastiques du Kapton™ par échauffement local lors du passage du laser, etc –, et de récolter avant tout la signature électrochimique du RuO_2, le procédé de fabrication a au préalable été transposé sur une galette de silicium. Ainsi, les étapes d'évaporation de Ti/Au, dépôt du mélange Ru(COD)(COT) / acétate de cellulose et écriture laser ont été réalisées sur silicium. Une observation au microscope d'une électrode de Si/Ti/Au/RuO_2 préparée par décomposition laser de Ru(COD)(COT) est présentée en Figure VI-8 (gauche). Les lignes de RuO_2 obtenues après passage du faisceau laser sont continues (droite).

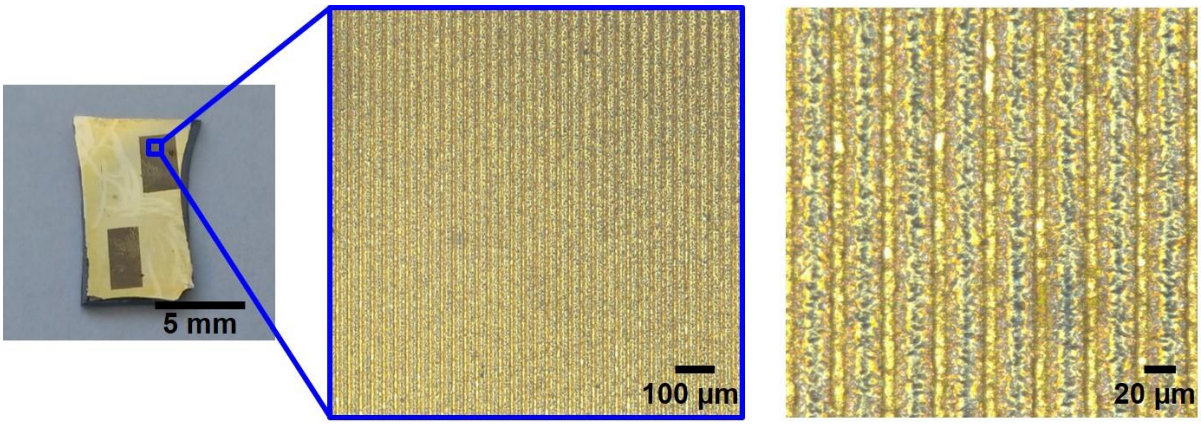

Figure VI-8. Décomposition laser de Ru(COD)(COT) sur substrat Si/Ti/Au (gauche). Le matériau décomposé adhère au substrat après passage du faisceau laser (droite).

L'électrode de Si/Ti/Au/RuO_2 est alors utilisée comme électrode de travail dans une cellule à trois électrodes, avec une feuille de platine (0,64 cm²) et une électrode de Hg/Hg_2SO_4 comme contre électrode et référence, respectivement. Le voltammogramme obtenu est présenté Figure VI-9A. Le courant est normalisé par rapport à la surface de RuO_2. La signature électrochimique obtenue est caractéristique du RuO_2 (*40*), et l'électrode de Si/Ti/Au/RuO_2 délivre 24,5 $mF.cm^{-2}$, une quantité de charges négligeable étant attribuée à la double couche électrochimique formée sur le collecteur d'Au (représentée en pointillés). Cette valeur de capacité est faible comparée aux 3250 $mF.cm^{-2}$ rapportés récemment sur puce de silicium pour du RuO_2 hydraté déposé par électrodéposition sur des structures poreuses 3D de collecteur d'Au (*82*). Néanmoins, des capacités similaires ont été rapportées pour une configuration planaire (*62,217*).

Après avoir enregistré la signature du matériau déposé sur silicium, l'électrode souple a à son tour été caractérisée. Un comportement pseudocapacitif est également observé pour une

électrode flexible de Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2 à 100 mV.s^{-1} sur une fenêtre de potentiel de 1,1 V (Figure VI-9B). Cependant, la capacité calculée à partir du voltammogramme enregistré s'élève à seulement 6,5 mF.cm^{-2}, dont 30% provenant du substrat de Kapton^{TM}/Ti/Au (en pointillés). Ces divergences en termes de performances électrochimiques témoignent de comportements différents du matériau sous irradiation. En effet, la conductivité thermique du Kapton^{TM} étant de 0,12 W.m^{-1}K^{-1} (*215*) – soit 1000 fois plus faible que celle du silicium –, on comprend que l'énergie photo-thermique apportée au substrat se dissipe plus rapidement dans le cas d'une électrode rigide obtenue par décomposition laser de Ru(COD)(COT) sur silicium, que pour une électrode flexible de précurseur décomposé sur polyimide.

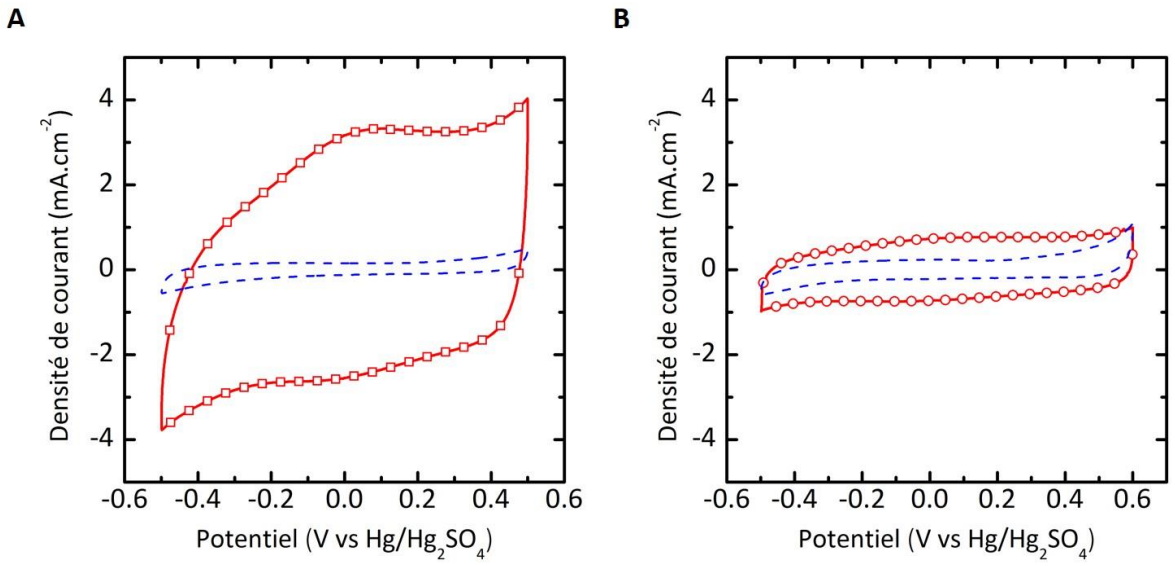

Figure VI-9. Voltammogrammes enregistrés à 100 mV.s^{-1} en milieu 1M H_2SO_4 pour des électrodes de Ru(COD)(COT) décomposé sur substrat (A) Si/Ti/Au et (B) Kapton^{TM}/Ti/Au.

Pour pouvoir conclure sur le comportement pseudocapacitif de l'électrode flexible de RuO_2, l'épaisseur de matériau actif a été estimée par profilométrie à l'aide d'un profilomètre optique 3D S-Neox (SENSOFAR, Espagne). La mesure est effectuée en mode confocal compte tenu de la faible épaisseur du dépôt. La courbure de l'échantillon est corrigée par l'outil « form removal » du logiciel en appliquant un polynôme de degré 3. Comme en témoigne le profil 2D présenté Figure VI-10, il est difficile de donner une valeur d'épaisseur de la couche de RuO_2. Néanmoins, il est possible de voir qu'elle se situe dans une gamme de l'ordre de la centaine de nm.

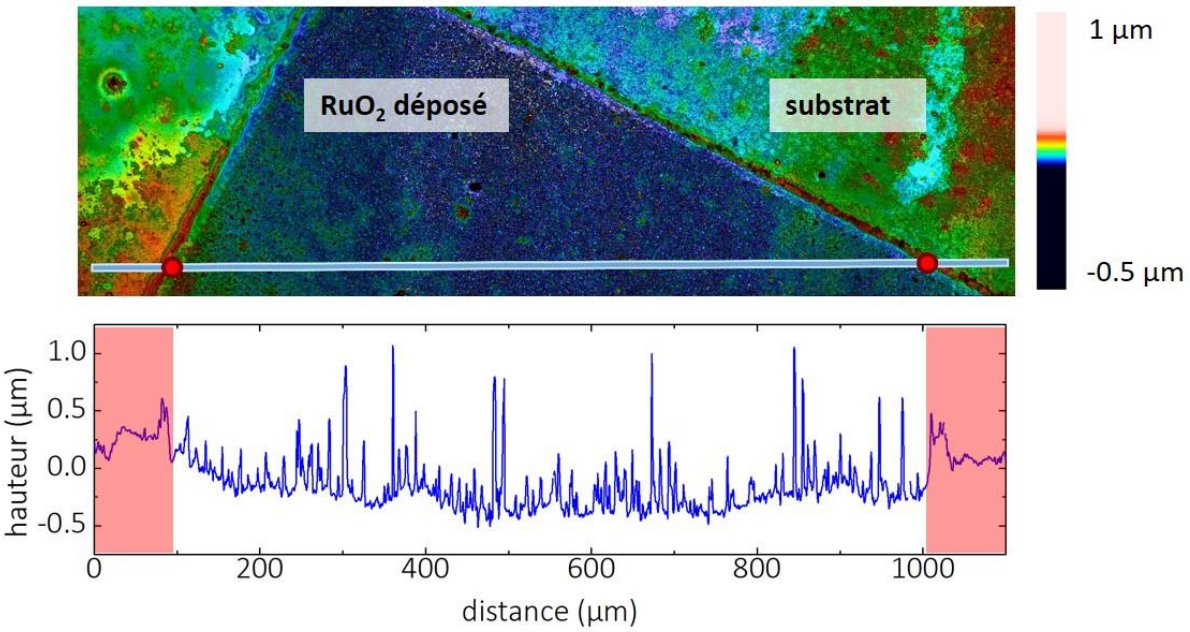

Figure VI-10. Observation de l'interface entre le substrat flexible nu et le dépôt de RuO_2 en mode confocal (haut) et profil 2D correspondant (bas).

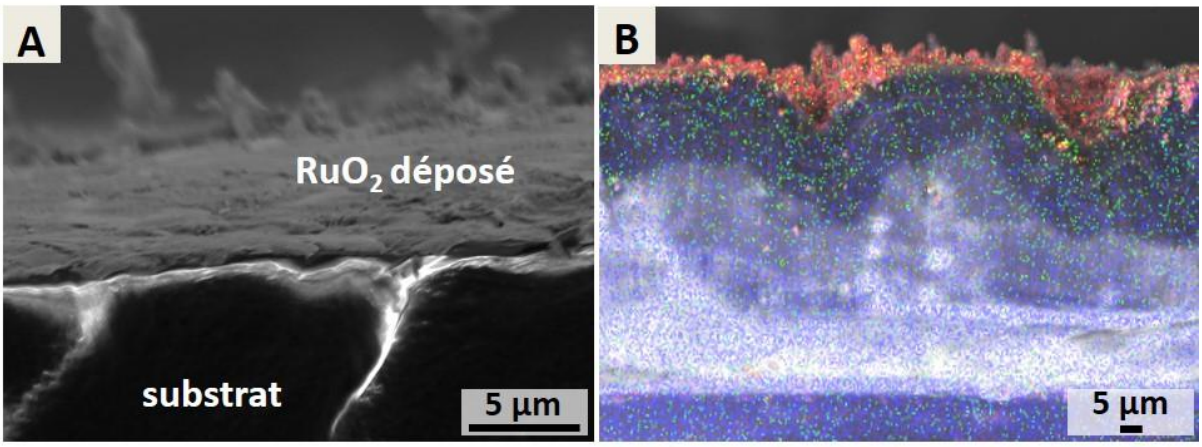

Figure VI-11. (A) Vue en coupe transversale d'une électrode de Kapton™/Ti/Au/RuO_2. (B) Mise en évidence de la présence d'une fine couche de ruthénium (rouge) déposée sur le substrat (Au en vert, O en bleu).

Pour confirmer l'épaisseur de matériau actif déposé, des mesures ont également été effectuées sur une vue en tranche d'une électrode de Kapton™/Ti/Au/RuO_2 observée par MEB. Sur le cliché présenté Figure VI-11A, on observe une fine couche de matière déposée sur le substrat. La présence de fissures confirme la structure en îlots proposée précédemment. La nature de cette couche est une nouvelle fois mise en évidence par analyse EDX (Figure VI-11B, Ru en

rouge). On remarque la présence de ruthénium sur toute la surface du substrat, y compris dans les creux du polymère, comme le suggérait le profil 2D présenté précédemment. Ainsi, une épaisseur de 210 ± 50 nm est obtenue à partir de trois mesures différentes (Figure VI-12). Cette valeur semble cohérente avec l'estimation faite par profilométrie.

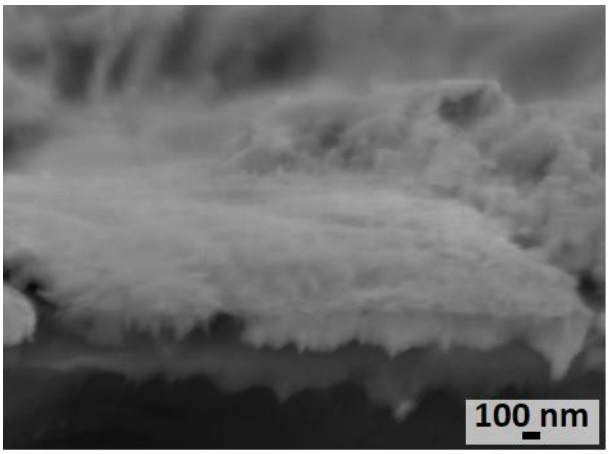

Figure VI-12. Observation MEB de la coupe transversale d'une électrode de RuO_2 obtenue par décomposition laser de Ru(COD)(COT).

La capacité fournie par les électrodes flexibles de RuO_2 ainsi préparées, rapportée au volume de matériau actif, s'élève alors à 195 ± 46 $F.cm^{-3}$ – en prenant en compte une couche continue d'épaisseur estimée par MEB. Bien que cette valeur soit 5 fois inférieure à la capacité volumique rapportée pour une électrode hybride de CNT/RuO_2 intégrée sur silicium par électrodéposition (*78*), ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus pour des électrodes souples de LSG/RuO_2 (158 $F.cm^{-3}$ en 1M H_2SO_4) (*117*).

II.5. Augmentation des valeurs de capacités surfaciques des électrodes flexibles de Kapton™/Ti/Au/RuO_2

Puisque les faibles capacités surfaciques enregistrées semblent essentiellement dues à une faible teneur en RuO_2 de l'électrode flexible, cinq dépôts successifs par tournette/écriture laser ont été réalisés sur un même échantillon, ainsi nommé 5-Kapton™/Ti/Au/RuO_2. Un recuit à 250°C est réalisé pendant 20 min entre chaque boucle pour favoriser l'adhérence de la nouvelle couche. Le voltammogramme enregistré pour cette électrode à 100 $mV.s^{-1}$ en milieu 1M H_2SO_4 est présenté en Figure VI-13A. Une fois encore, la signature électrochimique obtenue est celle du RuO_2. Par ailleurs, les valeurs de courant enregistrées sont supérieures à celle rapportées pour un échantillon monocouche, et la capacité délivrée atteint 16 $mF.cm^{-2}$.

Cette valeur reste modérée par rapport aux 171 mF.cm^{-2} délivrés par les électrodes hybrides de LSG/RuO_2 (*117*), ces dernières faisant 10,6 µm d'épaisseur avec une structure en rouleaux de LSG, favorisant ainsi la conductivité électronique ainsi que le transport des protons dans l'électrode. De plus, la morphologie du RuO_2, et en particulier son taux d'hydratation, sont des facteurs clés pour optimiser les performances de telles électrodes (*223*). Outre les valeurs de capacités obtenues, le comportement pseudocapacitif d'électrodes flexibles de RuO_2 préparées par décomposition laser d'un précurseur moléculaire de ruthénium a été démontré.

La quantité de RuO_2 déposée a été évaluée par spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). L'électrode est dissoute dans un mélange de HNO_3 + 3HCl dilué pour effectuer le dosage du ruthénium, permettant de remonter à la quantité de RuO_2 déposée sur l'électrode. Celle-ci s'élève à 25 µg.cm^{-2}, et l'électrode de 5-Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2 ainsi préparée délivre donc près de 640 F.g^{-1}, valeur proche des 620 F.g^{-1} rapportés pour des électrodes de RuO_2 préparées par dépôt électrophorétique d'acide ruthénique sur substrat ITO (*224*).

Les performances de l'électrode de 5-Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2 ont été évaluées en relevant les valeurs de capacité obtenues à différentes vitesses de balayage (Figure VI-13B). Pour une forte vitesse de balayage de 10 V.s^{-1}, la capacité obtenue est de 11 mF.cm^{-2}, soit 60 % de la capacité relevée à 10 mV.s^{-1}. Ainsi, la faible épaisseur des électrodes préparées, couplée à l'absence de tout liant polymère, assure un bon comportement en puissance.

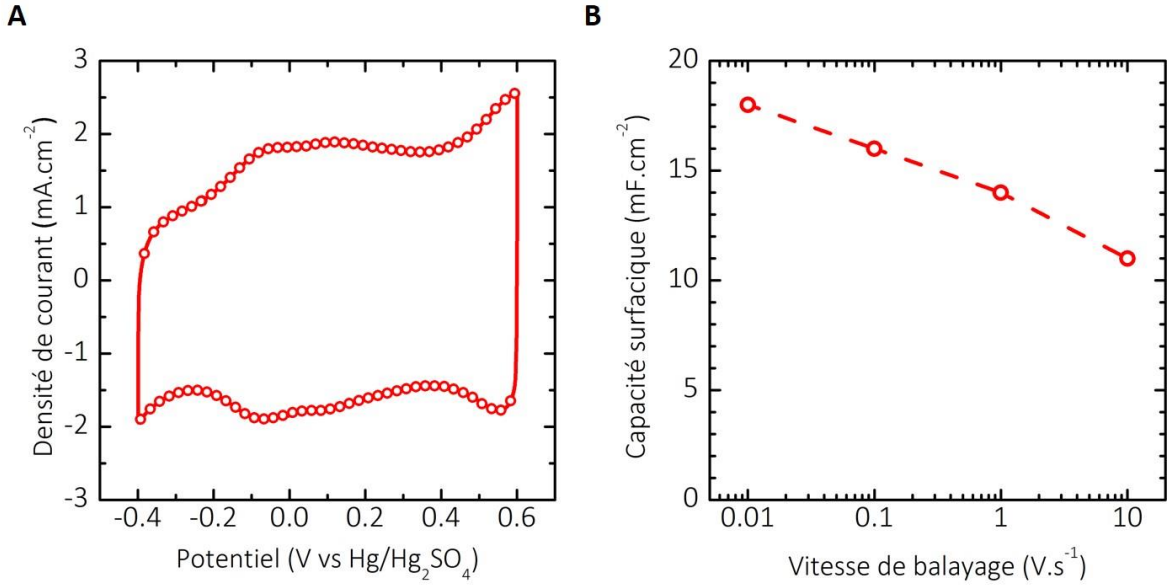

Figure VI-13. (A) Voltammogramme et (B) valeurs de capacités délivrées à différentes vitesses de balayage pour une électrode de 5-KaptonTM/Ti/Au/RuO_2.

Même si ces résultats sont intéressants pour la préparation de films minces de RuO_2 performants, une autre stratégie a été proposée afin d'augmenter la masse de matériau actif déposé. Pour ce faire, le précurseur de Ru(COD)(COT) utilisé a été remplacé par une poudre d'oxyde de ruthénium commerciale.

III. Dépôt par écriture laser direct d'oxyde de ruthénium commercial sur substrat flexible

III.1. Préparation d'électrodes de Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2

Dans cette partie, le ruthénium a été déposé directement dans sa forme oxydée Ru (+IV) sur le polymère. Pour ce faire, du $RuO_2.xH_2O$ commercial (Sigma Aldrich) a été utilisé. La taille des particules de RuO_2 est estimée à 0,2 µm par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Le RuO_2 commercial est hydraté, $RuO_2.1,8H_2O$.

Le procédé de fabrication des électrodes flexibles à partir de $RuO_2.1,8H_2O$ est le même que celui décrit précédemment pour le précurseur de ruthénium moléculaire : 15 mg de $RuO_2.1,8H_2O$ sont dispersés sous ultrasons pendant 10 min dans 0,5 mL du mélange acétate de cellulose / THF (ratio Ru (0) / acétate de cellulose conservé à 60% massique) puis déposés par tournette sur Kapton^{TM}/Ti/Au (500 rpm, 30s). L'écriture laser du film est ensuite effectuée, et les parties qui ne sont pas exposées au laser sont retirées lors d'un lavage à l'acétone et éthanol. La Figure VI-14 est une observation au microscope optique d'une électrode préparée à partir de $RuO_2.1,8H_2O$. Il s'avère que le dépôt est très inhomogène et peu dense, témoignant de la mauvaise accroche du matériau sur le support flexible.

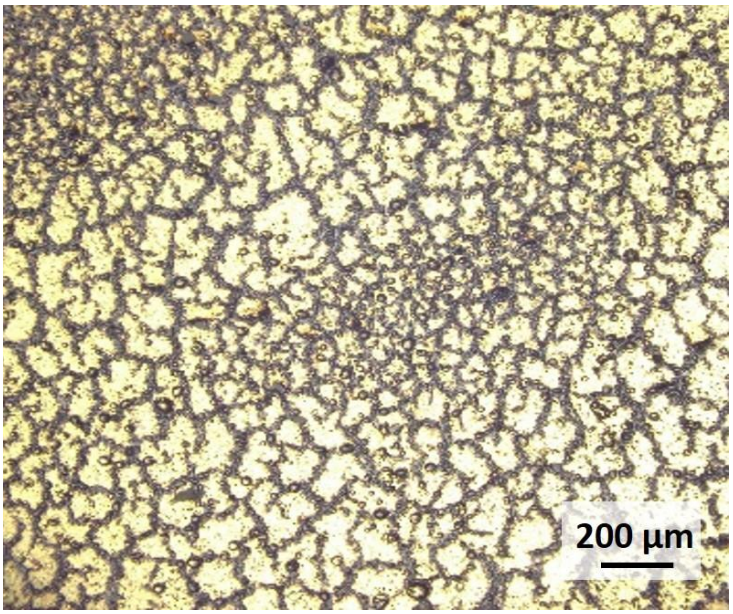

Figure VI-14. Couche obtenue après ELD d'une électrode de Kapton™/Ti/Au/RuO_2.1,8H_2O.

