



**HAL**  
open science

# Fonctionnalisation d'électrodes de silicium nanostructuré par couches nanométriques de diélectrique par ALD : une protection active versatile pour des micro-supercondensateurs ultra-stables en milieux aqueux

Anthony Valero

## ► To cite this version:

Anthony Valero. Fonctionnalisation d'électrodes de silicium nanostructuré par couches nanométriques de diélectrique par ALD : une protection active versatile pour des micro-supercondensateurs ultra-stables en milieux aqueux. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALI006 . tel-03555105

**HAL Id: tel-03555105**

**<https://theses.hal.science/tel-03555105v1>**

Submitted on 3 Feb 2022

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Anthony Valero**

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

préparée au sein du **Laboratoire CEA,IRIG/SyMMES, STEP**  
et du **CEA/INAC/PHELIQS/SiNaPS**  
dans l'**École doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique,**  
**Environnement, Energétique, Procédés, Production (I-MEP2).**

## **Fonctionnalisation d'électrodes de silicium nanostructuré par couches nanométriques de diélectrique par ALD : une protection active versatile pour des micro-supercondensateurs ultra-stables en milieux aqueux.**

Thèse soutenue publiquement le « **21 Janvier 2020** »,  
devant le jury composé de :

**Mme. Liliane Guerlou-Demourges**

Professeur, Université de Bordeaux, Rapporteur

**M. Thierry Brousse**

Professeur, Université de Nantes, Rapporteur

**M. François Tran-Van**

Professeur, Université de Tours, Examineur

**M. Jean Claude Lepretre**

Professeur, Université Grenoble Alpes, Examineur et Président du Jury

**M. Eric Lafontaine**

Responsable du Domaine Scientifique Matériaux, Chimie, Energie, DGA/DS/  
MRIS, Paris, Examineur

**M. Dorian Gaboriau**

Ingénieur-Chercheur, CEA, Valduc, Examineur

**M. Louis Vovelle**

Senior Vice président-Innovation and R&D, Elkem, Invité du Jury

**M. Pascal Gentile**

Ingénieur-Chercheur, CEA/IRIG/PHELIQS/SiNaPS, Grenoble, Co-encadrant

**M. Saïd Sadki**

Professeur, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse



---

# Table des matières

Introduction.....	1
<hr/>	
<b>Chapitre I</b> - Etat de l'art des micro-supercondensateurs silicium.....	4
<b>I. Stockage de l'énergie – contexte et évolution .....</b>	<b>6</b>
I.A. Systèmes de stockage.....	6
I.B. La technologie des supercondensateurs.....	12
I.C. Les différentes classes de supercondensateurs.....	14
I.D. Le choix de l'électrolyte.....	28
I.E. Identification et caractéristiques des systèmes de stockage.....	30
<b>II. Miniaturisation des unités de stockages .....</b>	<b>32</b>
II.A. Les nouveaux enjeux du stockage.....	32
II.B. Le cas des micro-supercondensateurs.....	34
<b>III. Le silicium pour supercondensateur.....</b>	<b>38</b>
III.A. Etat de l'art du silicium pour micro-supercondensateur.....	38
III.B. Construction de la vision.....	48
III.B.1. Le concept de boîte à outils.....	48
<b>IV. Réflexions et objectifs de thèses .....</b>	<b>49</b>
IV.A. Réflexion critique sur la technologie.....	49
IV.A.1. Maturité de la technologie des micro-supercondensateurs silicium.....	49
IV.A.2. Les limites de la vision.....	51
IV.B. Objectifs de la thèse.....	54
<b>V. Références .....</b>	<b>56</b>

---

**Chapitre II** - Etude des propriétés électriques de l'interface silicium/diélectrique high-k nanométrique sur nanofil unique ..... 64

**I. Motivation et enjeux de l'étude..... 66**

    I.A. Contexte scientifique ..... 66

    I.B. L'interface alumine/silicium dopé type-n – comportement électrique..... 66

**II. Techniques de mesures électriques sur nanofil unique..... 70**

    II.A. Isolation et prise de contact ..... 70

    II.B. Comportement électrique de l'interface alumine/nanofil de silicium ..... 82