L'écart de conductivité thermique entre le collecteur de Ti/Au et l'oxyde, plus important que dans le cas du précurseur de Ru(0), peut expliquer cette mauvaise adhérence du dépôt.

Afin d'améliorer l'adhérence sur le substrat – *a priori* origine principale de la faible homogénéité du dépôt –, un sel d'or a été utilisé en tant que couche intermédiaire entre le Kapton™ et le RuO_2. En effet, l'intérêt de l'utilisation d'un sel d'or a récemment été démontré pour la fabrication de micro-supercondensateurs de rGO/Au (*116*). Le dépôt à la tournette est alors divisé en deux étapes : dans un premier temps, 27 mg de $HAuCl_4.3H_2O$ (Sigma Aldrich) sont dispersés dans 0,5 mL de mélange acétate de cellulose / THF, puis déposés par tournette (2,4 ± 0,6 µm mesurés au profilomètre).

Ensuite, 15 mg de $RuO_2.xH_2O$ sont dispersés sous ultrasons dans 0,5 mL de THF, et sont à leur tour déposés par tournette et dépôt de goutte. L'épaisseur de film déposée a été estimée à 55 ± 5 µm au microscope 3D (le contraste entre le $RuO_2.xH_2O$ et le substrat réfléchissant ne permettant pas d'obtenir un nombre de points de mesure suffisant au profilomètre). A ce stade, une teneur en masse de RuO_2 de 2,05 $mg.cm^{-2}$ a été déterminée par dosage ICP du ruthénium.

L'écriture laser du film est alors effectuée à une puissance de 182 mW et une vitesse d'écriture de 1 $mm.s^{-1}$. Une observation au microscope optique du dépôt ainsi préparé est présentée Figure VI-15. Le dépôt est adhérent et dense comparé à celui obtenu précédemment sur Kapton/Ti/Au sans couche d'accroche. Cela confirme que l'introduction du sel d'or dans la formulation de l'électrode permet donc une meilleure adhérence du matériau électroactif, et donc des électrodes plus homogènes.

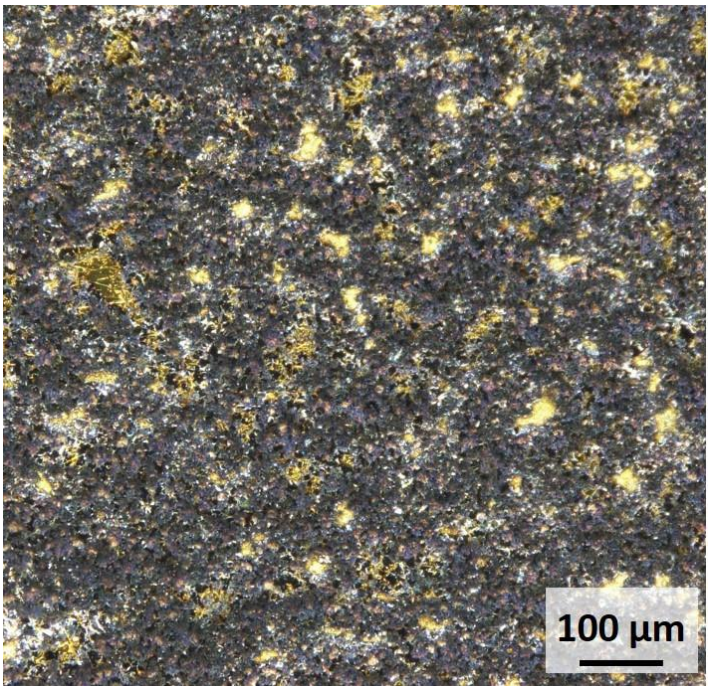

Figure VI-15. Observation au microscope optique d'un film d'acétate de cellulose / $HAuCl_4.3H_2O$ / $RuO_2.xH_2O$ décomposé au laser sur Kapton™/Ti/Au.

La nature de l'électrode a été vérifiée par DRX (Figure VI-16). Après s'être affranchi des pics intenses relatifs au collecteur de courant de Ti/Au situés à 38,5°, on observe les pics de diffraction du RuO_2 (structure quadratique P/42mnm, JCPDS 00-021-1172). De plus, aucun pic relatif au $HAuCl_4.3H_2O$ n'est visible, témoignant de la réduction du sel en Au (0). Ceci a déjà été rapporté pour des dépôts de rGO/Au préparés par ELD d'un mélange GO/$HAuCl_4$ (*116*). Il a été proposé que le sel d'or se décompose par effet photothermique selon plusieurs réactions qui, si la température induite par l'irradiation excède 289°C, conduisent à la formation d'Au et de Cl_2 (*116*). Ici, le dépôt obtenu après ELD est donc un mélange Au/RuO_2. Par ailleurs, on notera la présence de ruthénium métallique (P63/mmc, JCPDS n° 03-065-1863), comme dans le cas de la décomposition laser de Ru(COD)(COT).

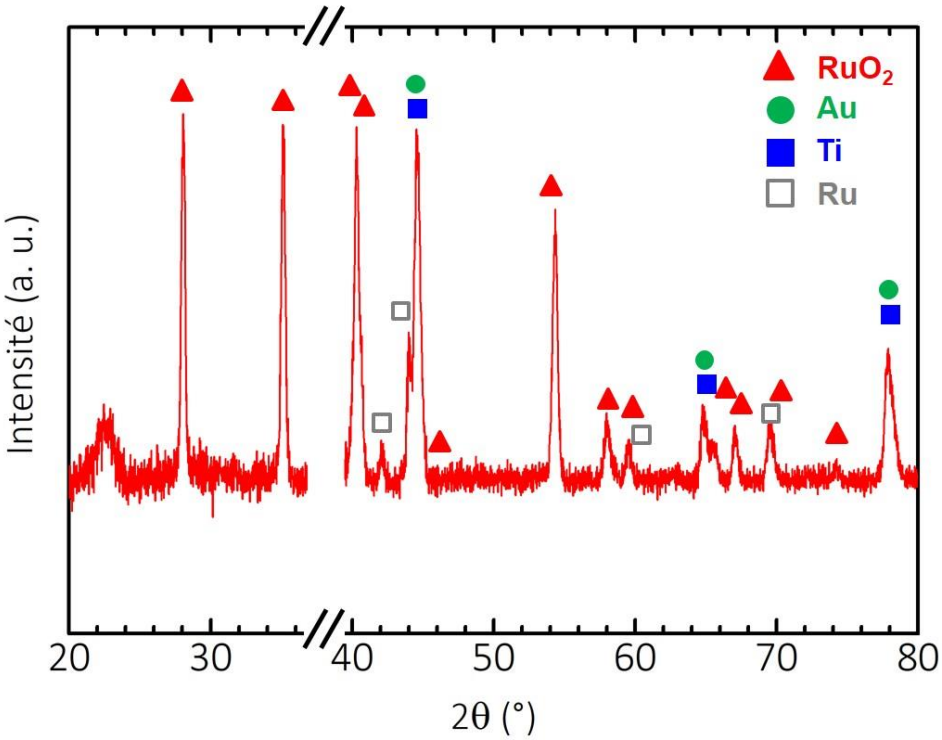

Figure VI-16. (A) Diffractogramme obtenu après dépôt par écriture laser de $HAuCl_4.3H_2O$ / $RuO_2.xH_2O$ sur Kapton™/Ti/Au. Les plans (111) du Ti/Au sont masqués pour révéler la présence de RuO_2 dans l'électrode.

La croissance du RuO_2 sur le substrat flexible a également été étudiée au microscope électronique à balayage. La Figure VI-17A présente une vue inclinée d'une électrode flexible de Au/RuO_2. Le dépôt s'organise sous forme de « forêt » (Figure VI-17B) avec une croissance d'arbres (Figure VI-17C) contenant du ruthénium (d'après les analyses EDX, Figure VI-17D). Une telle morphologie n'a à notre connaissance pas été rapportée pour des électrodes de RuO_2 – la présence de matériaux carbonés dans les électrodes à base de RuO_2 conduit le plus souvent à des structures en flocons (*78,117*). Une telle structure est favorable aux réactions faradiques de surfaces intervenant dans le processus de stockage de l'énergie du RuO_2.

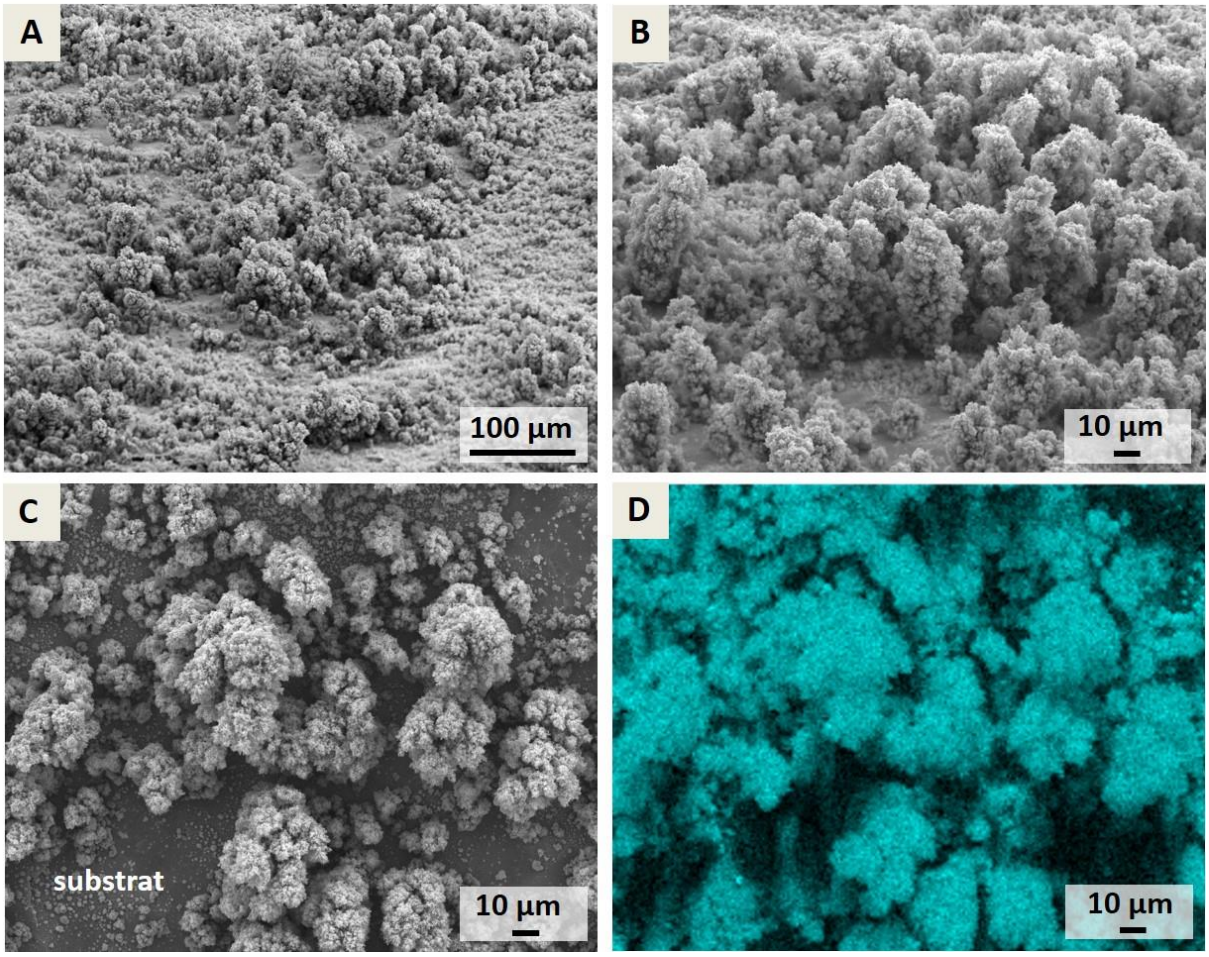

Figure VI-17. (A) Cliché MEB correspondant à une électrode de Kapton™/Ti/Au/RuO_2. (B) Le dépôt croît sur le substrat sous forme de forêt (C) constituées d'arbres (D) contenant du Ru.

Le comportement électrochimique des électrodes flexibles de Au/RuO_2 a ensuite été évalué en cellule à trois électrodes par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu 1M H_2SO_4. Le voltammogramme enregistré à 20 mV.s^{-1} est présenté Figure VI-18A (triangles solides). Le courant est normalisé à la surface du dépôt de Au/RuO_2. Le courant délivré par le substrat (représenté en pointillés) est négligeable, et la signature électrochimique du RuO_2 est clairement identifiable, avec cependant une limitation du courant anodique aux potentiels négatifs. Le comportement capacitif de l'électrode est confirmé par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le diagramme de Nyquist obtenu au potentiel de repos (E_{OCV} = + 0,185 V vs Hg/Hg_2SO_4) est présenté Figure VI-18B. On observe une nouvelle fois une droite verticale à basses fréquences, caractéristique d'un comportement capacitif de l'électrode. On note également l'absence de demi-cercle pour les hautes fréquences, témoignant des bonnes propriétés de conduction électronique du motif de Au/RuO_2. La résistance en série équivalente (R_S) s'élève à seulement 0,2 Ω.cm^{-2}. Cette valeur est par exemple inférieure à celle

rapportée pour des électrodes préparées par électrodéposition de RuO_2 sur nanofibres de graphite (*79*).

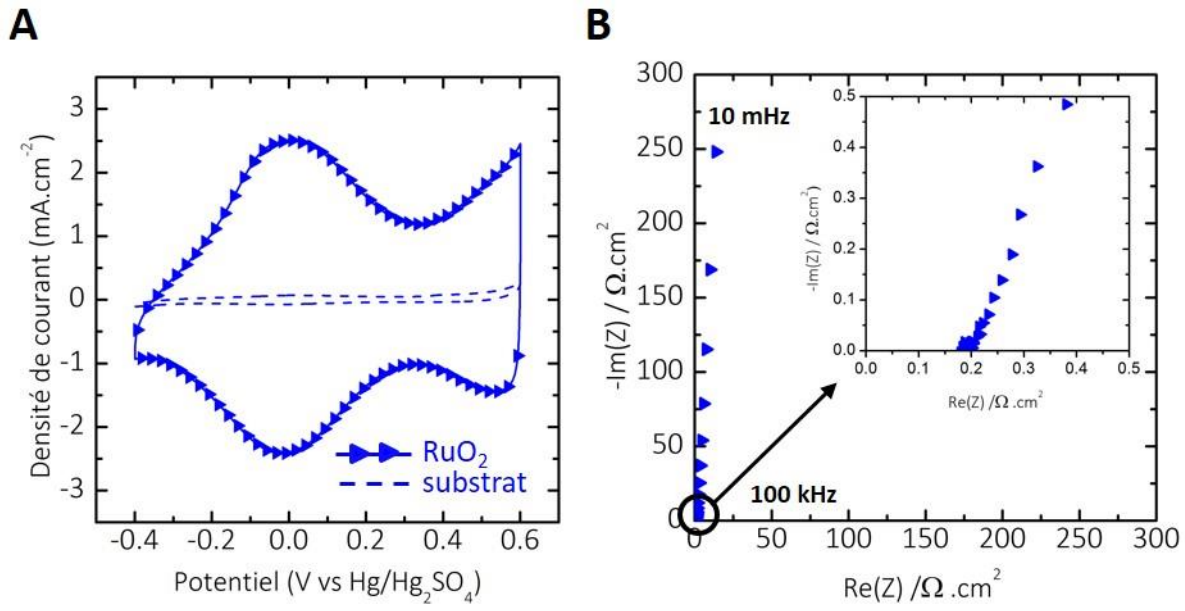

Figure VI-18. (A) CV à 20 mV.s^{-1} et (B) Diagramme de Nyquist enregistrés pour une électrode de Kapton^{TM}/Ti/Au/RuO_2 en milieu 1M H_2SO_4.

Cette caractéristique donne accès à des performances en puissance intéressantes (Figure VI-19), malgré la nature faradique des mécanismes de stockage impliqués, avec 60% de la capacité initiale délivrés lors d'une décharge de 1 s (vitesse de balayage de 1 V.s^{-1}). A titre d'indication, 40 % de la capacité initiale mesurée à 30 A.g^{-1} est maintenue avec des électrodes de LSG/RuO_2 pour une décharge de 1 s (*117*). La présence d'un collecteur de Ti/Au peut expliquer la très bonne rétention de capacité observée ici.

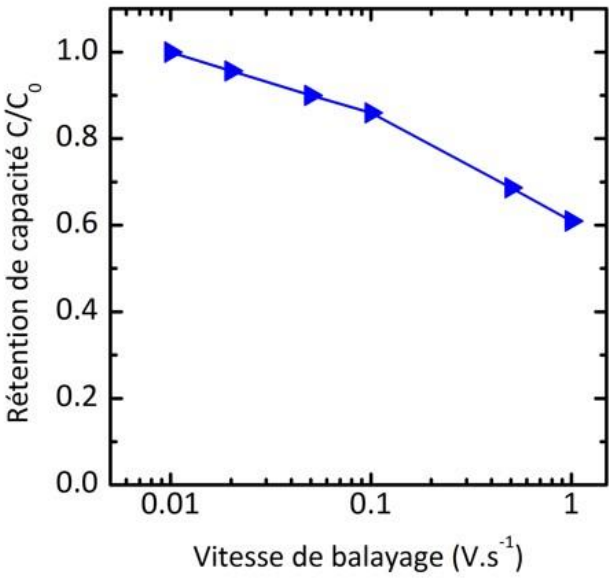

Figure VI-19. Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage.

III.2. Augmentation de la quantité de RuO_2 déposée par ELD

Puisque l'ajout de sel d'or permet d'accrocher plus de RuO_2 lors de l'ELD, on s'attend à ce que la quantité de $HAuCl_4.3H_2O$ influe sur la quantité de RuO_2 déposée, et donc sur la capacité surfacique délivrée par les électrodes flexibles. Ainsi, différentes masses de $HAuCl_4.3H_2O$ ont été dispersées dans 0,5 mL du mélange acétate de cellulose/THF et déposées à la tournette sur le substrat. Des concentrations massiques de 14, 30, 60 et 120 $mg.mL^{-1}$ ont été utilisées (le dépôt n'adhère plus au-delà de 120 $mg.mL^{-1}$). Une masse fixe de 15 mg de RuO_2 commercial a ensuite été dispersée dans 0,5 mL de THF et déposée à son tour. Les paramètres d'écriture ont été fixés à P = 55 mW et v = 3 $mm.s^{-1}$ par soucis de comparaison. Les électrodes ainsi préparées ont ensuite été testées en milieu 1M H_2SO_4 par voltammétrie cyclique en configuration à trois électrodes. La Figure VI-20A présente les voltammogrammes obtenus à 20 $mV.s^{-1}$ pour les quatre électrodes. On remarque que quelle que soit la teneur en sel d'or du film déposé, la signature du RuO_2 est conservée. Cependant, une nette augmentation du courant capacitif est observée pour une teneur en sel d'or de 80% massique. Pour comprendre cette augmentation de capacité, quatre électrodes ont été préparées avec les mêmes teneurs en sel d'or des films déposés à la tournette, mais sans introduction de $RuO_2.xH_2O$. La capacité délivrée par les électrodes a été relevée dans les mêmes conditions. Les valeurs de capacités obtenues pour ces électrodes flexibles de Au/RuO_2 (formes pleines) et Au seul (formes vides) sont reportées sur la Figure VI-20B.

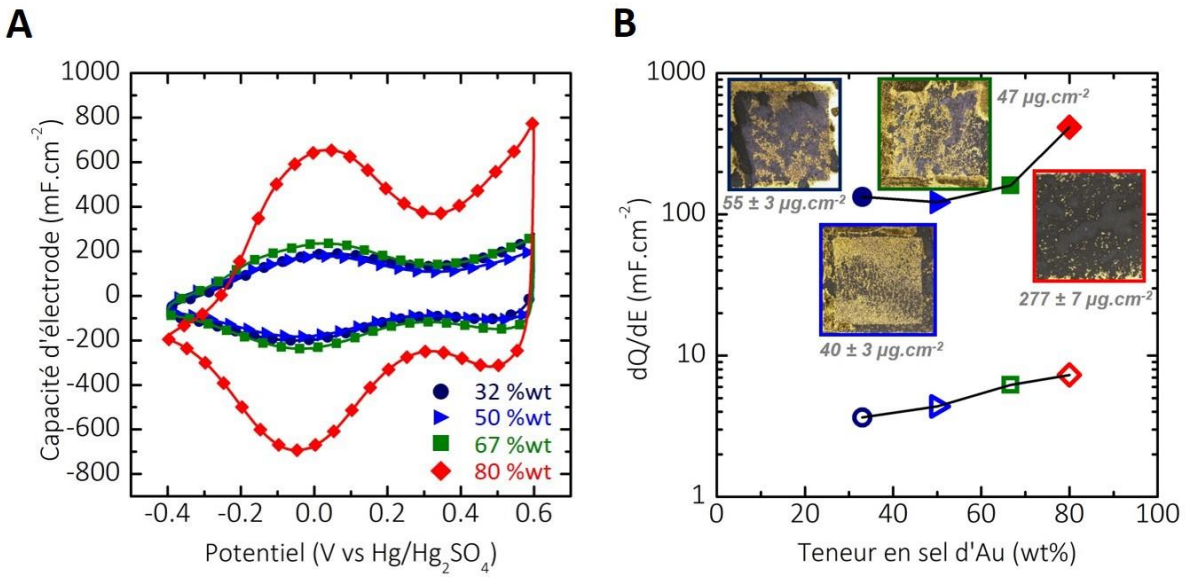

Figure VI-20. (A) Influence de la teneur en $HAuCl_4.3H_2O$ sur la capacité de l'électrode et (B) la quantité de RuO_2 finalement déposée. Les symboles pleins représentent les dépôts de Au/RuO_2 tandis que les symboles vides représentent les dépôts d'Au sans RuO_2.

Les capacités délivrées par les électrodes ne contenant pas de RuO_2 sont très faibles, et augmentent légèrement avec la quantité de sel d'or déposée par tournette (de 3,7 mF.cm^{-2} pour une concentration de 14 mg.mL^{-1} à 7,3 mF.cm^{-2} pour 120 mg.mL^{-1}). Les capacités relevées pour les électrodes de Au/RuO_2 sont à l'inverse très élevées, de 122 à 414 mF.cm^{-2}. Par ailleurs, les valeurs de capacités délivrées sont très proches pour des teneurs en sel d'or variant de 32% à 67% massique, tandis qu'une nette augmentation est observée pour une teneur de 80% massiques (plus de trois fois la capacité enregistrée à des teneurs en sel d'or plus faibles). Parmi les électrodes à base de RuO_2 rapportées dans la littérature, seuls du RuO_2 déposé sur des structures hiérarchiques de carbone (*78*) ou des collecteurs d'or poreux (*82*) surpassent ces valeurs de capacité d'électrode.

Les images prises au microscope optique révèlent un dépôt plus dense, ce qui conforte les observations précédentes concernant l'augmentation de l'accroche du RuO_2 en présence de $HAuCl_4.3H_2O$.

Pour pouvoir conclure sur cette augmentation soudaine de la capacité délivrée, la quantification du RuO_2 présent dans les électrodes après écriture a été effectuée par dosage ICP du ruthénium. Ainsi, on remarque que la quantité de RuO_2 varie peu pour des teneurs en sel d'or inférieures à 67% massiques (de 40 à 55 µg.cm^{-2} d'électrode) et augmente drastiquement lorsque 80%

massiques de $HAuCl_4.3H_2O$ sont introduits (277 µg.cm^{-2}, soit 5 fois plus). Une concentration en sel d'or de 120 mg.mL^{-1} permet donc de déposer plus de RuO_2 lors de l'étape d'écriture. L'intérêt du procédé de fabrication par écriture laser réside dans le fait de pouvoir intégrer du RuO_2 disponible dans le commerce directement sur substrat souple de polyimide sans collecteur de courant.

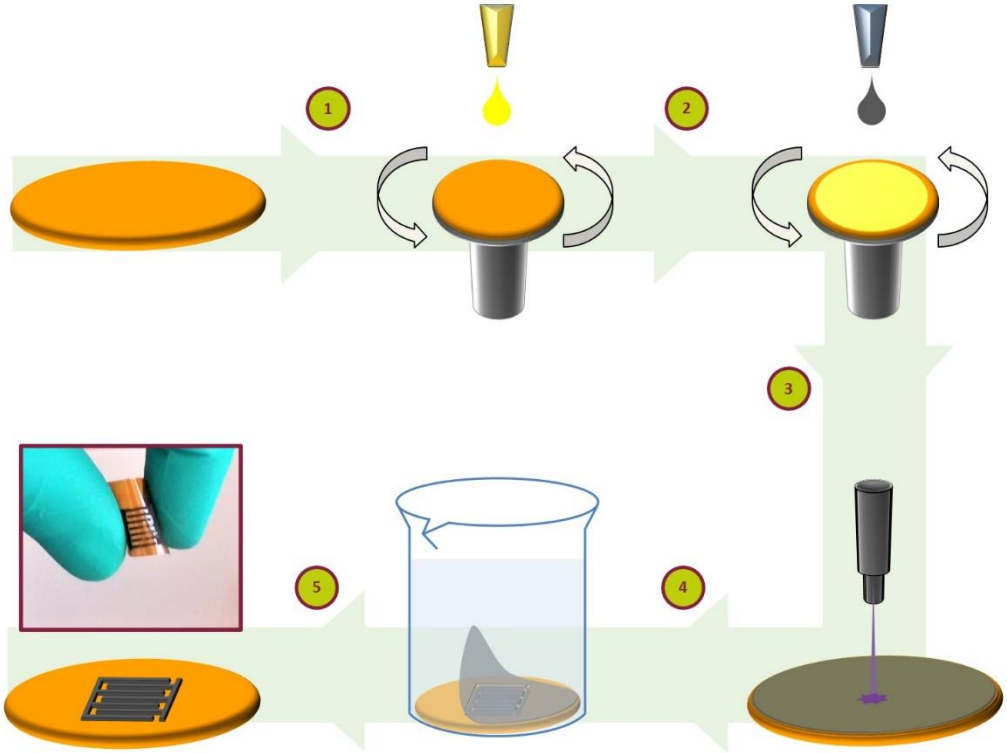

Figure VI-21. Procédé de fabrication de micro-supercondensateurs flexibles par écriture laser de RuO_2 commercial. Un mélange $HAuCl_4.3H_2O$ / acétate de cellulose est déposé par tournette (1), suivi du $RuO_2.xH_2O$ (2). La mise en forme du film ainsi déposé selon un motif à électrodes interdigitées est alors réalisée (3). Le dépôt de Au/RuO_2 sur Kapton^{TM} est alors lavé à l'acétone et l'éthanol (4) pour révéler le dispositif de stockage de l'énergie.

III.3. Mise au point et caractérisations de micro-supercondensateurs interdigités de RuO_2 sans collecteur de courant Ti/Au

Il apparaît donc que la présence d'un sel d'or promeut l'adhérence du matériau actif sur le substrat flexible – cela provient probablement du fait que la diffusion de l'énergie photothermique soit favorisée. Une teneur en sel d'or optimale de 80% massiques permet d'atteindre une capacité surfacique élevée de 414 mF.cm^{-2}. Ainsi, c'est cette formulation d'électrode qui a été retenue pour la fabrication de micro-supercondensateurs flexibles (détaillée en Figure VI-21). Comme précédemment, 60 mg de $HAuCl_4.3H_2O$ sont dispersés dans 0,5 mL d'un mélange acétate de cellulose/THF, pendant que 15 mg de $RuO_2.1,8H_2O$ sont

dispersés sous ultrasons pendant 10 min dans 0,5 mL de THF. Puis, les solutions sont successivement déposées sur Kapton™ / Ti / Au (500 rpm, 30s) (sel d'or par tournette, et tournette / goutte pour le $RuO_2.1,8H_2O$). Le coût de l'ensemble des matériaux utilisés à ce stade de la fabrication s'élève à 11,77 € pour 4 cm² d'électrode. L'écriture laser du film déposé est réalisée à 73 mW à 1 $mm.s^{-1}$, et les parties qui ne sont pas exposées au laser sont retirées lors d'un lavage à l'acétone et éthanol.

Un motif carré de 5 cm x 5 cm a d'abord été réalisé afin de vérifier les propriétés du matériau d'électrode intégré sur Kapton™ sans collecteur de Ti/Au. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une nouvelle fois la présence de RuO_2 cristallin (P42/mnm, JCPDS n°00-043-1027) ainsi que d'Au (Fm3m, JCPDS n°03-065-2870) dans l'électrode. Par ailleurs, on note encore la présence de ruthénium métallique (P63/mmc, JCPDS n° 03-065-1863).

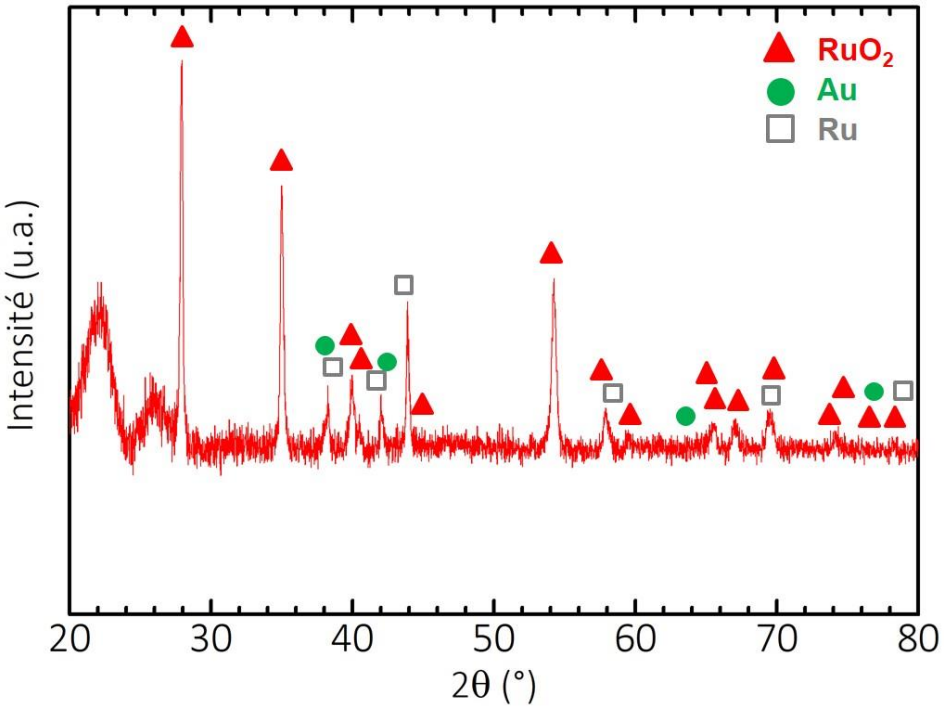

Figure VI-22. Diffractogramme obtenu pour une électrode de Kapton™/Au/RuO_2.

La surface de l'électrode de Au/RuO_2 a été observée au microscope électronique à balayage (Figure VI-23A). Le dépôt est conforme et fortement rugueux sur toute la surface du substrat, et comprend des excroissances de RuO_2 (sous forme d'arbres, Figure VI-23B) reposant sur des bâtonnets (Figure VI-23B, C et D). Une vue en coupe perpendiculaire au substrat

(découpe de l'électrode par faisceau d'ion focalisés) a permis de préciser la structure verticale du dépôt. Trois couches distinctes sont formées par ELD :

- une première couche d'or continue et d'aspect granulaire d'épaisseur 35 ± 5 nm.
- Une deuxième couche de RuO_2, sous forme de nano-bâtonnets perpendiculaires à la surface de diamètre moyen 40-60 nm et hauteur comprise entre 200 et 450 nm. Quelques nanoparticules d'or sont dispersées dans la couche.
- Une troisième couche comprenant des excroissances de RuO_2, avec une forte porosité.

L'interface entre les deux premières couches est abrupte et compacte, suggérant une croissance des nano-bâtonnets de RuO_2 directement sur la couche d'or. L'interface supérieure avec la couche superficielle d'excroissances donne l'impression d'une couche de RuO_2 redéposée avec une faible « connexion ». De plus, on observe une migration de nanoparticules d'Au dans les structures en bâtonnets lors de la croissance (Figure VI-23D). On notera qu'il est difficile de donner une épaisseur représentative du dépôt. Par conséquent, seules les valeurs de capacité surfaciques délivrées seront données dans la suite de cette étude.

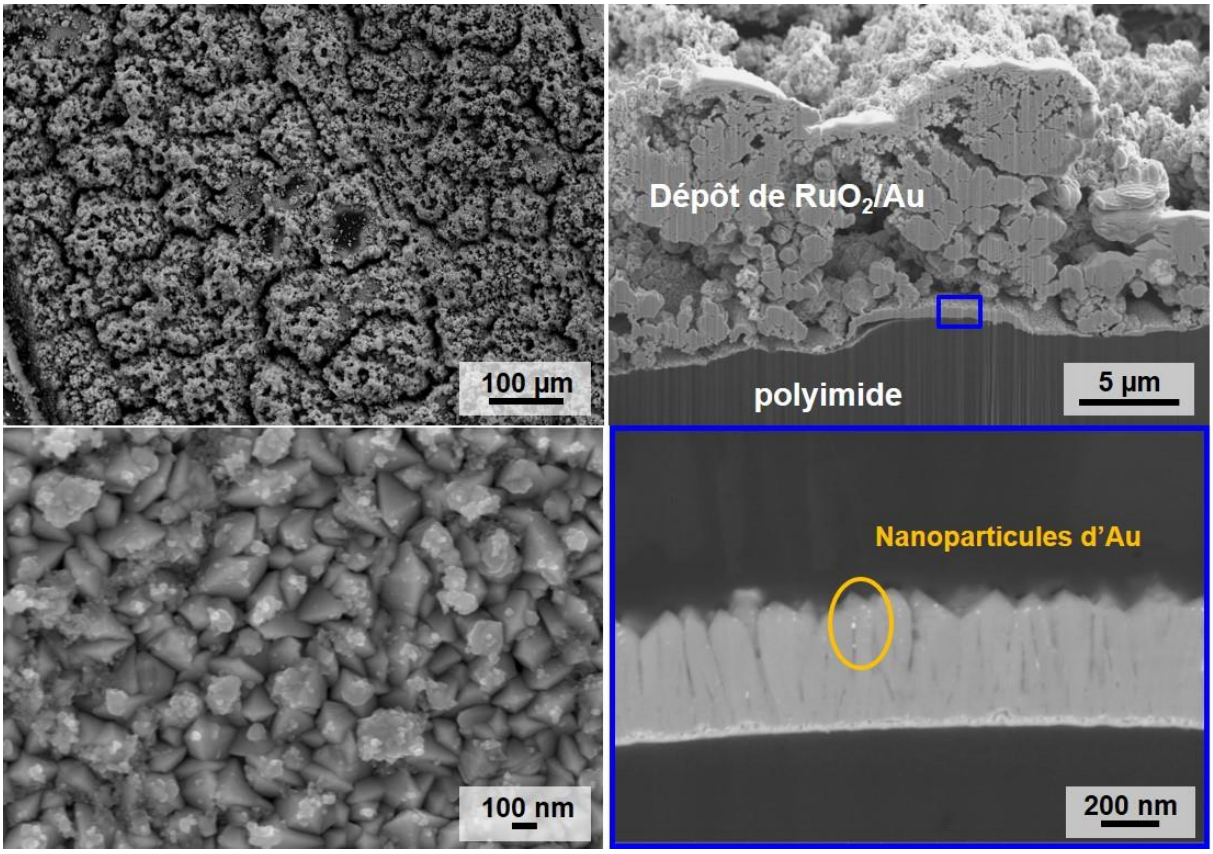

Figure VI-23. Clichés MEB de (A) la surface et (B) de la coupe transversale d'une électrode de Kapton™/Au/RuO_2. (C) Zoom sur la croissance en bâtonnets en vue de dessus et (D) en section transverse sur la couche d'accroche d'Au.

Le comportement électrochimique d'une électrode de Au/RuO_2 sans collecteur de courant a été évalué par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance en milieu 1M H_2SO_4. La signature électrochimique est conservée (Figure VI-24A), bien qu'une déviation par rapport à la courbe obtenue avec collecteur de courant soit observée. De plus, la capacité délivrée est limitée à 61 mF.cm^{-2} contre 414 mF.cm^{-2} à une même vitesse de balayage. Ceci est attribué à une augmentation de résistance engendrée par l'absence de collecteur de courant sous-jacent. Cette augmentation de résistance est confirmée par le diagramme de Nyquist présenté en Figure VI-24B. En effet, le comportement capacitif observé aux basses fréquences est conservé, tandis qu'un demi-cercle est clairement visible aux hautes fréquences, caractéristique d'une augmentation de la résistance de l'électrode – en particulier celle rattachée au transfert d'électron dans le matériau actif. Une optimisation de l'architecture du microsystème devrait permettre de minimiser la résistance en série équivalente effective du dispositif.

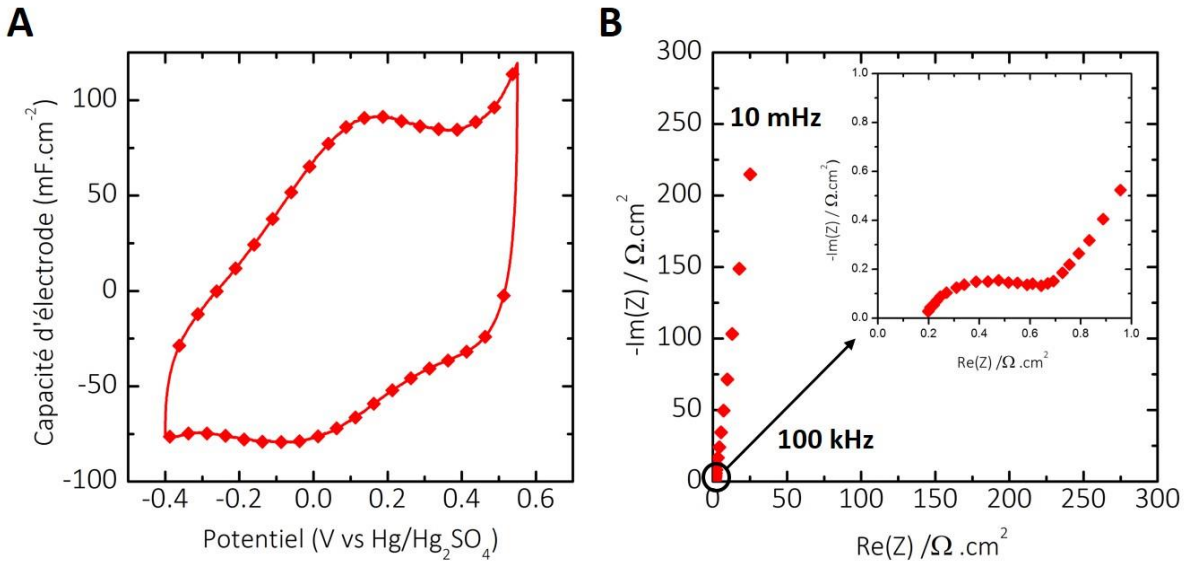

Figure VI-24. (A) Voltammogramme enregistré à 20 mV.s^{-1} et (B) diagramme de Nyquist obtenu pour une électrode de Au/RuO_2 intégrée sur Kapton^{TM} sans collecteur de courant.

Après avoir confirmé le comportement capacitif des électrodes de Au/RuO_2 sur Kapton^{TM}, l'écriture laser de micro-supercondensateurs a été réalisée (Figure VI-25). La Figure VI-26 est une photographie d'une feuille de Kapton^{TM} sur laquelle ont été fabriqués 36 micro-supercondensateurs de Au/RuO_2. Le procédé de fabrication proposé ici offre donc la possibilité de préparer une quarantaine de micro-supercondensateurs flexibles sur un disque de Kapton^{TM} de 10,16 cm de diamètre.

Figure VI-25. Micro-supercondensateur de Au/RuO_2 réalisé par ELD sur Kapton™.

Figure VI-26. Préparation de micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées par écriture laser de $HAuCl_4$ et $RuO_2.1,8H_2O$ sur une feuille de Kapton™.

Figure VI-27. Différentes géométries de micro-supercondensateurs obtenues grâce au procédé d'écriture laser.

De plus, le logiciel KloéDesign, utilisé pour définir le motif du dispositif, permet de préparer des micro-supercondensateurs aux motifs variés (contrôle de la taille des doigts interdigités, électrodes concentriques…) comme en témoigne la photographie présentée Figure VI-27.

Les performances d'un micro-supercondensateur à électrodes interdigitées ont alors été évaluées en milieu 1M H_2SO_4. Les deux polarités du dispositif sont composées de 4 doigts de longueur l = 5 mm, de largeur L = 500 µm, et séparées par un inter-espace i = 500 µm. Le voltammogramme obtenu pour ce micro-supercondensateur flexible (cellule symétrique) à 5 $mV.s^{-1}$ est présenté Figure VI-28A. La courbe obtenue est quasi-rectangulaire, confirmant le stockage pseudocapacitif de l'énergie. La déviation par rapport au comportement idéal observé en début de décharge s'explique par la limitation anodique mise en évidence en configuration trois électrodes aux potentiels négatifs. Le micro-supercondensateur délivre une capacité de 27 $mF.cm^{-2}$, soit deux fois plus que la capacité délivrée par un micro-supercondensateur préparé par gravure laser de GO/$RuCl_3$ (*117*).

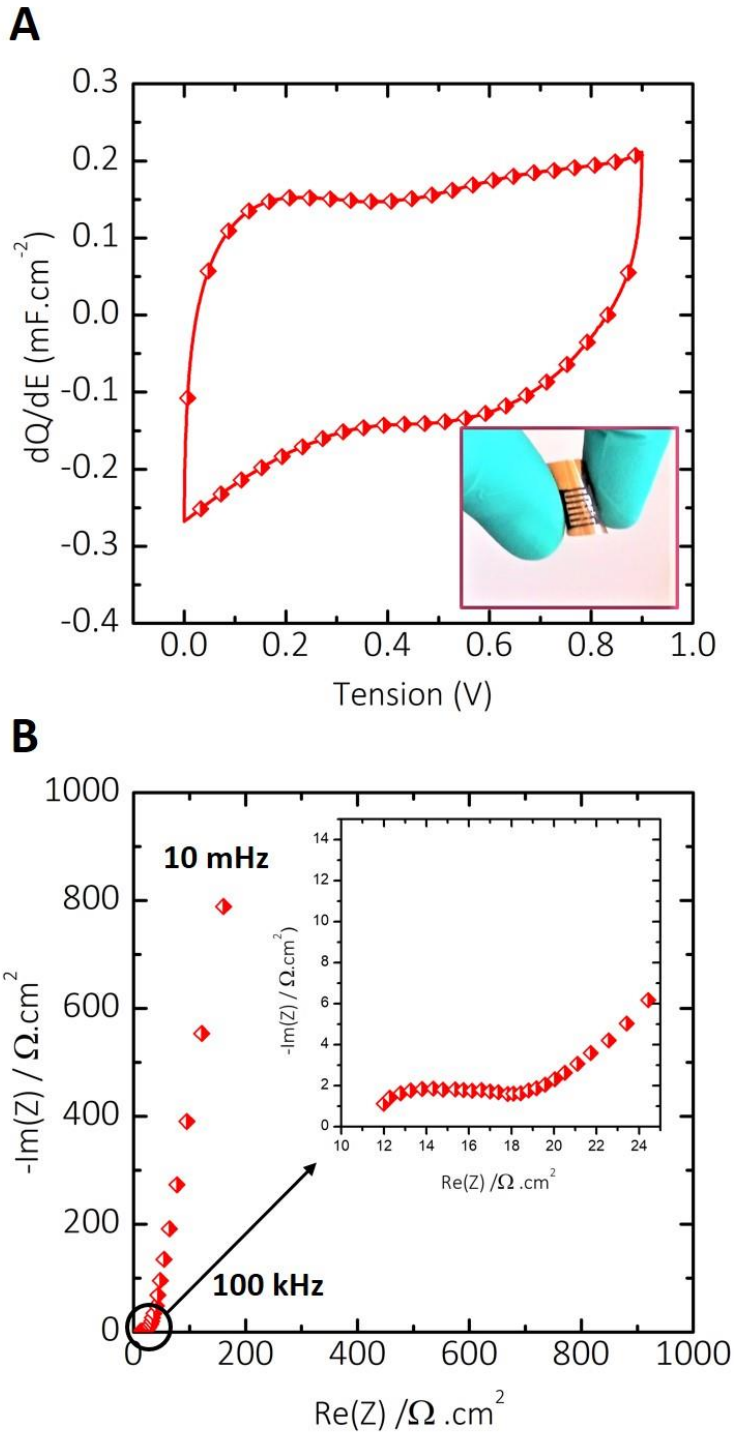

Figure VI-28. (A) Voltammogramme enregistré à 5 mV.s^{-1} et (B) diagramme de Nyquist obtenus pour un micro-supercondensateur intégré sur Kapton^{TM} sans collecteur de courant.