    II.C. Impact sur le stockage de l'énergie et applications envisageables :..... 95

**III. Références ..... 98**

---

**Chapitre III** - Protection par diélectrique nanométrique des micro-supercondensateurs silicium pour les électrolytes aqueux ..... 101

**I. Micro-dispositifs silicium et fonctionnement en électrolyte aqueux 103**

    I.A. Les enjeux de l'étude en milieu aqueux ..... 103

    I.B. Les diélectriques en électrochimie..... 104

    I.C. Electrolytes aqueux et nanostructures de silicium ..... 105

**II. Etude des MSCs Al@Si NTs en électrolyte aqueux..... 112**

    II.A. Vers l'ouverture au milieu aqueux ..... 112

    II.B. Modélisation des mesures de spectroscopie d'impédance. .... 123

**III. Etude électrochimique de l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/silicium.....127**

    III.A. Méthode d'impédance spectroscopique..... 127

**IV. Fonctionnement des MSCs silicium fonctionnalisés par alumine135**

    IV.A. Caractérisations en micro-dispositifs complets..... 135

    IV.B. Résilience au cyclage électrochimique ..... 139

    IV.C. Impact des résultats en électrolyte aqueux..... 145

**V. Références .....147**

---

**Chapitre IV**- Composite à base de nanostructures de silicium protégé. 150

**I.Composites à base de nanostructures de silicium – test préliminaire 152**

I.A. Pourquoi le choix d'un matériau composite ? ..... 152

I.B. Polymères conducteurs par méthode GRIM : ..... 156

I.C. Polymère conducteur électronique par méthode VPP ..... 160

**II. Composite Si NWs / PPSS par drop-casting .....166**

II.A. Dépôt de PEDOT-PSS par drop-casting..... 166

II.B. Etude de la morphologie et de l'adhésion entre PEDOT-PSS et alumine ... 170

II.C. Caractérisation électrochimique complète des électrodes de MSCs ..... 173

**III. Références .....197**

---

**Chapitre V** - Programme InnoEnergy - Collaboration avec la société

Elkem Silicon Materials ..... 202

**I. Vers un micro-supercondensateur composite et flexible .....204**

I.A. Nouveaux enjeux du stockage..... 204

**II. Mobilité InnoEnergy et collaboration avec Elkem .....205**

II.A. Le Groupe Elkem..... 206

II.B. Démarche de collaboration ..... 207

II.C. Le défi de la production de masse..... 212

**III. Réalisation des électrodes nanocomposites .....221**

III.A. Méthode – « battery like »..... 221

III.B. Retour d'expérience personnelle et pérennité du projet ..... 228

**IV. Références .....231**

---

Conclusion Générale .....232

Perspectives.....236

Annexes.....236

# Remerciements

Ce mémoire présente mes travaux de recherche effectués au sein des laboratoires Synthèse, Structure et Propriétés de Matériaux Fonctionnels (STEP) et Silicon Nanoelectronics Photonics and Structures (SiNaPS) du CEA de Grenoble, France. Je tiens à remercier M. Peter Reiss directeur du STEP et M. Emmanuel Hadji directeur de SiNaPS pour m'avoir accueilli au sein de ces deux institutions.

Je souhaiterais sincèrement remercier mes deux directeurs de thèse, M. Saïd Sadki et M. Pascal Gentile pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet aussi vaste et passionnant. Ils m'ont permis d'atteindre une très grande autonomie sur ce travail, accordé leur confiance sans faille dès le début de mon travail de thèse, soutenu dans ma démarche industrielle et m'ont foncièrement beaucoup appris. Pendant ces trois années, j'ai beaucoup grandi scientifiquement et, je l'espère, humainement au contact de nombreuses personnes attachantes et de cultures variées.

Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leur présence lors de la soutenance de thèse, Mme. Liliane Guerlou-Demourges et M. Thierry Brousse en tant que rapporteurs du manuscrit, M. François Tran-Van, M. Jean-Claude Leprêtre, M. Dorian Gaboriau examinateurs et tout particulièrement M. Eric Lafontaine responsable du domaine scientifique matériaux à la DGA qui a encadré mon travail de thèse tout au long de ces trois années et examine ses aboutissements. Je suis très reconnaissant envers M. Louis Vovelle, Senior Vice-President Innovation et R&D d'Elkem, pour le soutien et la confiance qu'il m'a accordé dans la mise en place de ma mobilité chez Elkem Silicon Materials. Enfin, j'aimerais spécifiquement remercier M. Dorian Gaboriau, tour à tour formateur de talent, soutien sans faille, ami sincère et finalement examinateur impartial.

Ce projet n'aurait pas été le même sans l'aide précieuse offerte par Nicolas Pauc, son savoir-faire, son dynamisme et sa bonne humeur. De nombreux résultats sont le fruit d'un travail acharné de sa part et je lui en suis profondément reconnaissant. J'en profite d'ailleurs pour remercier toute l'équipe de SiNaPS après quasiment quatre années de travail en leur sein : Éric pour sa main tendue de tous les instants, JB pour ses moments de distraction rafraichissants, Jérémie pour le soutien qu'il m'a apporté dans l'adversité, Dennis pour les riches discussions scientifiques que nous avons pu avoir, Emmanuel P. pour les discussions gastronomiques cette fois, Vincent pour ses conseils toujours avisés et bien-sûr Dhruv son amitié infaillible et sa grande générosité. Je remercie tout particulièrement Manon qui a été pour moi une amie précieuse, toujours prête à faire usage de son empathie et de sa gentillesse légendaire pour me remonter le moral autour d'un bon thé. Et puis Alexis et sa bonne humeur, sa générosité sans faille et son amour pour son Jura natal. Enfin, je voudrais remercier Michael avec qui j'ai pu tisser des liens bien au-delà de la relation de travail à travers des discussions endiablées et des moments inoubliables que nous avons passés ensemble.

Je remercie l'ensemble des permanents et non permanents du laboratoire STEP avec lesquels j'ai partagé des moments enrichissants moments que ce soit sur le plan scientifique ou humain : Caroline, Asma, Chris, Jérôme, Sirine, Leila, Claire, Hakima, Laurent, Manuel, Emilie, Clément, Olivier, Annette, Davina, Yann, Baptiste, Cyril, Patrice, Joe, Marc qui reprend le flambeau avec envi et bon-cœur ... et j'en oublie déjà beaucoup trop. Je me dois de remercier spécifiquement Adrien, le tourangeau amateur de métal et de mousse bien fraîche, pour son aide scientifique et technique désintéressée, son soutien, sa bonne humeur de toujours et les moments de franches camaraderies que nous avons pu partager ensemble autour de bières (Au Shakesbeer évidemment).

## REMERCIEMENTS

---

Je voudrais également remercier toutes les équipes de recherche d'Elkem Silicon Materials Fiskå : Jorunn, Gro, Pål, Gunstein, Benedicte, Bjørn et Bridget pour m'avoir accueilli, soutenu et guidé durant les quatre mois de mobilité norvégienne.

Sans oublier la vie en dehors de la thèse : merci à Audrey, Tom, Marin, Elise, Mona, Marc, Yannis, Corentin, Ted, Clément, Antoine, Jon, Johan, pour les moments inoubliables , aux amis d'InnoEnergy : Juan, Agneshka, Sonia, Matthieu, Felix, Pawel, Julia, Isabelle, Christine, Carolina, Manar, Amr pour ses discussions enrichissantes et son amitié sans faille, Monica, Federico, Miguel, merci à la bande des pieds nickelés : Nicolas, Maxime, Jonathan, Romain et bien-sûr à la colloc d'enfer : Lou, J-B, Delphine, Basile et Hélène. J'aimerais tout particulièrement remercier Kevin et sa barbe toujours bien taillée pour m'avoir souffert pendant presque quatre années malgré mon dégoût prononcé pour les Leffes et maître Gims. Les poulets-cocos m'ont beaucoup manqué dans le grand nord tu sais !