Deux zones distinctes sont une nouvelle fois visibles sur le diagramme de Nyquist établi à partir des valeurs d'impédance récoltées par EIS (Figure VI-28B), avec une droite verticale obtenue aux basses fréquences, et un demi-cercle pour les hautes fréquences. Le diamètre de ce dernier

est d'environ 6 Ω.cm² et traduit une résistance de contact du fait de l'absence de collecteurs de Ti/Au sur le dispositif. La résistance série équivalente s'élève à 12 Ω.cm². Cette valeur est plus élevée que celle rapportée pour des micro-supercondensateurs de RuO_2/MWCNTs peu épais (360 nm) (*62*), mais elle est du même ordre de grandeur pour des épaisseurs plus conséquentes (12 µm de dépôt électrophorétique de carbone et partiellement décoré de RuO_2) (*78*).

Les aptitudes en puissance du micro-supercondensateur flexible ont été étudiées à travers des tests de voltammétrie cyclique réalisés à plusieurs vitesses de balayage sur une plage de potentiel de 1 V. La Figure VI-29A regroupe des voltammogrammes enregistrés à des vitesses de balayage de 20 mV.s^{-1} à 1 V.s^{-1}.

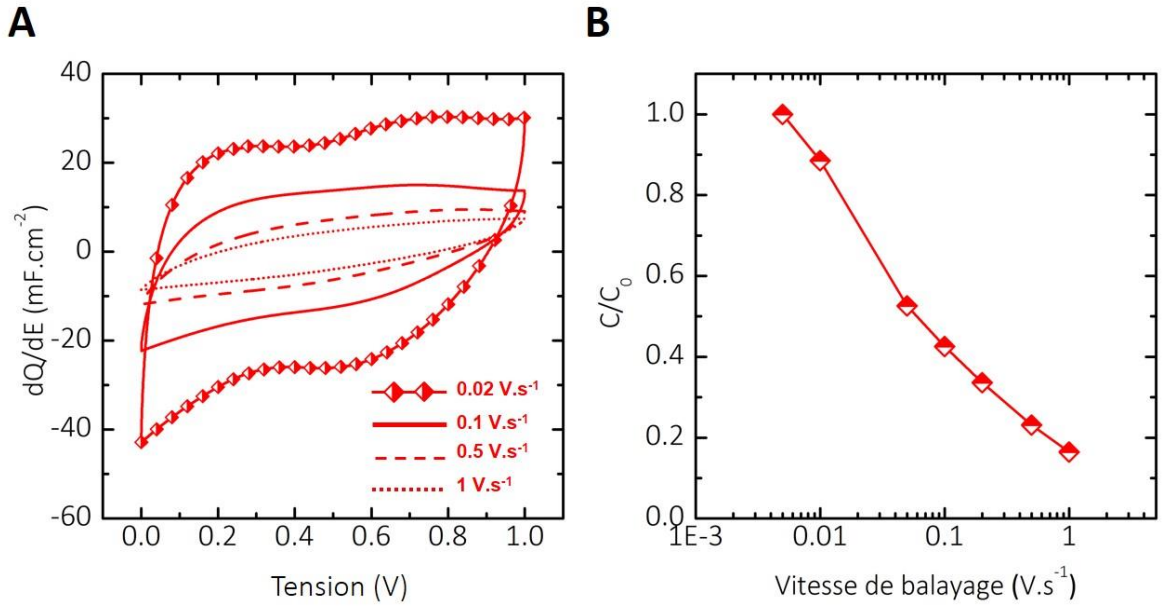

Figure VI-29. (A) Voltammétries cycliques et (B) évolution de la capacité du micro-supercondensateur flexible à des vitesses de balayage de 0,005 à 1 V.s^{-1}.

On remarque que la forme du voltammogramme obtenu à 20 mV.s^{-1} est similaire à celle observée pour une vitesse de 5 mV.s^{-1}. Pour une vitesse plus importante de 100 mV.s^{-1}, on observe une distorsion du signal due à un comportement plus résistif du dispositif. Cette limitation est d'autant plus marquée pour les voltammogrammes enregistrés à 0,5 et 1 V.s^{-1}. La capacité délivrée par le micro-supercondensateur flexible est calculée pour chaque vitesse de balayage, puis reportée sur la Figure VI-29B. Comme attendu d'après l'analyse des courbes de voltammétrie cyclique, la capacité du dispositif diminue fortement lorsque la vitesse de balayage augmente, jusqu'à atteindre 16% de la capacité initiale pour un temps de décharge de 1 s. La rétention de capacité en puissance n'est pas satisfaisante comparée à celle des micro-supercondensateurs à base de carbone (par exemple, 73% de rétention de capacité à une densité

de courant 10 fois plus importante pour des micro-supercondensateurs de rGO (*225*)). Néanmoins, la nature faradique des mécanismes de stockage de l'énergie impliqués ici, en plus de l'absence de collecteur de courant, limitent les densités de puissance fournies par le dispositif.

Les performances des micro-supercondensateurs de Au/RuO_2 ont été reportées sur le diagramme de Ragone présenté dans le chapitre 1 (Figure VI-30).

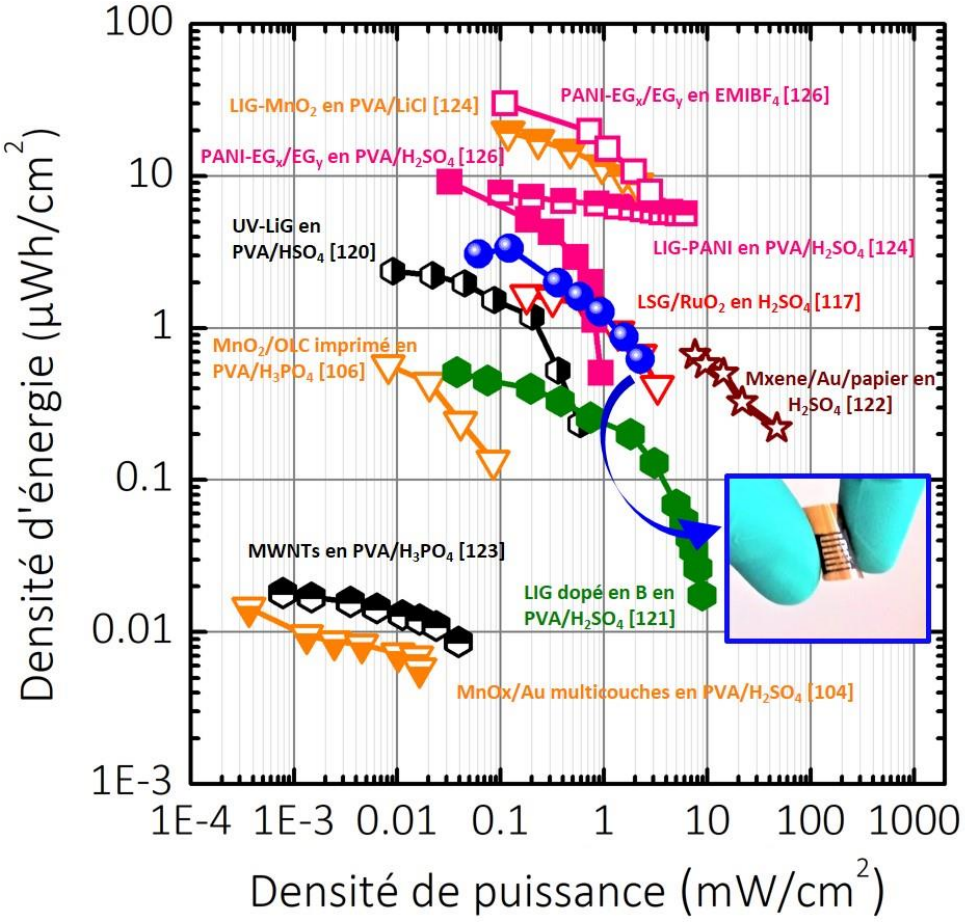

Figure VI-30. Diagramme de Ragone répertoriant les micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées rapportés jusqu'à présent. Nos travaux sont représentés par des boules de couleur bleue pour les micro-supercondensateurs de Kapton™/Au/RuO_2 testés en milieu 1M H_2SO_4.

On remarque que les densités d'énergie calculées à partir des courbes de voltammétrie cyclique atteignent 3 µWh.cm^{-2}, surpassant la plupart des micro-supercondensateurs rapportés dans la littérature jusqu'à présent (*104,106,117,120–123*). Les micro-supercondensateurs de LIG décoré par électrodéposition de MnO_2 présentent des performances surfaciques plus intéressantes, mais les micro-dispositifs sont bien plus épais (100 µm) (*124*). Les micro-

dispositifs à base d'empilement de PANI et de graphène délivrent les densités d'énergie les plus importantes, mais n'apportent pas une méthode de fabrication simple et réalisable à grande échelle (*125*).

La cyclabilité des micro-supercondensateurs ainsi préparés a été évaluée sur 10 000 cycles de voltammétrie cyclique réalisés sur une fenêtre de potentiel de 1 V à 100 mV.s^{-1}. La capacité est normalisée à la capacité délivrée lors du premier cycle, et reportée tous les 500 cycles sur la Figure VI-31. Ainsi, la capacité diminue rapidement et atteint 85 % de la capacité initiale lors des 1000 premiers cycles, puis se stabilise pendant le reste de l'expérience, avec une rétention de capacité de 78 % à 10000 cycles. Cette diminution de 15% lors des premiers cycles est attribuée au départ des grains de RuO_2 qui adhérent moins à la surface de l'électrode.

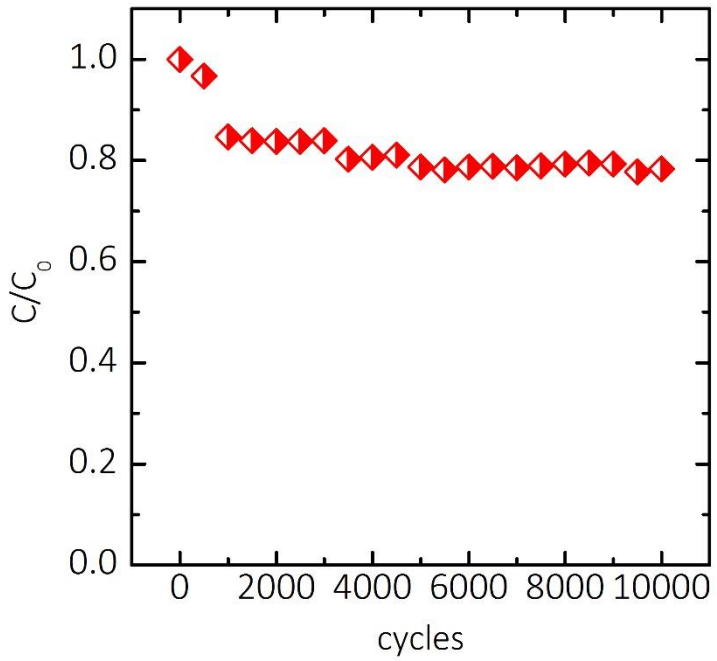

Figure VI-31. Rétention de capacité du micro-supercondensateur flexible sur 10000 cycles.

Le micro-supercondensateur flexible est également soumis à des tests de charge/décharge galvanostatique (Figure VI-32). On observe un signal triangulaire pour des densités de courant de 0,16 mA.cm^{-2} à 3 mA.cm^{-2}, caractéristique pour un supercondensateur. Par ailleurs, on remarque une augmentation de la pente lorsque la densité de courant est plus importante, confirmant la diminution significative de la capacité pour des décharges plus rapides observée lors des tests de voltammétrie cyclique. La chute ohmique, se manifestant par une chute de la tension de cellule en début de charge et de décharge, augmente de 7 mV à 0,16

mA.cm^{-2} à 139 mV à 3 mA.cm^{-2}, révélant ainsi une ESR de 45 Ω.cm² – l'écart par rapport à la valeur de 12 Ω.cm² déterminée par impédance est dû au vieillissement du micro-supercondensateur lors des tests de cyclabilité ainsi qu'à un temps d'échantillonnage de plusieurs semaines.

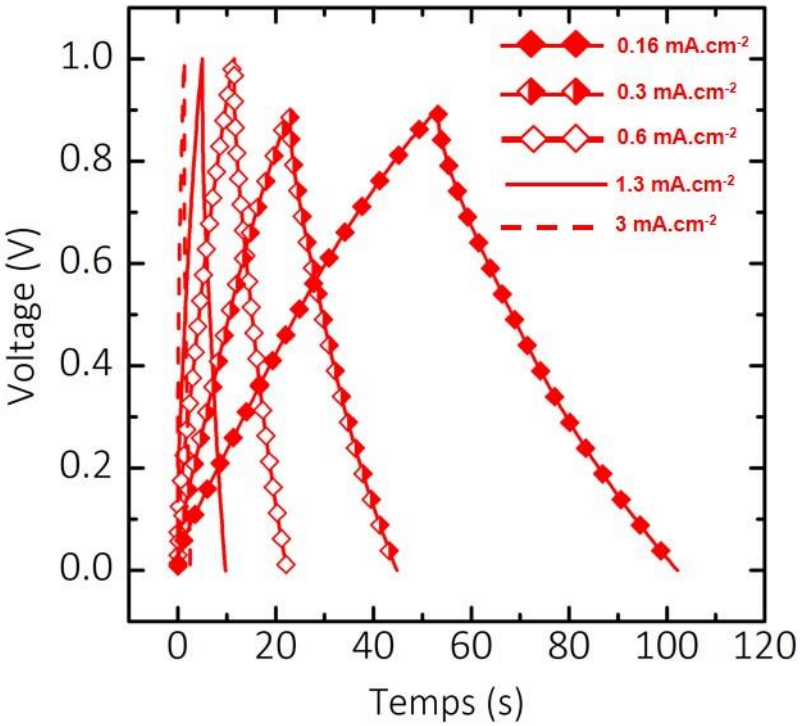

Figure VI-32. Courbes de charge/décharge galvanostatique obtenues pour un micro-supercondensateur flexible de Au/RuO_2.

III.4. Ecriture laser directe d'oxyde de nickel

Ainsi, la fabrication de micro-supercondensateurs flexibles par simple écriture laser d'un sel d'Au et de RuO_2 commerciaux a été démontrée. Ce procédé de fabrication reposant sur une étape de dépôt par tournette suivi de l'irradiation sous laser est totalement compatible avec les techniques de microfabrication usuelles, et offre une grande souplesse en termes de matériaux et de motifs d'électrode. Dans cette optique, la gravure de matériaux moins onéreux a également été réalisée. La Figure VI-33A est une observation au microscope optique d'une électrode de Au/NiO gravée sur Kapton^{TM}. Le dépôt est très homogène, adhérent, et très dense (Figure VI-33B).

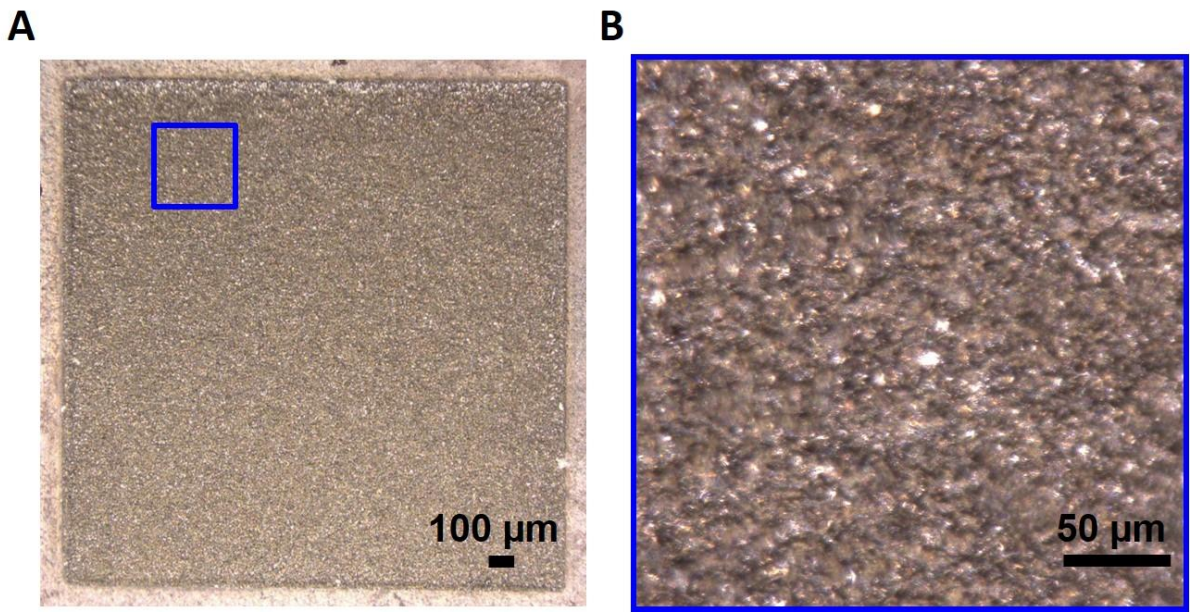

Figure VI-33. Gravure laser de HAuCl4.3H2O et de NiO commercial sur Kapton™.

La courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode de Au/NiO enregistrée en milieu 1M KOH à 5 $mV.s^{-1}$ est présentée en Figure VI-34A. On observe deux pics d'oxydation et de réduction à + 0,40 V vs SCE et + 0,28 V vs SCE, respectivement, caractéristiques d'une électrode de NiO (*25*). De plus, la charge délivrée par l'électrode augmente au cours du cyclage (de 33,6 $mC.cm^{-2}$ à 40,7 $mC.cm^{-2}$ à 500 cycles) puis stagne durant le reste de l'expérience (39,0 $mC.cm^{-2}$ à 1000 cycles). Ceci peut s'expliquer par la formation progressive d'une forme oxy-hydroxy de nickel NiOOH au cours des cycles. A titre de comparaison, la charge délivrée par une électrode de Kapton™/Au/RuO_2 pour une même vitesse de balayage est de 72,3 $mC.cm^{-2}$. L'électrode de Kapton™/Au/NiO délivre même une charge (réduction) de 20,5 $mC.cm^{-2}$ à 100 $mV.s^{-1}$ (Figure VI-34B), soit plus de 50% de la charge relevée à 5 $mV.s^{-1}$, ce qui est très intéressant pour un matériau pourtant répertorié en tant que matériau de type batterie.

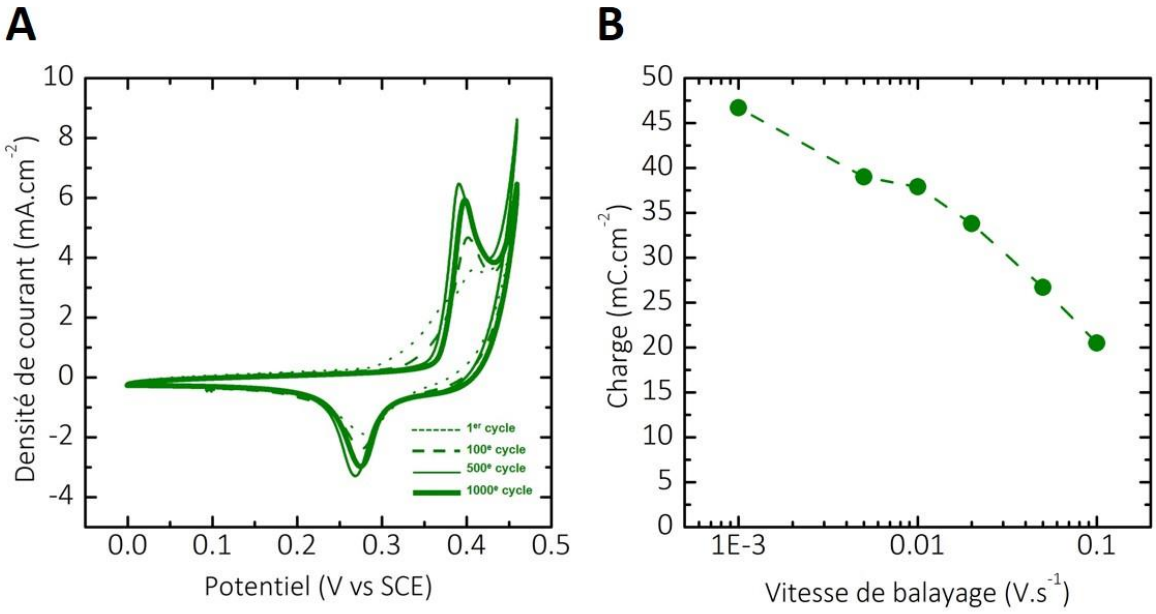

Figure VI-34. (A) Evolution de la signature électrochimique d'une électrode de Kapton™/Au/NiO testée à 5 mV.s^{-1} en 1M KOH et (B) valeurs de charge délivrées en fonction de la vitesse de balayage.