Enfin je remercie de tout mon cœur, mes parents Ghislaine et Dominique et ma sœur Jennifer pour leur soutien inconditionnel tout au long de ces trois années, m'apportant amour et encouragements dans les moments difficiles. Je n'ai pas eu l'occasion de vous le dire en particulier et il y aurait tant de choses à vous écrire pour témoigner tout ce coup m'avez apporté, mais sachez tout de même que je ne serais pas là sans vous. Ma thèse et moi vous doivent beaucoup.

Merci.

## Liste des abréviations et symboles utilisées :

- 0D : objet de dimension zéro (particule, grain...)
- 1D : objet unidimensionnel (tube, fil...)
- 2D : objet bidimensionnel (film, feuillet...)
- 3D : objet tridimensionnel
- ACN : acétonitrile
- ALD : atomic layer deposition
- Al@<sub>1</sub>SiNW : nanofil de silicium couvert par 1 nm d'alumine
- Al@<sub>1</sub>SiNT : nanoarbre de silicium couvert par 1 nm d'alumine
- BET : théorie Brunauer, Emmett et Teller
- CDC : carbide derived carbon – carbone dérivé de carbure
- CMC : carboxyméthylcellulose
- C-MOS : complementary metal oxide semiconductor
- CRL : Customer Readiness Level – Niveau de lisibilité d'une technologie par les clients.
- CV : cyclic voltammetry - voltampérométrie cyclique
- CVD : chemical vapor deposition – dépôt chimique en phase vapeur
- dppp : diphosphine 1,3-bis(diphenylphosphino)propane
- Drop-cast : dépôt sous forme de goutte
- Dr. : docteur des universités
- D50 : taille de particule pour laquelle 50 % de la masse est plus fine
- D99 : taille de particule pour laquelle 99 % de la masse est plus fine
- e-beam : electron beam – faisceau d'électrons
- EDLC : electrochemical double layer capacitor – condensateur à double couche électrochimique
- EDS : analyse dispersive en énergie
- EMIM-TFSI : 1-éthyl-3-méthylimidazole bis(trifluorométhanesulfonylimide)
- ESH : électrode standard à l'hydrogène
- ESR : equivalent series resistance – résistance série équivalente
- GCPL : galvanostatic cycling with potential limitation – cyclage galvanostatique limité en potentiel
- Gnd : Masse de référence électrique
- GRIM : Grignard methathesis
- HP-CVD : high pressure chemical vapor deposition – dépôt chimique en phase vapeur à haute pression
- IHP : inner Helmholtz plane – plan de Helmholtz intérieur
- IoT : Internet of the Thing – Internet des Objets.
- I-V : mesure électrique du courant en fonction de la polarisation.
- LP-CVD : low pressure chemical vapor deposition – dépôt chimique en phase vapeur à basse pression
- MACE : metal assisted chemical etching – gravure assistée par métal



MEB : microscope électronique à balayage  
MBE : Molecular Beam Epitaxy – Épitaxie par jet moléculaire  
MIS : Métal Isolant Semi-conducteur  
MET : microscope électronique à transmission  
MSC : Micro-supercondensateur  
NMP : N-Méthyl-2-pyrrolidone  
OCV : Open circuit voltage – tension du circuit à vide  
OHP : outer Helmholtz plane – plan de Helmholtz extérieur  
OLC : Onion like carbon – Carbone sous forme d'oignons  
PANi : polyaniline  
PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)  
PEDOT-PSS : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-Poly(styrène sulfonate)  
pds : pourcentage massique.  
PPSS-Al@<sub>3</sub>Si NWs : nanocomposite PEDOT-PSS et nanofils de silicium couvert par 3 nm d'alumine  
ppmp : particules par million en masse,  
PPP : poly(para(phénylène))  
PPy : poly(pyrrole)  
Pr : professeur des universités  
p-Si : Silicium poreux  
PTh : poly(thiophène)  
PVDF : poly-fluorure de vinylidène  
SC : Supercondensateur  
SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique  
Si-NTrs : silicon nanotrees – nanoarbres de silicium  
Si-NWs : silicon nanowires – nanofils de silicium  
TBAP : tetra(t-butylammonium)perchlorate  
TMA : triméthylaluminium (Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
TRL : Technology Readiness Level - Niveau maturité technique d'une technologie  
VLS : Vapor Liquid Solid – procédé en phase vapeur, liquide et solide simultanées  
VPP : Vapor phase polymerisation – polymérisation en phase vapeur  
XPS : spectrométrie photoélectronique X