IV. Conclusions

La fabrication de micro-supercondensateurs flexibles par simple gravure laser de sel d'Au et de RuO_2 commerciaux a été démontrée. Ce procédé de fabrication reposant sur une étape de dépôt par tournette suivi de l'irradiation sous laser est totalement compatible avec les techniques de microfabrication usuelles, et offre une grande souplesse en termes de matériaux et de motifs d'électrode. Le sel de $HAuCl_4.3H_2O$ a permis l'accroche du RuO_2, probablement en améliorant la diffusion de l'énergie photothermique dans le volume du dépôt. Le dépôt obtenu après écriture est un mélange Au/RuO_2, qui croit sur le substrat polyimide sous forme d'arbres. L'influence de la quantité du sel d'or a été étudiée. Le dépôt à la tournette d'une solution de $HAuCl_4.3H_2O$ / acétate de cellulose / THF concentrée à 120 mg.mL^{-1}, suivie d'un dépôt d'une solution de $RuO_2.xH_2O$ / THF concentrée à 30 mg.mL^{-1}, permet de préparer par ELD des électrodes de Kapton™/Ti/Au/RuO_2 délivrant 414 mF.cm^{-2}. Le dosage du Ru par ICP a révélé que l'augmentation de capacité observée lorsque la concentration en sel d'or augmente est due à une quantité de RuO_2 déposée plus importante.

Le procédé d'écriture a été transposé sur polyimide sans collecteur de Ti/Au. Une quarantaine de micro-supercondensateurs ont été réalisés sur un disque de 10,16 cm de diamètre. Un

dispositif a été testé en milieu 1M H_2SO_4 par voltammétrie cyclique, charge/décharge galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique. L'absence de collecteur de courant engendre une résistance en série équivalente de 12 Ω.cm² limitant les performances en puissance du micro-supercondensateur. Cependant, une capacité de 27 $mF.cm^{-2}$ est délivrée à 5 $mV.s^{-1}$, surpassant la plupart des micro-supercondensateurs intégrés sur substrat flexible (*104,106,117,120–123*). La préparation de dispositifs par ELD d'un film bi-couche a fait l'objet d'un brevet en cours de dépôt.

Conclusions générales

Dans ces travaux de thèse, un procédé de fabrication par voie sèche, totalement compatible avec les techniques utilisées dans l'industrie des semiconducteurs, a été utilisé pour préparer des micro-supercondensateurs à base de carbone dérivé de carbures (CDC) sur galette de silicium. D'autre part, l'écriture laser d'oxyde de ruthénium (RuO_2) commercial déposé sur polyimide a permis de réaliser des micro-supercondensateurs flexibles.

Des films de carbure de titane (TiC) ont tout d'abord été déposés sur substrat silicium par pulvérisation cathodique magnétron à courant continu. L'influence des paramètres de pulvérisation sur la morphologie et les propriétés des films a été étudiée. La température de dépôt influe sur la densité des films, en favorisant la diffusion des ad-atomes lorsque le substrat est chauffé, tandis que la pression de dépôt agit sur l'effet de grenaillage par lequel les ad-atomes déposés sont repulvérisés entre les colonnes de TiC. Ainsi, la résistivité électrique du TiC diminue lorsque la pression de dépôt est plus faible, mais l'adhérence des films est détériorée à cause de l'augmentation des contraintes mécaniques au sein des films. Cette étude a permis de préparer des films de TiC de plusieurs microns d'épaisseur denses et peu contraints.

Ces films ont pu être convertis en CDC par chloration. La chloration partielle des films permet d'obtenir des films de CDC adhérents sur le substrat grâce à la présence d'une couche résiduelle de TiC précurseur sur le silicium. Des électrodes de TiC-CDC préparées à 450°C présentent une distribution de tailles de pores centrée sur un diamètre moyen de 0,6 nm, engendrant de fortes capacités surfacique et volumique de 205 $mF.cm^{-2}$ / 410 $F.cm^{-3}$ en milieu 1M H_2SO_4, stables pendant 10 000 cycles de voltammétrie cyclique.

Pour augmenter les densités d'énergies associées, un électrolyte de $EMIBF_4$ dilué dans un solvant organique a été utilisé. Une fenêtre de potentiel de 3 V a été atteinte, mais un comportement capacitif n'a été observé que pour l'adsorption/désorption des anions BF_4^-. Des électrodes de TiC-CDC ont alors été préparées à 700°C pour augmenter la taille des micropores, et obtenir un comportement capacitif sur la totalité de la fenêtre de potentiel. Des valeurs de capacité de 170 $F.cm^{-3}$ ont ainsi été enregistrées en milieu 2M $EMIBF_4$ + ACN. Un comportement similaire a été observé en 2M $EMIBF_4$ + PC malgré les différences de viscosités et de conductivités ioniques des électrolytes. Des densités d'énergie et de puissance de respectivement 90 $\mu Wh.cm^{-2}$ et 5,3 $mW.cm^{-2}$ ont été atteintes pour des films de 7,0 µm d'épaisseur.

De plus, il a été observé que la chloration complète des films de TiC engendre la séparation des films de CDC et du substrat, permettant de récolter des films de CDC auto-supportés de plusieurs millimètres carrés qui ont pu être transférés sur PET.

Par ailleurs, le greffage de molécules d'anthraquinone (AQ) à la surface des films de CDC a été envisagé pour ajouter une contribution faradique au courant par oxydo-réduction des groupes quinones en milieu basique. Les cations de diazonium utilisés ne peuvent pénétrer dans la porosité d'une électrode de CDC préparée à 450°C ni par greffage chimique par imprégnation, ni par un greffage électrochimique par chronoampérométrie impulsionnelle, du fait de l'effet stérique. En augmentant la température de chloration, l'accessibilité à la microporosité des cations de diazonium a été permise, engendrant le greffage de 9% d'une monocouche d'AQ. L'influence du potentiel appliqué pendant l'étape de greffage a également été étudiée. Une surtension cathodique plus faible a favorisé la diffusion des espèces dans le volume du film, conduisant à un recouvrement de 50% de la surface développée de CDC. La capacité de l'électrode de TiC-CDC a ainsi été doublée dans un électrolyte de 1M KOH. Des tests de cyclabilité ont démontré une diminution du courant faradique, et parallèlement une augmentation du courant capacitif, suggérant que les molécules d'AQ sont faiblement liées au carbone par recouvrement des orbitales π, et quittent l'électrode par répulsions électrostatiques des dianions crées lors du stockage.

A la lumière de ces travaux, des micro-supercondensateurs de TiC-CDC ont été réalisés. Des motifs de TiC interdigités ont été dessinés par gravure RIE/ICP. Les microélectrodes de carbone microporeux ont ensuite été obtenues par chloration partielle des motifs de TiC à 450°C. Ce procédé de fabrication est totalement compatible avec les techniques utilisées dans l'industrie des semiconducteurs. Des valeurs de capacités surfacique et volumique de 11,4 $mF.cm^{-2}$ et 81 $F.cm^{-3}$ ont été enregistrées pour les micro-dispositifs testés en milieu 1M H_2SO_4, concurrençant la plupart des micro-supercondensateurs carbonés. De plus, les performances en puissance des micro-dispositifs sont très satisfaisantes, avec 60% de la capacité initiale délivrés lors d'une décharge de 0,1 s. Les densités d'énergie calculées atteignent 1,6 $\mu Wh.cm^{-2}$ malgré l'usage d'un électrolyte aqueux qui restreint la tension de cellule à 1 V.

Ces travaux ont fait l'objet de plusieurs publications : l'optimisation de la structure des films de TiC précurseur a abouti à un article publié dans Advance Functional Materials ; l'étude du comportement électrochimique des films de CDC dans les différents électrolytes organiques a été publiée dans Journal of Power Sources ; la préparation des micro-supercondensateurs à motifs interdigités de TiC-CDC a fait l'objet d'un article dans Science et un article sur le greffage d'anthraquinone dans les films de CDC est paru dans Electrochimica Acta.

Enfin, la fabrication de micro-supercondensateurs flexibles par écriture laser directe (ELD) de deux précurseurs de RuO_2 a été démontrée. L'utilisation d'un précurseur moléculaire de ruthénium métallique a permis de préparer des films minces (~200 nm d'épaisseur) de RuO_2 sur substrats polyimide. L'irradiation laser d'un mélange de Ru(COD)(COT) et d'acétate de cellulose déposé sur une feuille de Kapton™ engendre simultanément la décomposition du précurseur organo-métallique et l'oxydation en ruthénium +IV. Le procédé de dépôt à la tournette/écriture laser a été répété cinq fois pour obtenir une capacité d'électrode de 16 $mF.cm^{-2}$. Pour préparer des électrodes plus performantes, l'écriture laser d'une poudre de RuO_2 commerciale a été réalisée. Il a été démontré que l'utilisation d'un sel d'or en tant que couche d'accroche favorise l'adhérence du matériau pseudocapacitif, et que la quantité de RuO_2 déposée par ELD augmente avec la quantité de $HAuCl_4.3H_2O$ introduite. Ainsi, une quarantaine de micro-supercondensateurs ont été préparés sur une feuille de 10,16 cm de diamètre sans collecteur de courant. Une capacité de 27 $mF.cm^{-2}$ a été calculée en milieu 1M H_2SO_4. Les performances en puissance des micro-dispositifs sont par contre limitées par l'absence de collecteur de courant. Ces travaux ont permis la rédaction d'un brevet en cours de dépôt.

Perspectives

Ces travaux ont démontré l'intérêt de l'écriture laser pour la préparation simple de micro-dispositifs à grande échelle. Par comparaison, on pourrait regretter les étapes de dépôt de résine, insolation, développement et gravure utilisées pour réaliser les motifs de TiC interdigités avant chloration. Dans cette optique, la préparation de micro-supercondensateurs de TiC-CDC par ablation laser de films de TiC partiellement chlorés apparaît comme une perspective intéressante. En effet, un dispositif a pu être réalisé en isolant deux motifs interdigités par ablation laser, et en retirant la couche de CDC de part et d'autre pour proposer deux zones de collecteur de courant. La totalité de la couche de CDC a été retirée sur les collecteurs de courant. Le micro-dispositif a pu être testé en milieu 1M H_2SO_4. Cependant, la capacité délivrée rapportée au volume de dispositif est trois fois plus faible que dans le cas d'un micro-supercondensateur préparé par gravure RIE/ICP de TiC. L'évolution de la structure du carbone (graphitisation ?) doit être étudiée pour que le procédé de fabrication par ablation laser soit intéressant. D'autres part, nous avons vu que des micro-dispositifs tout solides ont été réalisés. Cependant, la tension de cellule dictée par l'électrolyte gélifié de PVA/H_2SO_4 limite les densités d'énergie délivrées. Ainsi, il sera profitable d'utilisé un ionogel – une matrice de silice dans laquelle est piégé un liquide ionique. Des premiers essais ont été réalisés en collaboration avec L.Nègre, avec un ionogel à base d'EMITFSI. La tension de cellule a pu être augmentée à 1,5 V, mais une distorsion significative du voltammogramme a été observée, même à faible vitesse de balayage. Cette distorsion semble s'expliquer par une limitation du transport des ions dans la microporosité. Ainsi, des travaux futurs auront pour objet de faire correspondre la composition du ionogel et la taille des pores de CDC, pour réaliser des micro-supercondensateurs tout solides intégrés sur puce de silicium.

Enfin, l'écriture laser ouvre la voie vers la réalisation de dispositifs hybrides de carbone activé // RuO_2. Des travaux préliminaires ont été entrepris pour démontrer la préparation de micro-supercondensateurs de carbone par écriture laser de carbone activé. Ces micro-dispositifs flexible présentent un comportement capacitif en électrolyte aqueux de 1M H_2SO_4, et les paramètres d'écriture devront être par la suite optimisés pour obtenir des capacités surfaciques de l'ordre de la dizaine de $mF.cm^{-2}$, et pouvoir ainsi proposer la préparation à grande échelle de micro-supercondensateurs asymétriques flexibles et performants.

Liste des Figures

FIGURE I-1. ORDRE DE GRANDEUR DES EXIGENCES EN PUISSANCES DE MICRO-SYSTEMES EXISTANTS (9). 7
FIGURE I-2. ACCUMULATEUR LITHIUM-ION ET SUPERCONDENSATEUR REPRESENTES EN COURS DE CHARGE. 10
FIGURE I-3. DIAGRAMME DE RAGONE REPORTANT LES TECHNOLOGIES MAJEURES DEDIEES AU STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE EN FONCTION DES DENSITES D'ENERGIE ET DE PUISSANCE GRAVIMETRIQUES DELIVREES (13)..... 11
FIGURE I-4. REPRESENTATIONS SCHEMATIQUES DE MICRO-SUPERCONDENSATEURS EN CONFIGURATION PLANAIRE (A) EMPILEE ET (B) INTERDIGITEE. 15
FIGURE I-5. DOUBLE COUCHE ELECTROCHIMIQUE SELON LE MODELE DE STERN (26). 17
FIGURE I-6. STOCKAGE CAPACITIF DE LA CHARGE DANS UN MICRO-SUPERCONDENSATEUR A ELECTRODES DE CARBONE POREUX ET SCHEMA EQUIVALENT. 18
FIGURE I-7. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES MICROPORES, MESOPORES ET MACROPORES D'UN GRAIN DE CHARBON ACTIF SELON LA NORME IUPAC (28). 19
FIGURE I-8. EVOLUTION DES VALEURS DE CAPACITES EN FONCTION DU DIAMETRE DES MICROPORES DE CARBONE (33). 21
FIGURE I-9. FABRICATION DE MICRO-SUPERCONDENSATEURS A ELECTRODES SPIRALEES DE MICROPILONNES DE $Co(OH)_2$ (55). 25
FIGURE I-10. PROCEDES DE FABRICATION PRINCIPAUX UTILISES POUR LA PREPARATION DE MICRO-SUPERCONDENSATEUR EN CONFIGURATION PLANAIRE (19). 26
FIGURE I-11. ELECTRODES DE CARBONE DERIVE DE CARBURE MICROPOREUX OBTENUES PAR CONVERSION D'UN PRECURSEUR DE TIC DEPOSE PAR PULVERISATION CATHODIQUE SOUS FORME DE FILM MINCE SUR PUCE DE SILICIUM (71). 28
FIGURE I-12. MICRO-SUPERCONDENSATEURS A BASE DE GRAPHENE ET DE NANOTUBES DE CARBONE PREPARES PAR DEPOT PAR VOIE CHIMIQUE (74). 29
FIGURE I-13. (A) COLLECTEURS D'AU MESOPOREUX ET (B) ELECTRODEPOSITION DE $RuO_2.xH_2O$ POUR LA REALISATION DE MICRO-SUPERCONDENSATEURS A FORTES CAPACITES SPECIFIQUES (82). 30
FIGURE I-14. (A) MICRO-DISPOSITIFS DE CARBONE OIGNONS ET (B) VOLTAMOGRAMMES ENREGISTRES A 1 $V.s^{-1}$ ET 100 $V.s^{-1}$ EN MILIEU 1M NEt_4BF_4+PC (59). 32
FIGURE I-15. IMPRESSION D'ELECTRODES DE MnO_2/MWCNTS A L'AIDE D'UNE IMPRIMANTE HP DESKJET 1010 (87). 33
FIGURE I-16. PROCEDE DE DEPOSITION PAR SPRAY ELECTROSTATIQUE (89). 34
FIGURE I-17. ABLATION LASER POUR LA REALISATION D'ELECTRODE DE MXENE INTERDIGITEES (21). 35
FIGURE I-18. ETAT DE L'ART DES MICRO-SUPERCONDENSATEURS EN CONFIGURATION PLANAIRE INTERDIGITEE INTEGRES SUR PUCE DE SILICIUM 36
FIGURE I-19. (A) PROCEDE DE MICRO-MOULAGE POUR LA FABRICATION DE MICRO-SUPERCONDENSATEURS 3D DE CARBONE ACTIVE ET (B) OBSERVATIONS MEB D'UN DISPOSITIF (92)..... 37
FIGURE I-20. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE D'UN MICRO-SUPERCONDENSATEUR DE YP50 CONTENANT UN ELECTROLYTE DE 1M NEt_4BF_4+PC ENCAPSULE (57). 38
FIGURE I-21. ELECTRODEPOSITION DE MnO_2 SUR NANOTUBES DE SILICIUM POUR LA REALISATION DE MICRO-SUPERCONDENSATEURS PSEUDOCAPACITIFS (97). 39

Figure I-22. Procede de serigraphie pour la realisation de micro-supercondensateurs flexibles (106). 40
Figure I-23. Fabrication de micro-dispositifs a base de materiaux 2D par filtration a travers un masque (110). 41
Figure I-24. Procede de transfert par ecriture laser (112). 42
Figure I-25. Preparation de micro-supercondensateur par transfert de nanotubes de carbone sur polycarbonate (113). 42
Figure I-26. Micro-supercondensateurs flexibles de LSG/RuO_2 prepares par ecriture laser (117). 44
Figure I-27. Procede de fabrication de micro-dispositifs a base de graphene dope en bore par induction laser (121). 45
Figure I-28. Etat de l'art des micro-supercondensateurs en configuration planaire interdigitee integres sur substrats flexibles 46
Figure II-1. Schema des mailles cristallines de precurseurs de Ti_3SiC_2 (gauche) et de SiC (droite) avant et apres chloration (34). 51
Figure II-2. Vue en projection [100] du TiC avant (gauche) et apres (droite) chloration. 52
Figure II-3. Principe de la spectroscopie Raman. 53
Figure II-4. Modes de diffusion de l'onde incidente par l'echantillon. 53
Figure II-5. Structures de bandes d'energie du graphite (128, 129). 54
Figure II-6. Mode de vibration (A) E_{2G} et (B) A_{1G} du carbone. 55
Figure II-7. Evolution du rapport I(D)/I(G) avec la longueur des clusters de carbone (130). 56
Figure II-8. Isothermes d'adsorption-desorption definies par l'IUPAC (133). 57
Figure II-9. Principe de pulverisation par bombardement ionique d'une cible. 60
Figure II-10. Equipements destines au procede de gravure laser. 64
Figure II-11. Circuit equivalent d'une cellule electrochimique 65
Figure II-12. Voltammogrammes obtenus pour un supercondensateur (gauche) et un accumulateur (droite) (140). 66
Figure II-13. Courbes de charge/decharge galvanostatique obtenue pour un supercondensateur (gauche) et une batterie (droite) (140). 67
Figure II-14. Chute ohmique due a la resistance de cellule 68
Figure II-15. Diagramme de Nyquist correspondant a une electrode de carbone poreux. 70
Figure III-1. Evolution de la morphologie des films de TiC avec la temperature de depot. (A) Diffractogrammes correspondant aux films de TiC deposes a TA, 500, 600, 700 et 750°C et (B) suivi de l'orientation cristalline avec la temperature. 76
Figure III-2. Observations MEB d'un film de TiC depose (A) a TA et (B) 750°C sur wafer de silicium a 10^{-3}mbar sous argon. 77
Figure III-3. (A) Evolution de la rugosite des films minces de TiC en fonction de la temperature de depot et (B) images de la surface correspondantes. 78
Figure III-4. Evolution de la morphologie des films de TiC en fonction de la pression de depot. 79
Figure III-5. (A) Diffractogrammes enregistres pour des films de TiC deposes a differentes pressions et (B) evolution de l'orientation cristalline 80
Figure III-6. Evolution des valeurs de rugosite des films de TiC en fonction de la pression de depot. 81
Figure III-7. Influence de la pression de depot sur les contraintes et la resistivite des films de TiC. 82

FIGURE III-8. EVOLUTION DU RATIO ATOMIQUE TI/C EN FONCTION DE LA PRESSION DE DEPOT. 83
FIGURE III-9. SPECTRES RAMAN ENREGISTRES AVEC UNE LONGUEUR D'ONDE DE 473 NM POUR LA CIBLE DE TIC (ROUGE) ET UN FILM DE TIC DEPOSE A TA A 10^{-2} MBAR (BLEU). 84
FIGURE III-10. (A) OBSERVATION MET DE LA COUPE TRANSVERSALE D'UN FILM DE TIC ET IMAGES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE CORRESPONDANT (B) A L'INTERFACE SI/TIC, (C) A LA BASE DES COLONNES ET (D) AU MILIEU DES COLONNES DE TIC. (E) IMAGES HAUTE RESOLUTION DES CRISTAUX DE TIC A L'INTERFACE SI/TIC ET (F) DANS LE VOLUME DU FILM (G) ORIENTES (111). (H) DES LIGNES DE DISLOCATIONS SONT EGALEMENT VISIBLES DE PART ET D'AUTRE DES CRISTAUX. 85
FIGURE III-11. AUGMENTATION DE L'EPAISSEUR DES FILMS DE TIC. 86
FIGURE III-12. CORRELATION ENTRE RUGOSITE ET MORPHOLOGIE DES COLONNES DE TIC LORSQUE L'EPAISSEUR AUGMENTE. 87
FIGURE III-13. (A) DIFFRACTOGRAMMES ENREGISTRES POUR DIFFERENTES EPAISSEURS DE FILMS DE TIC ET (B) RATIO D'INTENSITE DES PLANS (111) ET (200) CORRESPONDANTS. 88
FIGURE IV-1. PROCEDE DE FABRICATION DES FILMS DE TIC-CDC INTEGRES SUR WAFER DE SILICIUM. 92
FIGURE IV-2. SPECTRE RAMAN D'UN FILM DE TIC-CDC PREPARE A 450°C. 93
FIGURE IV-3. CLICHES MEB DE (A) LA SURFACE ET (B) LA COUPE TRANSVERSALE D'UNE ELECTRODE DE TIC-CDC CHLOREE A 450°C PENDANT 5 MIN. 94
FIGURE IV-4. CLICHE MET DE L'INTERFACE TIC/CDC ET FIGURES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE CORRESPONDANTES. 95
FIGURE IV-5. IMAGE AFM DE LA SURFACE D'UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 450°C. 95
FIGURE IV-6. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 100 $MV.S^{-1}$ EN MILIEU 1M H_2SO_4 POUR DES ELECTRODES DE TIC-CDC PREPAREES A 450°C AVEC OU SANS RECUIT SOUS VIDE. 96
FIGURE IV-7. MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE DE RESIDUS CHLORES AU SEIN (A) D'UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 450°C PAR EDX (B) DU CARBONE, (C) DU TITANE ET (D) DU CHLORE. (E) CONFIRMATION DE L'INTERET DU RECUIT SOUS VIDE PAR EDX ET (F) SPECTROSCOPIE AUGER. 97
FIGURE IV-8. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES DE 1 $MV.S^{-1}$ A 100 $MV.S^{-1}$ APRES RECUIT SOUS VIDE POUR UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 450°C ET TESTEE EN MILIEU 1M H_2SO_4. 98
FIGURE IV-9. EVOLUTION DE LA CAPACITE EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES EFFECTUES A UNE VITESSE DE 100 $MV.S^{-1}$. 99
FIGURE IV-10. COMPORTEMENT MECANIQUE D'UN FILM DE CDC INTEGRE SUR SUBSTRAT SI OBTENU PAR CHLORATION DE TIC A 450°C ET RECUIT SOUS VIDE A 600°C. 100
FIGURE IV-11. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 10 $MV.S^{-1}$ EN MILIEU 1M H_2SO_4 POUR DES ELECTRODES DE TIC-CDC PREPAREES A DIFFERENTES TEMPERATURES. 102
FIGURE IV-12. DIAGRAMMES DE NYQUIST ENREGISTRES DE 100 KHZ A 10 MHZ A L'OCV POUR DES ELECTRODES DE TIC-CDC PREPAREES A 350°C, 400°C, 450°C ET 500°C. 102
FIGURE IV-13. (A) VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES EN MILIEU 1M H_2SO_4 A 5 $MV.S^{-1}$ POUR DES FILMS DE TIC DEPOSES A DIFFERENTES PRESSIONS ET CHLORES A 450°C ET (B) CAPACITES VOLUMIQUES CORRESPONDANTES. (C) INTERET DE LA PRESSION DE DEPOT DU TIC CONCERNANT LES PERFORMANCES DES ELECTRODES DE TIC-CDC. 104
FIGURE IV-14. (A) FILM ET (B) MICRO-ELECTRODE A MOTIF EN PEIGNE AUTO-SUPPORTES OBTENUS PAR CHLORATION COMPLETE DE TIC A 450°C. (C) CLICHE MEB D'UN FILM PLAT ET (D) D'UN ROULEAU DE CDC MANIPULABLES. 106
FIGURE IV-15. (A) FILM DE CDC AUTO-SUPPORTE PREPARE A 450°C (B) TRANSFERE SUR SUBSTRAT PET ET (C) TESTE PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE EN MILIEU 1M H_2SO_4. 107

FIGURE IV-16. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES EN MILIEU 2M $EMIBF_4$+ACN A 50 $mV.s^{-1}$ POUR DES ELECTRODES DE TIC-CDC PREPAREE A (A) 450°C ET (B) 700°C. 108
FIGURE IV-17. (A) ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 700°C ET (B) CLICHE MEB CORRESPONDANT. 109
FIGURE IV-18. (A) ISOTHERME D'ADSORPTION AR OBTENUE A 77 K ET (B) DISTRIBUTION DE TAILLES DE PORES DETERMINEE PAR ADSORPTION CO_2 A 298 K POUR DES FILMS DE CDC PREPARES A 450°C ET RECUITS SOUS VIDE. 110
FIGURE IV-19. (A) ISOTHERME D'ADSORPTION AR OBTENUE A 77 K ET (B) DISTRIBUTION DE TAILLES DE PORES DETERMINEE PAR ADSORPTION CO_2 A 298 K POUR DES FILMS DE CDC PREPARES A 700°C ET RECUITS SOUS H_2. 111
FIGURE IV-20. SPECTRE RAMAN ENREGISTRE POUR UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 700°C. 112
FIGURE IV-21. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 50 $mV.s^{-1}$ POUR UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 700°C EN ELECTROLYTE ORGANIQUE DE $EMIBF_4$ DILUE A 2M EN ACN (CERCLES VIDES) ET PC (CERCLES PLEINS) 113
FIGURE IV-22. (A) EVOLUTION DE LA PARTIE REELLE C' ET (B) IMAGINAIRE C'' DE LA CAPACITE AVEC LA FREQUENCE POUR LES ELECTROLYTES A BASE D'ACN (CERCLES VIDES) ET DE PC (CERCLES PLEINS)..... 114
FIGURE IV-23. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 50 $mV.s^{-1}$ POUR UN FILM DE CDC DE 7,0 µM INTEGRE SUR SILICIUM PREPARE A 700°C ET TESTE EN MILIEU 2M EMIBF4 + ACN (CERCLES VIDES) ET PC (CERCLES PLEINS)..... 116
FIGURE IV-24. DIAGRAMMES DE NYQUIST ENREGISTRES A -1,3 V VS AG ET + 1,1 V VS AG POUR UN FILM DE CDC DE 7,0 µM PREPARE A 700°C EN 2M EMIBF4 + PC. 117
FIGURE IV-25. (A) EVOLUTION EN FREQUENCE DE LA PARTIE REELLE C' ET (B) IMAGINAIRE C'' DE LA CAPACITE D'UN FILM DE CDC DE 7,0 µM D'EPAISSEUR TESTE EN MILIEUX 2M $EMIBF_4$ + ACN (CERCLES VIDES) ET PC (CERCLES PLEINS). 118
FIGURE IV-26. EVOLUTION DE LA CAPACITE DES FILMS DE CDC DE 2,1µM (TIRETS) ET 7,0 µM (LIGNE CONTINUE) DELIVREE EN FONCTION DE LA VITESSE DE BALAYAGE EN MILIEUX (A) 2M $EMIBF_4$ + ACN ET (B) PC 119
FIGURE IV-27. EVOLUTION DE LA CAPACITE D'UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 700°C EN ELECTROLYTE ORGANIQUE DE EMIBF4 DILUE EN (A) ACN ET (B) PC. 120
FIGURE IV-28. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES EN MILIEU 2M EMIBF4 + PC A 50 $mV.s^{-1}$ POUR DES ELECTRODES DE TIC-CDC CHLOREES A DIFFERENTES TEMPERATURES..... 121
FIGURE IV-29. DIAGRAMMES DE NYQUIST ENREGISTRES A + 0,5 V EN MILIEU 2M EMIBF4 + PC POUR DES ELECTRODES DE TIC-DC PREPAREES A DIFFERENTES TEMPERATURES. 122
FIGURE IV-30. DIAGRAMMES DE NYQUIST ENREGISTRES A - 0,7 V EN MILIEU 2M EMIBF4 + PC POUR DES ELECTRODES DE TIC-CDC PREPAREES A DIFFERENTES TEMPERATURES. 123
FIGURE IV-31. EVOLUTION (A) DU MODULE D'YOUNG E ET (B) DE LA DURETE H DES FILMS DE CDC AVEC LA TEMPERATURE DE CHLORATION. 124
FIGURE IV-32. EVOLUTION DU RAPPORT I(D)/I(G) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CHLORATION. 125
FIGURE IV-33. PRINCIPE DE GREFFAGE DE MOLECULE ELECTROACTIVE A PARTIR DE LA REDUCTION D'UN CATION DIAZONIUM. 126
FIGURE IV-34. MECANISME DE REDUCTION DES GROUPEMENTS QUINONES DE L'ANTHRAQUINONE (A) EN MILIEU ACIDE ET (B) EN MILIEU BASIQUE (194). 126
FIGURE IV-35. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 50 $mV.s^{-1}$ EN MILIEU 1M KOH POUR UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 450°C AVANT (TIRETS) ET APRES GREFFAGE CHIMIQUE (RECTANGLES VIDES). 128
FIGURE IV-36. BALAYAGE CATHODIQUE REALISE AVEC UN ELECTROLYTE DE 0,1M NEt_4BF_4 + ACN CONTENANT L'AQ-1-DIAZONIUM EN CONCENTRATION 5 MM POUR UNE ELECTRODE DE (A) CARBONE VITREUX ET (B) DE TIC-CDC. 131

FIGURE IV-37. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 50 MV.S^{-1} EN MILIEU 1M KOH POUR UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE (A) A 450°C ET (B) A 700°C AVANT (TIRETS) ET APRES (SYMBOLES) GREFFAGE ELECTROCHIMIQUE. 133

FIGURE IV-38. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 50 MV.S^{-1} EN MILIEU 1M KOH POUR UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 700°C AVANT (TIRETS) ET APRES (CERCLES PLEINS) GREFFAGE ELECTROCHIMIQUE REALISE A E_{RED}. 134

FIGURE IV-39. DIAGRAMMES DE NYQUIST OBTENUS EN MILIEU 1M KOH POUR UNE ELECTRODE DE TIC-CDC PREPAREE A 700°C AVANT (CERCLES VIDES) ET APRES (CERCLES PLEIN) GREFFAGE ELECTROCHIMIQUE A E_{RED}. 136

FIGURE IV-40. (A) VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 20 MV.S^{-1} PENDANT 500 CYCLES. (B) EVOLUTION DE LA CHARGE COULOMBIQUE Q_{AQ} ET DE LA CAPACITE DE DOUBLE COUCHE C_{EDLC} AU COURS DU CYCLAGE. 137

FIGURE V-1. PROCEDE DE FABRICATION DES MOTIFS INTERDIGITES DE TIC. 143

FIGURE V-2. CLICHE MEB DE LA COUPE TRANSVERSALE D'UN ECHANTILLON DE SI/SIO_2/TIC RECOUVERT DE RESINE APRES EXPOSITION ET DEVELOPPEMENT. 144

FIGURE V-3. CLICHES MEB DE LA COUPE TRANSVERSALE D'UN ECHANTILLON DE SI/SIO_2/TIC RECOUVERT DE RESINE APRES GRAVURE RIE/ICP. 145

FIGURE V-4. (A) CLICHE MEB DE LA COUPE TRANSVERSALE D'UN ECHANTILLON DE SI/SIO2/TIC APRES GRAVURE RIE/ICP ET DELAQUAGE ET (B) ZOOM SUR UNE ZONE DE TIC GRAVEE. 146

FIGURE V-5. VUE DE DESSUS DE DEUX DOIGTS INTERDIGITES DE TIC SEPARES PAR UN INTER-ESPACE DE SI. 147

FIGURE V-6. WAFER DE SILICIUM COMPORTANT QUARANTE MICRO-SUPERCONDENSATEURS A ELECTRODES INTERDIGITEES..... 148

FIGURE V-7. (A) CLICHE MEB DE LA COUPE TRANSVERSALE D'UN MICRO-SUPERCONDENSATEUR DE TIC-CDC. (B) OBSERVATION D'UN DOIGT DE TIC-CDC A L'INTERFACE ELECTRODE/ ESPACEMENT ET (C) AU CŒUR DE L'ELECTRODE. 150

FIGURE V-8. EVALUATION DU CARACTERE SEMI-CONDUCTEUR DU FILM DE CDC PAR CONTACT DEUX POINTES..... 151

FIGURE V-9. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 10 MV.S^{-1} POUR UN MICRO-SUPERCONDENSATEUR TESTE EN MILIEU 1M H_2SO_4 ET EN PVA/H_2SO_4. 152

FIGURE V-10. DIAGRAMMES DE NYQUIST ENREGISTRES A E_{OCV} = 0 V POUR UN MICRO-SUPERCONDENSATEUR DE TIC-CDC TESTE EN ELECTROLYTE LIQUIDE ET EN ELECTROLYTE GELIFIE A BASE DE H_2SO_4. 153

FIGURE V-11. COURBES DE CHARGE ET DECHARGE GALVANOSTATIQUES ENREGISTREES A 0,3 MA.CM^{-2} AVEC DES ELECTROLYTES LIQUIDE ET GELIFIE A BASE DE H_2SO_4. 154

FIGURE V-12. (A) VOLTAMMOGRAMME ENREGISTRE A 10 MV.S^{-1} ET (B) DIAGRAMME DE NYQUIST OBTENU A L'OCV POUR UN MICRO-SUPERCONDENSATEUR DE TIC-CDC EN 1M H_2SO_4 155

FIGURE V-13. (A) VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A FORTES VITESSES DE BALAYAGE ET (B) EVOLUTION DES VALEURS DE CAPACITE EN PUISSANCE. 156

FIGURE V-14. EVOLUTION DE C' (RECTANGLES VIDES) ET C'' (RECTANGLES PLEINS) AVEC LA FREQUENCE. 157

FIGURE V-15. DIAGRAMME DE RAGONE REPERTORIANT LES MICRO-SUPERCONDENSATEURS A ELECTRODES INTERDIGITEES REPORTES JUSQU'A PRESENT. NOS TRAVAUX SONT REPRESENTES PAR DES BOULES DE COULEUR BLEUE POUR LES MICRO-SUPERCONDENSATEURS DE CDC TESTES EN MILIEU 1M H_2SO_4 ; EN COULEUR ROUGE POUR LES ELECTRODES DE TIC-CDC TESTEES EN MILIEU 2M $EMIBF_4$ + ACN (CHAPITRE 4) ET REPORTEES EN CONFIGURATION PLAQUES PARALLELES. 158

FIGURE VI-1. DECOMPOSITION LASER DE RU(COD)(COT) SUR SUBSTRAT POLYIMIDE. UNE FEUILLE DE KAPTON™ EST RECOUVERTE D'UN COLLECTEUR DE TI/AU PAR EVAPORATION (1) ET LE MELANGE RU(COD)(COT) / ACETATE DE CELLULOSE EST DEPOSE PAR TOURNETTE (2). L'ECRITURE SELON UN MOTIF CARRE EST ALORS REALISEE (3). L'ELECTRODE DE

KAPTON™/TI/AU/RU(COD)(COT) DECOMPOSE EST ENSUITE LAVEE A L'ACETONE ET L'ETHANOL (4) POUR REVELER LE MATERIAU DEPOSE (5). 164
FIGURE VI-2. ELECTRODE FLEXIBLE DE KAPTON™/TI/AU/RUO_2 PREPAREE PAR DECOMPOSITION DE PRECURSEUR RU(COD)(COT). 164
FIGURE VI-3. DIFFRACTOGRAMME OBTENU POUR UN DEPOT REALISE PAR ECRITURE LASER DE RU(COD)(COT) SUR KAPTON™/TI/AU. 165
FIGURE VI-4. SPECTRES XPS HAUTE RESOLUTION DES NIVEAUX RU (3D) (A) AVANT ET (B) APRES EROSION AU PLASMA ARGON PENDANT 30 S DE LA SURFACE DE L'ELECTRODE DE KAPTON™/TI/AU/RU(COD)(COT) DECOMPOSE. 167
FIGURE VI-5. SPECTRES XPS HAUTE RESOLUTION DU NIVEAU RU (3D). 167
FIGURE VI-6. SPECTRE XPS HAUTE RESOLUTION DU NIVEAU O (1S) (A) AVANT ET (B) APRES EROSION AU PLASMA ARGON PENDANT 30 S DE LA SURFACE DE L'ELECTRODE DE KAPTON™/TI/AU/RU(COD)(COT) DECOMPOSE. 168
FIGURE VI-7. CLICHES MEB DE LA SURFACE D'UNE ELECTRODE DE KAPTON™/TI/AU/RUO_2 (A) INCLINEE ET (B) VUE DU DESSUS. (C) IDENTIFICATION DE LA PRESENCE DE RUTHENIUM PAR ANALYSE EDX (COULEUR BLEUE). (D) OBSERVATION DE LA MORPHOLOGIE EN FLOCONS CONSTITUANT LES ILOTS DE RUO_2. 169
FIGURE VI-8. DECOMPOSITION LASER DE RU(COD)(COT) SUR SUBSTRAT SI/TI/AU (GAUCHE). LE MATERIAU DECOMPOSE ADHERE AU SUBSTRAT APRES PASSAGE DU FAISCEAU LASER (DROITE). 170
FIGURE VI-9. VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRES A 100 $mV.s^{-1}$ EN MILIEU 1M H_2SO_4 POUR DES ELECTRODES DE RU(COD)(COT) DECOMPOSE SUR SUBSTRAT (A) SI/TI/AU ET (B) KAPTON™/TI/AU. 171
FIGURE VI-10. OBSERVATION DE L'INTERFACE ENTRE LE SUBSTRAT FLEXIBLE NU ET LE DEPOT DE RUO_2 EN MODE CONFOCAL (HAUT) ET PROFIL 2D CORRESPONDANT (BAS). 172
FIGURE VI-11. (A) VUE EN COUPE TRANSVERSALE D'UNE ELECTRODE DE KAPTON™/TI/AU/RUO_2. (B) MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE D'UNE FINE COUCHE DE RUTHENIUM (ROUGE) DEPOSEE SUR LE SUBSTRAT (AU EN VERT, O EN BLEU). 172
FIGURE VI-12. DETERMINATION DE L'EPAISSEUR DE RUO_2 OBTENUE PAR DECOMPOSITION LASER DE RU(COD)(COT). 173
FIGURE VI-13. (A) VOLTAMMOGRAMME ET (B) VALEURS DE CAPACITES DELIVREES A DIFFERENTES VITESSES DE BALAYAGE POUR UNE ELECTRODE DE 5-KAPTONTM/TI/AU/RUO_2. 174
FIGURE VI-14. COUCHE OBTENUE APRES ELD D'UNE ELECTRODE DE KAPTON™/TI/AU/RUO_2.1,8H_2O 176
FIGURE VI-15. OBSERVATION AU MICROSCOPE OPTIQUE D'UN FILM D'ACETATE DE CELLULOSE / $HAUCL_4$.3H_2O / RUO_2.xH_2O DECOMPOSE AU LASER SUR KAPTON™/TI/AU. 177
FIGURE VI-16. (A) DIFFRACTOGRAMME OBTENU APRES DEPOT PAR ECRITURE LASER DE $HAUCL_4$.3H_2O / RUO_2.xH_2O SUR KAPTON™/TI/AU. LES PLANS (111) DU TI/AU SONT MASQUES POUR REVELER LA PRESENCE DE RUO_2 DANS L'ELECTRODE. 178
FIGURE VI-17. (A) CLICHE MEB CORRESPONDANT A UNE ELECTRODE DE KAPTON™/TI/AU/RUO_2. (B) LE DEPOT CROIT SUR LE SUBSTRAT SOUS FORME DE FORET (C) CONSTITUEES D'ARBRES (D) CONTENANT DU RU. 179
FIGURE VI-18. (A) CV A 20 $mV.s^{-1}$ ET (B) DIAGRAMME DE NYQUIST ENREGISTRES POUR UNE ELECTRODE DE KAPTON™/TI/AU/RUO_2 EN MILIEU 1M H_2SO_4. 180
FIGURE VI-19. EVOLUTION DE LA CAPACITE EN FONCTION DE LA VITESSE DE BALAYAGE. 181
FIGURE VI-20. (A) INFLUENCE DE LA TENEUR EN $HAUCL_4$.3H_2O SUR LA CAPACITE DE L'ELECTRODE ET (B) LA QUANTITE DE RUO_2 FINALEMENT DEPOSEE. 182

FIGURE VI-21. PROCEDE DE FABRICATION DE MICRO-SUPERCONDENSATEURS FLEXIBLES PAR ECRITURE LASER DE RuO_2 COMMERCIAL. UN MELANGE $HAuCl_4.3H_2O$ / ACETATE DE CELLULOSE EST DEPOSE PAR TOURNETTE (1), SUIVI DU $RuO_2.xH_2O$ (2). LA MISE EN FORME DU FILM AINSI DEPOSE SELON UN MOTIF A ELECTRODES INTERDIGITEES EST ALORS REALISEE (3). LE DEPOT DE Au/RuO_2 SUR KAPTON™ EST ALORS LAVE A L'ACETONE ET L'ETHANOL (4) POUR REVELER LE DISPOSITIF DE STOCKAGE DE L'ENERGIE. 183

FIGURE VI-22. DIFFRACTOGRAMME OBTENU POUR UNE ELECTRODE DE KAPTON™/Au/RuO_2 184

FIGURE VI-23. CLICHES MEB DE (A) LA SURFACE ET (B) DE LA COUPE TRANSVERSALE D'UNE ELECTRODE DE KAPTON™/Au/RuO_2. (C) ZOOM SUR LA CROISSANCE EN BATONNETS EN VUE DE DESSUS ET (D) EN SECTION TRANSVERSE SUR LA COUCHE D'ACCROCHE D'AU. 185

FIGURE VI-24. (A) VOLTAMMOGRAMME ENREGISTRE A 20 $mV.s^{-1}$ ET (B) DIAGRAMME DE NYQUIST OBTENU POUR UNE ELECTRODE DE Au/RuO_2 INTEGREE SUR KAPTON™ SANS COLLECTEUR DE COURANT. 186

FIGURE VI-25. MICRO-SUPERCONDENSATEUR DE Au/RuO_2 REALISE PAR ELD SUR KAPTON™. 187

FIGURE VI-26. PREPARATION DE MICRO-SUPERCONDENSATEURS A ELECTRODES INTERDIGITEES PAR ECRITURE LASER DE $HAuCl_4$ ET $RuO_2.1,8H_2O$ SUR UNE FEUILLE DE KAPTON™. 187

FIGURE VI-27. DIFFERENTES GEOMETRIES DE MICRO-SUPERCONDENSATEURS OBTENUES GRACE AU PROCEDE D'ECRITURE LASER... 188

FIGURE VI-28. (A) VOLTAMMOGRAMME ENREGISTRE A 5 $mV.s^{-1}$ ET (B) DIAGRAMME DE NYQUIST OBTENUS POUR UN MICRO-SUPERCONDENSATEUR INTEGRE SUR KAPTON™ SANS COLLECTEUR DE COURANT. 189

FIGURE VI-29. (A) VOLTAMETRIES CYCLIQUES ET (B) EVOLUTION DE LA CAPACITE DU MICRO-SUPERCONDENSATEUR FLEXIBLE A DES VITESSES DE BALAYAGE DE 0,005 A 1 $V.s^{-1}$. 190

FIGURE VI-30. DIAGRAMME DE RAGONE REPERTORIANT LES MICRO-SUPERCONDENSATEURS A ELECTRODES INTERDIGITEES REPORTES JUSQU'A PRESENT. NOS TRAVAUX SONT REPRESENTES PAR DES BOULES DE COULEUR BLEUE POUR LES MICRO-SUPERCONDENSATEURS DE KAPTON™/Au/RuO_2 TESTES EN MILIEU 1M H_2SO_4. 191