## Nomenclature

- $A_{FN}$  : coefficient Fowler Nordheim issu de l'approximation WKB  
 $A_{TD}$  : coefficient Tunnel direct issu de l'approximation WKB  
 $A_R$  : constante de Richardson  
 $C$  : capacité  
 $C'$  : partie réelle de la capacité  
 $C''$  : partie imaginaire de la capacité  
 $C_t$  : constante  
 $d$  : distance  
 $e$  : épaisseur  
 $eV$  : électron volt  
 $E$  : énergie  
 $E$  : champ électrique appliqué à l'interface.  
 $E_V$  : niveau d'énergie de valence d'un semi-conducteur  
 $E_c$  : niveau d'énergie de conduction d'un semi-conducteur  
 $E_F$  : niveau d'énergie de Fermi d'un semi-conducteur  
 $E_{Fm}$  : niveau d'énergie de Fermi d'un métal  
 $E_G$  : largeur de la bande d'énergie interdite.  
 $F$  : Farad  
 $h$  : constante de Planck,  $6,62607015 \times 10^{-34}$  J.s  
 $Hz$  : Hertz  
 $J$  : Joule  
 $J_{FN}$  : densité de courant Fowler-Nordheim à travers l'isolant.  
 $J_{SC}$  : densité de courant Schottky à travers l'isolant.  
 $J_{TD}$  : densité de courant Tunnel-Direct à travers l'isolant.  
 $k_B$  : constante de Boltzmann,  $k_B \cong 1,380.10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>  
 $m$  : masse effective du porteur de charge.  
 $M$  : Masse molaire  
 $N_D$  : Le nombre de dopants du semi-conducteur,  
 $P$  : puissance  
 $Pa$  : Pascal  
 $P_{max}$  : puissance maximale, pour une efficacité énergétique de 50 %  
 $P_{tot}$  : pression totale  
 $P(x)$  : pression partielle du composé X  
 $Q(q)$  : charge  
 $R$  : constante des gaz parfaits,  $R \cong 8,314$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

S : Siemens  
S : surface  
 $s_w$  : coefficient de Warburg  
T : température  
U : potentiel  
 $U_{\max}$  : potentiel maximum  
V : Volt  
 $V_{bp}$  : Le potentiel de bande plate,  
 $V_{pol}$  : Polarisation  
 $v_R$  : Vitesse de Richardson.  
W : Watt  
Wh : Watt heure, correspondant à 3600 Joules  
Z : impédance  
 $\rho$  : densité de charge  
 $\varphi$  : phase  
 $\delta$  : état d'oxydation  
 $\epsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide  
 $\epsilon_r$  : permittivité relative  
 $\chi$  : affinité électronique d'un semi-conducteur  
 $\mu$  : mobilité des porteurs.  
 $\tau$  : constante de temps d'un condensateur  
 $v$  : vitesse de balayage  
 $\chi$  : loi du Khi-deux  
 $\Phi$  : hauteur de barrière isolant  
 $\Phi_m$  : travail de sortie d'un métal  
 $\Phi_{SC}$  : travail de sortie d'un semi-conducteur  
 $\Omega$  : résistance  
 $^{\circ}C$  : degré Celsius  
 $^{\circ}$  : degré  
 $\Delta U$  : différence de potentiel