FIGURE VI-31. RETENTION DE CAPACITE DU MICRO-SUPERCONDENSATEUR FLEXIBLE SUR 10000 CYCLES. 192

FIGURE VI-32. COURBES DE CHARGE/DECHARGE GALVANOSTATIQUE OBTENUES POUR UN MICRO-SUPERCONDENSATEUR FLEXIBLE DE Au/RuO_2 193

FIGURE VI-33. GRAVURE LASER DE HAUCL4.3H2O ET DE NIO COMMERCIAL SUR KAPTON™. 194

FIGURE VI-34. (A) EVOLUTION DE LA SIGNATURE ELECTROCHIMIQUE D'UNE ELECTRODE DE KAPTON™/AU/NIO TESTEE A 5 $mV.s^{-1}$ EN 1M KOH ET (B) VALEURS DE CHARGE DELIVREES EN FONCTION DE LA VITESSE DE BALAYAGE. 195

Liste des Tableaux

TABLEAU I-1. CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES ELECTROLYTES DE TYPE AQUEUX, ORGANIQUES ET LIQUIDES IONIQUES. 24
TABLEAU II-1. TAILLE MOYENNE DE PORES ET SURFACES BET DE CDC ISSUS DE DIFFERENTS CARBURES (127) 52
TABLEAU III-1. DESCRIPTION DU PROCESSUS DE PULVERISATION CATHODIQUE 75
TABLEAU IV-1. VITESSES DE CHLORATION OBSERVEES POUR DES FILMS DE TIC DEPOSES A DIFFERENTES PRESSIONS 103

Références

1. M. Beidaghi and Y. Gogotsi. Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 7**,** 867–884 (**2014**).
2. Z. L. Wang and W. Wu. Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-/nanosystems. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 51**,** 11700–11721 (**2012**).
3. https://www.sciencesetavenir.fr/archeo-paleo/ethnologie/la-population-mondiale-atteindra-9-8-milliards-d-humains-en-2050_114065. (Accessed: 8th August 2017)
4. J. Yick, B. Mukherjee, and D. Ghosal. Wireless sensor network survey. *Comput. Networks*, 52**,** 2292–2330 (**2008**).
5. www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-4217/ed4217.pdf. (Accessed: 8th August 2017)
6. N. Srivastava. Challenges of next-generation wireless sensor networks and its impact on society. *J. Telecommun.*, 1**,** 128–133 (**2010**).
7. M. A. Karami and D. J. Inman. Powering pacemakers from heartbeat vibrations using linear and nonlinear energy harvesters. *Appl. Phys. Lett.*, 100**,** 1–5 (**2012**).
8. J. A. Paradiso and T. Starner. Energy scavenging for mobile and wireless electronics. *IEEE Pervasive Comput.*, 4**,** 18–27 (**2005**).
9. R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, M. Bedjaoui, and J. Ubrig. Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process. *Appl. Surf. Sci.*, 256**,** 54–57 (**2009**).
10. S. D. Jones, J. R. Akridge, and F. K. Shokoohi. Thin film rechargeable Li batteries. *Solid State Ion.*, 69**,** 357–368 (**1994**).
11. B. E. Conway. *Electrochemical supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. (New York, Kluwer Academic/Plenum publisher, **1999**).
12. http://www.supercondensateur.com/batterie-vs-supercondensateur. (Accessed: 20th July 2017)
13. P. Simon and Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 7**,** 845–854 (**2008**).
14. http://www.sii.co.jp/en. (Accessed: 28th September 2017)
15. M. Brunet and D. Pech. Micro-supercondensateurs : enjeux technologiques et

applications. *Tech. l'ingénieur*, re210**,** 1–10 (**2012**).

16. J. H. Pikul, H. Gang Zhang, J. Cho, P. V Braun, and W. P. King. High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes. *Nat. Commun.*, 4**,** 1732 (**2013**).
17. Y. Gogotsi and P. Simon. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science*, 334**,** 917–918 (**2011**).
18. Y. S. Yoon, W. I. Cho, J. H. Lim, and D. J. Choi. Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films. *J. Power Sources*, 101**,** 126–129 (**2001**).
19. N. A. Kyeremateng, T. Brousse, and D. Pech. Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. *Nat. Nanotechnol.*, 12**,** 7–15 (**2017**).
20. C. B. Arnold, R. C. Wartena, K. E. Swider-Lyons, and A. Pique. Direct-write planar microultracapacitors by laser engineering. *J. Electrochem. Soc.*, 150**,** A571 (**2003**).
21. Y.-Y. Peng, B. Akuzum, N. Kurra, M.-Q. Zhao, M. Alhabeb, B. Anasori, E. C. Kumbur, H. N. Alshareef, M.-D. Ger, and Y. Gogotsi. All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 7**,** 867–884 (**2016**).
22. 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*, 230**,** 230–235 (**2013**).
23. 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*, 5**,** 4119–22 (**2013**).
24. N. Liu and Y. Gao. Recent progress in micro-supercapacitors with in-plane interdigital electrode architecture. *Small*, 1701989 (**2017**).
25. T. Brousse, D. Belanger, and J. W. Long. To be or not to be pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.*, 162**,** A5185–A5189 (**2015**).
26. O.Stern. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 30**,** 508–516 (**1924**).
27. R. Kötz and M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 45**,** 2483–2498 (**2000**).
28. P. Simon and A. Burke. Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more. *Electrochem. Soc. Interface*, 17**,** 38–43 (**2008**).
29. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol,

and T. Siemieniewska. IUPAC recommendations. *Pure Appl. Chem.*, 57**,** 603 (**1985**).

30. C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, and F. Béguin. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon N. Y.*, 43**,** 1293–1302 (**2005**).
31. E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, and F. Béguin. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes. *Carbon N. Y.*, 44**,** 2498–2507 (**2006**).
32. J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, and Y. Gogotsi. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *J. Power Sources*, 158**,** 765–772 (**2006**).
33. 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*, 313**,** 1760–1763 (**2006**).
34. Y. Gogotsi and V. Presser. *Carbon nanomaterials*. (Boca Raton, FL, CRC Press, **2006**).
35. C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P. A. Madden, B. Daffos, P.-L. Taberna, P. Simon, and M. Salanne. Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors. *Nat. Commun.*, 4**,** 2–7 (**2013**).
36. M. D. Levi, S. Sigalov, D. Aurbach, and L. Daikhin. In situ electrochemical quartz crystal admittance methodology for tracking compositional and mechanical changes in porous carbon electrodes. *J. Phys. Chem. C*, 117**,** 14876–14889 (**2013**).
37. W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna, and P. Simon. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) study of ion dynamics in nanoporous carbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 136**,** 8722–8728 (**2014**).
38. M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger. Charge storage mechanism of MnO2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chem. Mater.*, 16**,** 3184–3190 (**2004**).
39. O. Ghodbane, J. L. Pascal, and F. Favier. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO2-based electrochemical supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1**,** 1130–1139 (**2009**).
40. J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 142**,** 2699 (**1995**).
41. S. Makino, T. Ban, and W. Sugimoto. Towards implantable bio-supercapacitors: pseudocapacitance of ruthenium oxide nanoparticles and nanosheets in acids, buffered solutions, and bioelectrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 162**,** A5001–A5006 (**2015**).
42. J. W. Kim, V. Augustyn, and B. Dunn. The effect of crystallinity on the rapid pseudocapacitive response of Nb2O5. *Adv. Energy Mater.*, 2**,** 141–148 (**2012**).

43. J. Come, V. Augustyn, J. W. Kim, P. Rozier, P.-L. Taberna, P. Gogotsi, J. W. Long, B. Dunn, and P. Simon. Electrochemical kinetics of nanostructured Nb2O5 electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 161**,** A718–A725 (**2014**).

44. K. Naoi and M. Morita. Advanced polymers as active materials and electrolytes for electrochemical capacitors and hybrid capacitor systems. *Electrochem. Soc. Interface*, 17**,** 44–48 (**2008**).

45. K. Naoi and P. Simon. New materials and new confgurations for advanced electrochemical capacitors. *Electrochem. Soc. Interface*, 17**,** 34–37 (**2008**).

46. B. E. Conway and W. G. Pell. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *J. Solid State Electrochem.*, 7**,** 637–644 (**2003**).

47. L. Negre, B. Daffos, P. L. Taberna, and P. Simon. Solvent-free electrolytes for electrical double layer capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 162**,** A5037–A5040 (**2015**).

48. M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta*, 51**,** 5567–5580 (**2006**).

49. 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.*, 2**,** 2396–2401 (**2011**).

50. R. Lin, P. Huang, J. Ségalini, C. Largeot, P. L. Taberna, J. Chmiola, Y. Gogotsi, and P. Simon. Solvent effect on the ion adsorption from ionic liquid electrolyte into sub-nanometer carbon pores. *Electrochim. Acta*, 54**,** 7025–7032 (**2009**).

51. H. Gao and K. Lian. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. *RSC Adv.*, 4**,** 33091 (**2014**).

52. 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.*, 4**,** 1475–1483 (**2013**).

53. J. Le Bideau, L. Viau, and A. Vioux. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem Soc Rev*, 40**,** 907–925 (**2011**).

54. 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.*, 3**,** A112–A115 (**2014**).

55. X. Tian, M. Shi, X. Xu, M. Yan, L. Xu, A. Minhas-Khan, C. Han, L. He, and L. Mai. Arbitrary shape engineerable spiral micropseudocapacitors with ultrahigh energy and power densities. *Adv. Mater.*, 27**,** 7476–7482 (**2015**).

56. 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*, 195**,** 1266–1269 (**2010**).
57. 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.*, 18**,** 467–473 (**2012**).
58. 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.*, 28**,** 2217–2222 (**2016**).
59. D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, and P. Simon. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nat. Nanotechnol.*, 5**,** 651–654 (**2010**).
60. H. C. Huang, C. J. Chung, C. Te Hsieh, P. L. Kuo, and H. Teng. Laser fabrication of all-solid-state microsupercapacitors with ultrahigh energy and power based on hierarchical pore carbon. *Nano Energy*, 21**,** 90–105 (**2016**).
61. 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. *J. Power Sources*, 225**,** 240–244 (**2013**).
62. 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*, 2**,** 7170 (**2014**).
63. 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.*, 6**,** 496–500 (**2011**).
64. L. Wei, N. Nitta, and G. Yushin. Lithographically patterned thin activated carbon films as a new technology platform for on-chip devices. *ACS Nano*, 7**,** 6498–6506 (**2013**).
65. 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*, 2**,** 7997–8002 (**2014**).
66. 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.*, 2**,** 1500067 (**2015**).
67. J. H. Sung, S. J. Kim, and K. H. Lee. Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes. *J. Power Sources*, 124**,** 343–350 (**2003**).
68. N. Kurra, M. K. Hota, and H. N. Alshareef. Conducting polymer micro-supercapacitors

for flexible energy storage and Ac line-filtering. *Nano Energy*, 13**,** 500–508 (**2015**).

69. H. K. Kim, T. Y. Seong, J. H. Lim, W. Cho, and Y. Soo Yoon. Electrochemical and structural properties of radio frequency sputtered cobalt oxide electrodes for thin-film supercapacitors. *J. Power Sources*, 102**,** 167–171 (**2001**).

70. J. N. Broughton and M. J. Brett. Investigation of thin sputtered Mn films for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 49**,** 4439–4446 (**2004**).

71. M. Heon, S. Lofland, J. Applegate, R. Nolte, E. Cortes, J. D. Hettinger, P. L. Taberna, P. Simon, P. H. Huang, M. Brunet, and Y. Gogotsi. Continuous carbide-derived carbon films with high volumetric capacitance. *Energy Environ. Sci.*, 4**,** 135–138 (**2011**).

72. Y. Honda, T. Haramoto, M. Takeshige, H. Shiozaki, T. Kitamura, K. Yoshikawa, and M. Ishikawa. Performance of electric double-layer capacitor with vertically aligned MWCNT sheet electrodes prepared by transfer methodology. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10**,** A106–A110 (**2007**).

73. J. R. Miller, R. A. Outlaw, and B. C. Holloway. Graphene electric double layer capacitor with ultra-high-power performance. *Electrochim. Acta*, 56**,** 10443–10449 (**2011**).

74. 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.*, 13**,** 72–78 (**2013**).

75. C. C. Liu, D. S. Tsai, W. H. Chung, K. W. Li, K. Y. Lee, and Y. S. Huang. Electrochemical micro-capacitors of patterned electrodes loaded with manganese oxide and carbon nanotubes. *J. Power Sources*, 196**,** 5761–5768 (**2011**).

76. 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*, 205**,** 510–515 (**2012**).

77. A. Ponrouch, S. Garbarino, E. Bertin, and D. Guay. Ultra high capacitance values of Pt@RuO2 core-shell nanotubular electrodes for microsupercapacitor applications. *J. Power Sources*, 221**,** 228–231 (**2013**).

78. T. M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay, and D. Pech. Hydrous RuO2/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors. *Nano Energy*, 10**,** 288–294 (**2014**).

79. J. J. Jhao, C. H. Lin, T. K. Yeh, H. C. Wu, M. C. Tsai, and C. K. Hsieh. The coaxial nanostructure of ruthenium oxide thin films coated onto the vertically grown graphitic nanofibers for electrochemical supercapacitor. *Surf. Coatings Technol.*, 320**,** 263–269 (**2016**).

80. O. Barbieri, M. Hahn, A. Foelske, and R. Kotz. Effect of electronic resistance and water content on the performance of RuO2 for supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 153**,** A2049–A2054 (**2006**).

81. V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 7**,** 1597 (**2014**).

82. A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, and D. Pech. 3D RuO2 microsupercapacitors with remarkable areal energy. *Adv. Mater.*, 27**,** 6625–6629 (**2015**).

83. M. Xue, F. Li, J. Zhu, H. Song, M. Zhang, and T. Cao. Structure-based enhanced capacitance: In situ growth of highly ordered polyaniline nanorods on reduced graphene oxide patterns. *Adv. Funct. Mater.*, 22**,** 1284–1290 (**2012**).

84. W. Sun and X. Chen. Fabrication and tests of a novel three dimensional micro supercapacitor. *Microelectron. Eng.*, 86**,** 1307–1310 (**2009**).

85. Z. Liu, S. Liu, R. Dong, S. Yang, H. Lu, A. Narita, X. Feng, and K. Müllen. High power in-plane micro-supercapacitors based on mesoporous polyaniline patterned graphene. *Small*, 1603388 (**2017**).

86. M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour. Inkjet printing-process and its applications. *Adv. Mater.*, 22**,** 673–685 (**2010**).

87. S. Wang, N. Liu, J. Tao, C. Yang, W. Liu, Y. Shi, Y. Wang, J. Su, L. Li, and Y. Gao. Inkjet printing of conductive patterns and supercapacitors using a multi-walled carbon nanotube/Ag nanoparticle based ink. *J. Mater. Chem. A*, 3**,** 2407–2413 (**2015**).

88. 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.*, 22**,** 4501–4510 (**2012**).

89. J. H. Kim, K. W. Nam, S. B. Ma, and K. B. Kim. Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube film electrodes. *Carbon N. Y.*, 44**,** 1963–1968 (**2006**).

90. M. Q. Zhao, C. E. Ren, Z. Ling, M. R. Lukatskaya, C. Zhang, K. L. Van Aken, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance. *Adv. Mater.*, 27**,** 339–345 (**2015**).

91. K. U. Laszczyk, K. Kobashi, S. Sakurai, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, T. Yamada, and K. Hata. Lithographically integrated microsupercapacitors for compact, high performance, and designable energy circuits. *Adv. Energy Mater.*, 5**,** 6–11 (**2015**).

92. 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*, 196**,** 10465–10471 (**2011**).

93. J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, and H. S. White. Three-dimensional battery architectures. *Chem. Rev.*, 104**,** 4463–4492 (**2004**).

94. 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*, 252**,** 64–72 (**2014**).

95. M. Beidaghi, W. Chen, and C. Wang. Electrochemically activated carbon micro-electrode arrays for electrochemical micro-capacitors. *J. Power Sources*, 196**,** 2403–2409 (**2011**).

96. M. Beidaghi and C. Wang. Micro-supercapacitors based on three dimensional interdigital polypyrrole/C-MEMS electrodes. *Electrochim. Acta*, 56**,** 9508–9514 (**2011**).

97. E. Eustache, C. Douard, R. Retoux, C. Lethien, and T. Brousse. MnO2 thin films on 3D scaffold: microsupercapacitor electrodes competing with 'bulk' carbon electrodes. *Adv. Energy Mater.*, 5**,** 3–7 (**2015**).

98. M. Chan, D. Estève, J.-Y. Fourniols, C. Escriba, and E. Campo. Smart wearable systems: Current status and future challenges. *Artif Intell Med*, 56**,** 137–156 (**2012**).

99. S. Zhai, H. E. Karahan, L. Wei, Q. Qian, A. T. Harris, A. I. Minett, S. Ramakrishna, A. K. Ng, and Y. Chen. Textile energy storage: Structural design concepts, material selection and future perspectives. *Energy Storage Mater.*, 3**,** 123–139 (**2016**).

100. J. R. Miller. Valuing reversible energy storage. *Science*, 335**,** 1312–1313 (**2012**).

101. J. Maeng, C. Meng, and P. P. Irazoqui. Wafer-scale integrated micro-supercapacitors on an ultrathin and highly flexible biomedical platform. *Biomed. Microdevices*, 17**,** (**2015**).

102. X. Wang, X. Lu, B. Liu, D. Chen, Y. Tong, and G. Shen. Flexible energy-storage devices: Design consideration and recent progress. *Adv. Mater.*, 26**,** 4763–4782 (**2014**).

103. K. Jost, G. Dion, and Y. Gogotsi. Textile energy storage in perspective. *J. Mater. Chem. A*, 2**,** 10776–10787 (**2014**).

104. W. Si, C. Yan, Y. Chen, S. Oswald, L. Han, and O. G. Schmidt. On chip, all solid-state and flexible micro-supercapacitors with high performance based on MnOx/Au multilayers. *Energy Environ. Sci.*, 6**,** 3218–3223 (**2013**).

105. S. Sollami Delekta, A. D. Smith, J. Li, and M. Östling. Inkjet printed highly transparent and flexible graphene micro-supercapacitors. *Nanoscale*, 9**,** 6998–7005 (**2017**).

106. Y. Wang, Y. Shi, C. X. Zhao, J. I. Wong, X. W. Sun, and H. Y. Yang. Printed all-solid flexible microsupercapacitors: towards the general route for high energy storage devices. *Nanotechnology*, 25**,** 94010 (**2014**).

107. Z. Pei, H. Hu, G. Liang, and C. Ye. Carbon-based flexible and all-solid-state micro-

supercapacitors fabricated by inkjet printing with enhanced performance. *Nano-Micro Lett.*, 9**,** 19 (**2017**).

108. Y. Xu, I. Hennig, D. Freyberg, A. James Strudwick, M. Georg Schwab, T. Weitz, and K. Chih-Pei Cha. Inkjet-printed energy storage device using graphene/polyaniline inks. *J. Power Sources*, 248**,** 483–488 (**2014**).
109. H. Pang, Y. Zhang, W. Y. Lai, Z. Hu, and W. Huang. Lamellar K2CO3(P2O7)2.2H2O nanocrystal whiskers: high-performance flexible all-solid-state asymmetric micro-supercapacitors via inkjet printing. *Nano Energy*, 15**,** 303–312 (**2015**).
110. H. Xiao, Z.-S. Wu, L. Chen, F. Zhou, S. Zheng, W. Ren, H.-M. Cheng, and X. Bao. One-step device fabrication of phosphorene and graphene interdigital micro-supercapacitors with high energy density. *ACS Nano*, 11**,** 7284–7292 (**2017**).
111. C. B. Arnold. Laser-based technique for producing and embedding electrochemical cells and electronic components directly into circuit board materials, US Patent 6986199 B2. (**2003**).
112. C. B. Arnold, P. Serra, and A. Piqué. Laser direct-write techniques for printing of complex materials. *MRS Bull.*, 32**,** 23–32 (**2007**).
113. 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*, 25**,** 55401 (**2014**).
114. M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, 335**,** 1326–1330 (**2012**).
115. F. Wen, C. Hao, J. Xiang, L. Wang, H. Hou, Z. Su, W. Hu, and Z. Liu. Enhanced laser scribed flexible graphene-based micro-supercapacitor performance with reduction of carbon nanotubes diameter. *Carbon N. Y.*, 75**,** 236–243 (**2014**).
116. R.-Z. 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.*, 9**,** 1458–1467 (**2016**).
117. J. Y. Hwang, M. F. El-Kady, Y. Wang, L. Wang, Y. Shao, K. Marsh, J. M. Ko, and R. B. Kaner. Direct preparation and processing of graphene/RuO2 nanocomposite electrodes for high-performance capacitive energy storage. *Nano Energy*, 18**,** 57–70 (**2015**).
118. J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, E. L. G. Samuel, M. J. Yacaman, B. I.

Yakobson, and J. M. Tour. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nat. Commun.*, 5**,** 1–8 (**2014**).

119. Z. Peng, J. Lin, R. Ye, E. L. G. Samuel, and J. M. Tour. Flexible and stackable laser-induced graphene supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7**,** 3414–3419 (**2015**).
120. J. Cai, C. Lv, and A. Watanabe. Laser direct writing of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-supercapacitors for an on-chip self-powered photodetection system. *Nano Energy*, 30**,** 790–800 (**2016**).
121. Z. Peng, R. Ye, J. A. Mann, D. Zakhidov, Y. Li, P. R. Smalley, J. Lin, and J. M. Tour. Flexible boron-doped laser induced graphene microsupercapacitors. *ACS Nano*, 1–17 (**2015**).
122. N. Kurra, B. Ahmed, Y. Gogotsi, and H. N. Alshareef. MXene-on-paper coplanar microsupercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 6**,** 1–8 (**2016**).
123. L. Liu, D. Ye, Y. Yu, L. Liu, and Y. Wu. Carbon-based flexible micro-supercapacitor fabrication via mask-free ambient micro-plasma-jet etching. *Carbon N. Y.*, 111**,** 121–127 (**2017**).
124. 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.*, 838–845 (**2015**).
125. 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.*, 27**,** 4054–4061 (**2015**).
126. Y. Gogotsi, S. Welz, D. A. Ersoy, and M. J. McNallan. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure. *Nature*, 411**,** 283–287 (**2001**).
127. J. Chmiola. Pore-size ion-size correlations for carbon supercapacitors. *Thesis, Drexel Univ.*, (**2009**).
128. J. Robertson and E. P. O'Reilly. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 35**,** 2946 (**1987**).
129. C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zerbi, and K. Mullen. Common force field for graphite and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, 60**,** 12710 (**1999**).
130. A. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61**,** 14095–14107 (**2000**).
131. J. Charpin and B. Rasneur. Mesure des surfaces spécifiques. *Tech. l'ingénieur*, (**1982**).
132. J. Segalini. Etude de l 'adsorption des ions dans des carbones microporeux ; application aux supercondensateurs. *Thèse, Toulouse, Univ. Paul Sabatier*, (**2012**).

133. Recommendations for the Characterization of Porous Solids, IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 66**,** 1739 (**1994**).

134. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87**,** 1051–1069 (**2015**).

135. K. C. Kim, T. U. Yoon, and Y. S. Bae. Applicability of using CO2 adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 224**,** 294–301 (**2016**).

136. B. Coasne. Adsorption et Condensation de Fluides Simples dans le Silicium Mesoporeux: Une Approche Experimentale et par Simulation Monte Carlo. *Thèse, Univ. Paris VII*, (**2003**).

137. D. Barrera, M. Dávila, V. Cornette, J. C. A. De Oliveira, R. H. López, and K. Sapag. Pore size distribution of ordered nanostructured carbon CMK-3 by means of experimental techniques and Monte Carlo simulations. *Microporous Mesoporous Mater.*, 180**,** 71–78 (**2013**).

138. M. Madou. *Fundamentals of Microfabrication*. (Boca Raton, Florida, CRC Press, **2002**).

139. R. Bachelot. Nanophotolithographie en champ proche. *Tech. l'Ingénieur*, Réf. : NM5**,** (**2007**).

140. P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn. Where do batteries and supercapacitors begin ? *Science*, 343**,** 1210–1211 (**2014**).

141. 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.*, 137**,** 12627–12632 (**2015**).

142. C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, and C. Laberty-Robert. Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications. *Electrochim. Acta*, 49**,** 905–912 (**2004**).

143. P. Simon and Y. Gogotsi. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems. *Acc. Chem. Res.*, 46**,** 1094–1103 (**2013**).

144. F. Béguin and E. Frackowiak. *Supercapacitors : materials, systems and applications*. (Weinheim, Germany, Wiley-VCH, **2013**).

145. 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.*, 47**,** 3392–3395 (**2008**).

146. P. Simon and Y. Gogotsi. Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, 368**,** 3457–3467 (**2010**).

147. J. Pu, X. Wang, T. Zhang, S. Li, J. Liu, and K. Komvopoulos. High-energy-density, all-solid-state microsupercapacitors with three-dimensional interdigital electrodes of carbon / polymer electrolyte composite. *Nanotechnology*, 27**,** 45701 (**2016**).

148. N. Savvides and B. Window. Diamondlike amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering of graphite. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3**,** 2386 (**1985**).

149. J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi. Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors. *Science*, 328**,** 480–483 (**2010**).

150. J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *J. Vac. Sci. Technol.*, 11**,** 666 (**1974**).

151. A. J. Detor, A. M. Hodge, E. Chason, Y. Wang, H. Xu, M. Conyers, A. Nikroo, and A. Hamza. Stress and microstructure evolution in thick sputtered films. *Acta Mater.*, 57**,** 2055–2065 (**2009**).

152. Q. Qi, W. Z. Zhang, L. Q. Shi, W. Y. Zhang, W. Zhang, and B. Zhang. Preparation of single-crystal TiC (111) by radio frequency magnetron sputtering at low temperature. *Thin Solid Films*, 520**,** 6882–6887 (**2012**).

153. M. Braic, N. C. Zoita, M. Danila, C. E. A. Grigorescu, and C. Logofatu. Hetero-epitaxial growth of TiC films on MgO(001) at 100 °C by DC reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 589**,** 590–596 (**2015**).

154. A. Z. Ait Djafer, N. Saoula, N. Madaoui, and A. Zerizer. Deposition and characterization of titanium carbide thin films by magnetron sputtering using Ti and TiC targets. *Appl. Surf. Sci.*, 312**,** 57–62 (**2014**).

155. H. Wang, S. Zhang, Y. Li, and D. Sun. Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films. *Thin Solid Films*, 516**,** 5419–5423 (**2008**).

156. E. Kusano, A. Satoh, M. Kitagawa, H. Nanto, and A. Kinbara. Titanium carbide film deposition by DC magnetron reactive sputtering using a solid carbon source. *Thin Solid Films*, 343**–**344**,** 254–256 (**1999**).

157. A. I. Gusev. Phase equilibria, phases and compounds in the Ti–C system. *Russ. Chem. Rev.*, 71**,** 439–463 (**2002**).

158. J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, and H. T. G. Hentzell. Mechanisms of

reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide. *Thin Solid Films*, 105**,** 367–384 (**1983**).

159. E. Coronel, U. Wiklund, and E. Olsson. The effect of carbon content on the microstructure of hydrogen-free physical vapour deposited titanium carbide films. *Thin Solid Films*, 518**,** 71–76 (**2009**).
160. B. H. Lohse, A. Calka, and D. Wexler. Raman spectroscopy sheds new light on TiC formation during the controlled milling of titanium and carbon. *J. Alloys Compd.*, 434**–**435**,** 405–409 (**2007**).
161. M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, H. Hara, and M. S. Dresselhaus. Capacitance and pore-size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 148**,** A910 (**2001**).
162. A. G. Volkov, S. Paula, and D. W. Deamer. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectrochemistry Bioenerg.*, 42**,** 153–160 (**1997**).
163. V. Presser, M. Heon, and Y. Gogotsi. Carbide-derived carbons - from porous networks to nanotubes and graphene. *Adv. Funct. Mater.*, 21**,** 810–833 (**2011**).
164. 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.*, 5**,** 9771 (**2015**).
165. G. Persch, C. Born, and B. Utesch. Nano-hardness investigations of thin films by an atomic force microscope. *Micoelectronic Eng.*, 24**,** 113–121 (**1994**).
166. A. Erdemir, A. Kovalchenko, C. White, R. Zhu, A. Lee, M. J. McNallan, B. Carroll, and Y. Gogotsi. Synthesis and tribology of carbide-derived carbon films. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3**,** 236–244 (**2006**).
167. 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.*, 130**,** 2730–2731 (**2008**).
168. C. R. Pérez, S. H. Yeon, J. Ségalini, V. Presser, P. L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi. Structure and electrochemical performance of carbide-derived carbon nanopowders. *Adv. Funct. Mater.*, 23**,** 1081–1089 (**2013**).
169. M. Létiche, K. Brousse, A. Demortière, P. Huang, B. Daffos, S. Pinaud, M. Respaud, B. Chaudret, P. Roussel, L. Buchaillot, P. L. Taberna, P. Simon, and C. Lethien. Sputtered titanium carbide thick film for high areal energy on chip carbon-based micro-

supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 1606813**,** 1–10 (**2017**).

170. R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. Singer, J. Fischer, and S. Kucheyev. Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications. *Carbon N. Y.*, 44**,** 2489–2497 (**2006**).

171. J. Leis, M. Arulepp, A. Kuura, M. Lätt, and E. Lust. Electrical double-layer characteristics of novel carbide-derived carbon materials. *Carbon N. Y.*, 44**,** 2122–2129 (**2006**).

172. B. Dyatkin, O. Gogotsi, B. Malinovskiy, Y. Zozulya, P. Simon, and Y. Gogotsi. High capacitance of coarse-grained carbide derived carbon electrodes. *J. Power Sources*, 306**,** 32–41 (**2016**).

173. A. Jänes and E. Lust. Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in various nonaqueous electrolyte solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 153**,** A113–A116 (**2006**).

174. H. Kurig, A. Jänes, and E. Lust. Electrochemical characteristics of carbide-derived carbon /1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate supercapacitor cells. *J. Electrochem. Soc.*, 157**,** A272–A279 (**2010**).

175. J. Torop, V. Palmre, M. Arulepp, T. Sugino, K. Asaka, and A. Aabloo. Flexible supercapacitor-like actuator with carbide-derived carbon electrodes. *Carbon N. Y.*, 49**,** 3113–3119 (**2011**).

176. J. Segalini, E. Iwama, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon. Steric effects in adsorption of ions from mixed electrolytes into microporous carbon. *Electrochem. commun.*, 15**,** 63–65 (**2012**).

177. L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, and D. Aurbach. Ion sieving effects in the electrical double layer of porous carbon electrodes: Estimating effective ion size in electrolytic solutions. *J. Phys. Chem. B*, 105**,** 6880–6887 (**2001**).

178. H. Kurig, M. Russina, I. Tallo, M. Siebenbürger, T. Romann, and E. Lust. The suitability of infinite slit-shaped pore model to describe the pores in highly porous carbon materials. *Carbon N. Y.*, 100**,** 617–624 (**2016**).

179. Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley, and M. W. Barsoum. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nat. Mater.*, 2**,** 591–594 (**2003**).

180. T. Nishida, Y. Tashiro, and M. Yamamoto. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. Fluor. Chem.*, 120**,** 135–141 (**2003**).

181. E. J. F. Dickinson and R. G. Compton. Influence of the diffuse double layer on steady-state voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, 661**,** 198–212 (**2011**).

182. P. L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 150**,** A292 (**2003**).

183. J. Segalini, B. Daffos, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon. Qualitative electrochemical impedance spectroscopy study of ion transport into sub-nanometer carbon pores in electrochemical double layer capacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, 55**,** 7489–7494 (**2010**).

184. K. Brousse, P. Huang, S. Pinaud, M. Respaud, B. Daffos, B. Chaudret, C. Lethien, P. L. Taberna, and P. Simon. Electrochemical behavior of high performance on-chip porous carbon films for micro-supercapacitors applications in organic electrolytes. *J. Power Sources*, 328**,** 520–526 (**2016**).

185. R. Lin, P. L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, and P. Simon. Microelectrode study of pore size, ion size, and solvent effects on the charge/discharge behavior of microporous carbons for electrical double-layer capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 156**,** A7–A12 (**2009**).

186. B. D. Assresahegn, T. Brousse, and D. Bélanger. Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems. *Carbon N. Y.*, 92**,** 362–381 (**2015**).

187. G. Pognon, T. Brousse, and D. Bélanger. Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors. *Carbon N. Y.*, 49**,** 1340–1348 (**2011**).

188. P. Abiman, G. G. Wildgoose, and R. G. Compton. A mechanistic investigation into the covalent chemical derivatisation of graphite and glassy carbon surfaces using aryldiazonium salts. *J. Phys. Org. Chem.*, 21**,** 433–439 (**2008**).

189. R. D. L. Smith and P. G. Pickup. Novel electroactive surface functionality from the coupling of an aryl diamine to carbon black. *Electrochem. commun.*, 11**,** 10–13 (**2009**).

190. D. Bélanger and J. Pinson. Electrografting : a powerful method for surface modification. *Chem. Soc. Rev.*, 40**,** 3995–4048 (**2011**).

191. M. Weissmann, O. Crosnier, T. Brousse, and D. Bélanger. Electrochemical study of anthraquinone groups, grafted by the diazonium chemistry, in different aqueous media-relevance for the development of aqueous hybrid electrochemical capacitor. *Electrochim. Acta*, 82**,** 250–256 (**2012**).

192. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, and J. M. Saveant. Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 114**,** 5883–5884 (**1992**).

193. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, and J. M. Savéant. Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 119**,** 201–207 (**1997**).

194. A. Le Comte, T. Brousse, and D. Bélanger. Simpler and greener grafting method for improving the stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 137**,** 447–453 (**2014**).

195. J. M. Seinberg, M. Kullapere, U. Mäeorg, F. C. Maschion, G. Maia, D. J. Schiffrin, and K. Tammeveski. Spontaneous modification of glassy carbon surface with anthraquinone from the solutions of its diazonium derivative: An oxygen reduction study. *J. Electroanal. Chem.*, 624**,** 151–160 (**2008**).

196. A. Le Comte, D. Chhin, A. Gagnon, R. Retoux, T. Brousse, and D. Bélanger. Spontaneous grafting of 9,10-phenanthrenequinone on porous carbon as an active electrode material in an electrochemical capacitor in an alkaline electrolyte. *J. Mater. Chem. A*, 3**,** 6146–6156 (**2015**).

197. A. Le Comte, T. Brousse, and D. Bélanger. Chloroanthraquinone as a grafted probe molecule to investigate grafting yield on carbon powder. *Electrochim. Acta*, 197**,** 139–145 (**2016**).

198. M. Toupin and D. Bélanger. Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt. *J. Phys. Chem. C*, 111**,** 5394–5401 (**2007**).

199. R. D. L. Smith and P. G. Pickup. Voltammetric quantification of the spontaneous chemical modification of carbon black by diazonium coupling. *Electrochim. Acta*, 54**,** 2305–2311 (**2009**).

200. S. Isikli and R. Díaz. Substrate-dependent performance of supercapacitors based on an organic redox couple impregnated on carbon. *J. Power Sources*, 206**,** 53–58 (**2012**).

201. L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard, and J. Gaubicher. In situ redox functionalization of composite electrodes for high power – high energy electrochemical storage systems via a non-covalent approach. *Energy Environ. Sci.*, 5**,** 5379–5386 (**2012**).

202. J. Pinson and F. Podvorica. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem. Soc. Rev.*, 34**,** 429–439 (**2005**).

203. L. Tamam, H. Kraack, E. Sloutskin, B. M. Ocko, P. S. Pershan, E. Ofer, and M. Deutsch. Langmuir films of anthracene derivatives on liquid mercury II: Asymmetric molecules. *J. Phys. Chem. C*, 111**,** 2580–2587 (**2007**).

204. A. Le Comte, G. Pognon, T. Brousse, and D. Bélanger. Determination of the quinone-loading of a modified carbon powder-based electrode for electrochemical capacitor. *Electrochemistry*, 81**,** 863–866 (**2013**).

205. G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, and D. Bélanger. Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon. *J. Power Sources*, 196**,** 4117–4122 (**2011**).

206. N. An, F. Zhang, Z. Hu, Z. Li, L. Li, Y. Yang, B. Guo, and Z. Lei. Non-covalently functionalizing a graphene framework by anthraquinone for high-rate electrochemical energy storage. *RSC Adv.*, 5**,** 23942–23951 (**2015**).

207. G. Shul and D. Bélanger. Self-discharge of electrochemical capacitors based on soluble or grafted quinone. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18**,** 19137–19145 (**2016**).

208. G. Jürmann, D. J. Schiffrin, and K. Tammeveski. The pH-dependence of oxygen reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. *Electrochim. Acta*, 53**,** 390–399 (**2007**).

209. K. Brousse, C. Martin, A. L. Brisse, C. Lethien, P. Simon, P. L. Taberna, and T. Brousse. Anthraquinone modification of microporous carbide derived carbon films for on-chip micro-supercapacitors applications. *Electrochim. Acta*, 246**,** 391–398 (**2017**).

210. P. Huang. On-chip micro-supercapacitors based on nano-structured carbon materials. *Thesis, Univ. Paul Sabatier*, (**2013**).

211. F. Laermer and A. Schilp. Method of anisotropically etching silicon, US Patent. (**1996**).

212. Z. Weng, Y. Su, D. W. Wang, F. Li, J. Du, and H. M. Cheng. Graphene-cellulose paper flexible supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 1**,** 917–922 (**2011**).

213. 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*, 351**,** 691–695 (**2016**).

214. V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 7**,** 1597 (**2014**).

215. http://cyrille.pinton.free.fr/electroac/lectures_utiles/documents/KAPTON-property-french.pdf. (Accessed: 6th December 2017)

216. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-

thermoplastiques-monographies-42147210/polyesters-thermoplastiques-pet-et-pbt-pour-injection-am3376/proprietes-am3376niv10002.html#niv-sl3771608. (Accessed: 6th December 2017)

217. R. Warren, F. Sammoura, F. Tounsi, M. Sanghadasa, and L. Lin. Highly active ruthenium oxide coating via ALD and electrochemical activation in supercapacitor applications. *J. Mater. Chem. A*, 3**,** 15568–15575 (**2015**).

218. A. Duteil, R. Queau, R. Mazel, C. Roucau, J. S. Bradley, and B. Chaudret. Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives. *Chem. Mater.*, 5**,** 341–347 (**1993**).

219. C. Mun, J. J. Ehrhardt, J. Lambert, and C. Madic. XPS investigations of ruthenium deposited onto representative inner surfaces of nuclear reactor containment buildings. *Appl. Surf. Sci.*, 253**,** 7613–7621 (**2007**).

220. J. Y. Shen, a. Adnot, and S. Kaliaguine. An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium. *Appl. Surf. Sci.*, 51**,** 47–60 (**1991**).

221. D. J. Morgan. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surf. Interface Anal.*, 47**,** 1072–1079 (**2015**).

222. J. M. Sieben, E. Morallón, and D. Cazorla-Amorós. Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods. *Energy*, 58**,** 519–526 (**2013**).

223. J. P. Zheng and Y. Xin. Characterization of RuO2·xH2O with various water contents. *J. Power Sources*, 110**,** 86–90 (**2002**).

224. W. Sugimoto, K. Yokoshima, K. Ohuchi, Y. Murakami, and Y. Takasu. Fabrication of thin-film, flexible, and transparent electrodes composed of ruthenic acid nanosheets by electrophoretic deposition and application to electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 153**,** A255–A260 (**2006**).

225. M. Wu, Y. Li, B. Yao, J. Chen, C. Li, and G. Shi. A high-performance current collector-free flexible in-plane micro-supercapacitor based on a highly conductive reduced graphene oxide film. *J. Mater. Chem. A*, 4**,** 16213–16218 (**2016**).

Integration of high performance micro-supercapacitors on silicon chip and flexible substrates

The development of the internet of things, serving the concept of Smart Cities, demands miniaturized energy storage devices. Electrochemical double layer capacitors (or so called EDLCs) are a good candidate as they can handle fast charge and discharge over 1,000,000 cycles. This work focuses on the preparation of high performance micro-supercapacitors using non wet processing routes. Titanium carbide (TiC) thin films were first deposited on silicon wafer by non-reactive DC magnetron sputtering. The deposition parameters, such as pressure and temperature, were optimized to prepare dense and thick TiC films. Then, microporous carbide-derived carbon (CDC) films with sub-nanometer pore diameters were obtained by removing the metallic atoms of the TiC films under chlorine atmosphere. Partial chlorination led to strongly adherent TiC-CDC films which could be used as electrode in aqueous electrolyte. Capacitance values of 205 $mF.cm^{-2}$ / 410 $F.cm^{-3}$ were delivered in 1M H_2SO_4, and were stable over 10,000 cycles.

In order to increase the energy density of the on-chip electrodes, the pore sizes were increased to accommodate the larger ions of organic electrolytes, by performing chlorination at higher temperatures. The 700°C chlorinated TiC-CDC electrodes delivered up to 72 $mF.cm^{-2}$ within a 3 V potential window in an ionic liquid / acetonitrile mixture. Another strategy consisted in the grafting of anthraquinone (AQ) molecules, which brought additional faradic contribution to the capacitive current. Electrochemical grafting by pulsed chronoamperometry allowed to double the TiC-CDC capacitance in aqueous electrolyte (1M KOH).

On-chip CDC-based micro-supercapacitors were successfully prepared via reactive ion etching/ inductive coupled plasma procedure followed by chlorination. This non-wet processing route is fully compatible with the microfabrication techniques used in the semi-conductor industry, and the as-prepared micro-devices outperforms the current state of art of on-chip micro-supercapacitors.

Aside, the preparation of flexible micro-supercapacitors was achieved via direct laser-writing, which provided a facile and scalable engineering with low cost. Ruthenium oxide (RuO_2)-based interdigitated electrodes were obtained from laser-writing of a commercial $RuO_2.xH_2O$ / cellulose acetate mixture spin-coated onto Kapton™. Capacitance values of ~30 $mF.cm^{-2}$ were recorded in 1M H_2SO_4 for the flexible device. This work open the way for the design of high performance micro-devices at a large scale.

AUTEUR : Kevin BROUSSE

TITRE : Intégration de micro-supercondensateurs à hautes performances sur puce de silicium et substrats flexibles

DIRECTEURS DE THESE : Pr. Patrice SIMON et Dr. Pierre-Louis TABERNA

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : 9 Mars 2018, Université Paul Sabatier, amp. Shannon

---

Le développement de l'internet des objets au service des « Smart Cities » requière des sources d'énergie miniaturisées. Ces travaux concernent la préparation de micro-supercondensateurs à hautes performances par voies sèches. Des films minces de carbure de titane ont été déposés sur wafer de silicium par pulvérisation, puis convertis par chloration partielle en films de carbone dérivé de carbure microporeux adhérents. 205 $mF.cm^{-2}$ / 410 $F.cm^{-3}$ ont été délivrés en milieu 1M H_2SO_4, et 170 $F.cm^{-3}$ dans un mélange de liquide ionique et d'acétonitrile en contrôlant la taille des micropores. Les micro-supercondensateurs préparés sur wafer par cette voie, compatible avec les techniques de microfabrication utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs, surpassent les performances des micro-supercondensateurs sur puce rapportées jusqu'alors. Enfin, l'écriture laser d'oxydes commerciaux sur polyimide s'est avérée prometteuse pour la préparation de micro-supercondensateurs flexibles.

---

micro-supercondensateur, microfabrication, stockage capacitif, films minces, carbone dérivé de carbure, chloration, greffage de diazoniums, écriture laser, électrodes flexibles, oxyde de ruthénium.

Sciences et génie des matériaux – CO034

Centre inter-universitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux – UMR CNRS 5085
Université Toulouse 3 – Paul Sabatier
118 Route de narbonne
31062 Toulouse Cedex 9