# Introduction

Ces dernières années, l'électronique portable connaît un véritable essor, et envahit notre environnement. Le progrès technologique dans le domaine de la microélectronique a permis la réduction conséquente des dimensions des composants électroniques et ouvert des possibilités de mise en réseau et de contrôle jusqu'alors impossibles. Les systèmes embarqués et les réseaux de capteurs sans fils autonomes ont ainsi connu un essor important. Les micro-capteurs abandonnés, mis en réseau sous forme de nœuds, trouvent de nombreuses applications dans les domaines civils mais aussi militaires, aérospatiaux, environnementaux ou des travaux publics. Par exemple, pour le contrôle de l'état d'un logement à distance par domotique ou pour le suivi du vieillissement d'ouvrages d'art, de paramètres environnementaux ou encore la maintenance préventive d'avions.

La question de l'alimentation en énergie est primordiale pour ces réseaux et leur déploiement n'est possible qu'à condition de garantir leur autonomie énergétique. La production autonome d'énergie est souvent privilégiée pour que les micro-systèmes soient capables de s'alimenter librement en énergie d'origine mécanique, thermique ou solaire. De telles sources de production restent intermittentes et c'est en miniaturisant les dispositifs de stockage que leur autonomie réelle leur sera envisageable. À l'heure actuelle, l'émergence de ces nouvelles technologies reste donc encore limitée par l'absence de solution de stockage d'énergie stable et efficace, pourtant cruciale à l'application.

Pour répondre à ces besoins en sources d'énergie stables et miniaturisables, des micro-batteries et des batteries à couches minces ont été développées en parallèle des progrès conséquents du domaine des accumulateurs électrochimiques secondaires. Les micro-batteries souffrent néanmoins de limitations intrinsèques qui se voient exacerbées à échelle micrométrique. Leur architecture complexe nécessite le contrôle de nombreuses interfaces électrolyte / matériau actif et rend difficile la réduction de leurs dimensions. De plus, la faible durée de vie des micro-batteries exige leur remplacement après une période de fonctionnement courte relativement à la durée de vie d'un système électronique embarqué. Les micro-batteries commercialisées se voient donc peu à peu remplacées ou combinées ces dernières années avec des unités de stockage de type supercondensateur désigné sous le terme « micro-supercondensateur » (souvent abrégé MSC) car utilisé à l'échelle microscopique. Ceux-ci sont appréciés pour leur fortes densités de puissance et leur grande stabilité au cyclage en tant que source d'énergie principale ou en complément d'une micro-batterie.

Le potentiel pour applications micro-supercondensateurs du silicium sous forme nanostructurée par synthèse montante a été établi à travers deux travaux de thèse financés par la Direction Générale de l'armement (DGA) depuis 2010. La contribution de F. Thissandier entre 2010 et 2013 a tout d'abord permis la démonstration des propriétés électrochimiques des nanostructures de silicium autorisant leur emploi comme électrodes de supercondensateurs en milieu organique ou liquide ionique. Par la suite, les travaux de D. Gaboriau sur l'optimisation du matériau silicium sous forme de nanoarbres ont apporté une amélioration substantielle de ses performances électrochimiques et de sa stabilité par fonctionnalisation de surface par un matériau diélectrique nanométrique. Cette dernière amélioration a d'ailleurs été l'objet de vives discussions au sein même de la communauté du stockage de l'énergie électrochimique. Un recentrage exclusif du sujet sur de la thématique des micro-dispositifs a ensuite été opéré avec la réalisation de démonstratifs micro-supercondensateurs par des procédés de micro-fabrication.

La maturité scientifique de la thématique des nanostructures de silicium pour micro-supercondensateurs est maintenant importante avec des avancées quasi-ininterrompues depuis une

dizaine d'années. Les grandes étapes, depuis la mise en évidence du fonctionnement capacitif du matériau jusqu'à la réalisation de micro-dispositifs fonctionnels, ont été relevées avec succès jusque-là. L'emploi de nanostructures de silicium, élaborées directement « sur-puce » et compatibles avec l'industrie du silicium, laisse désormais espérer la réalisation de micro-sources d'énergie intégrées pour un coût raisonnable. Le propos de cette thèse est de dresser un état des lieux de la technologie des micro-supercondensateurs silicium, identifier ses faiblesses et les corriger afin de la préparer à l'applicatif. Pour ce faire, les travaux menés durant cette thèse s'articulent autour de quatre axes principaux :

- La compréhension du fonctionnement électrochimique de la protection par un diélectrique nanométrique, avancée majeure des recherches menées précédemment sur le sujet et pourtant toujours critiquée aujourd'hui.
- Le renforcement de la viabilité des nanostructures de silicium pour applications variées en micro-dispositifs avec la correction de leurs faiblesses en électrolytes aqueux notamment.
- La réalisation d'une unité micro-supercondensatrice à base de silicium combinés à des matériaux pseudo-capacitifs capables de performances électrochimiques avancées.
- L'ouverture de la technologie du silicium pour micro-supercondensateurs aux nouveaux enjeux du stockage de l'énergie flexible et autosupporté.

Afin d'exposer clairement les problématiques en jeu au cours de la thèse, **un premier chapitre** discutera en détails des différents mécanismes de stockage d'énergie présents au sein des supercondensateurs. Une distinction claire de chacun des micro-dispositifs de stockage supercapacitifs sera proposée selon leurs caractéristiques propres. Dans un second temps, l'accent sera porté sur la miniaturisation des dispositifs de stockage avec une mise au point sur les définitions et les systèmes d'unités de mesure adéquats pour la comparaison des micro-supercondensateurs. Un état de l'art exhaustif des résultats de la littérature relatifs aux micro-supercondensateurs à base de silicium sera ensuite proposé. Enfin, une réflexion sur l'état d'avancement réel de la technologie des micro-supercondensateurs à nanostructures de silicium, ses faiblesses et les défis qu'il reste à relever sera menée en fin de chapitre. Le discours s'attachera ensuite à démontrer la validité de la technologie du silicium pour micro-supercondensateurs dans une optique résolument applicative.

**Le deuxième chapitre** est consacré à l'étude de l'interface entre silicium dopé et alumine à l'échelle nanométrique et propose un retour sur la notion de matériau diélectrique dans le stockage de l'énergie lorsque d'épaisseur nanométrique. Pour cela, des nanofils de silicium recouverts d'oxyde d'aluminium seront isolés individuellement puis contactés par des techniques de fabrication sub-micrométrique afin d'être sondés par mesures électriques. Cet exposé permettra de rendre compte de l'influence de l'épaisseur de diélectrique à l'échelle nanométrique. Les résultats dégagés par cette analyse seront expliqués en s'appuyant sur des théories avancées de conduction par effet tunnel à travers une barrière diélectrique isolante. Enfin les mécanismes de conduction spécifiques à l'interface étudiée seront identifiés grâce à des mesures électriques en températures et à la modélisation de comportements électriques. Les conclusions de cette première étude fondamentale serviront de socle au travail décrit tout au long des chapitres consécutifs de cette thèse.

**Le troisième chapitre** étudiera le comportement électrochimique de nanostructures de silicium protégées par une fine couche d'alumine en électrolyte aqueux. L'interface silicium dopé/diélectrique alumine sera sondé par des techniques de spectroscopie d'impédance poussées. L'épaisseur d'oxyde d'aluminium sera ensuite optimisée pour le fonctionnement en milieu aqueux et

l'impact de l'ajout d'une protection sur le comportement électrochimique mis en évidence. Enfin, le rôle de l'oxyde d'aluminium sur la stabilité électrochimique des supercondensateurs sera évalué.

La réalisation d'un nanocomposite à base de nanostructures de silicium capable de performances supérieures en électrolyte aqueux est l'objet de **ce quatrième chapitre**. Les possibilités offertes par la classe des polymères conducteurs électroniques intrinsèques et pseudo-capacitifs seront évaluées pour la mise en place d'un procédé de combinaison de matériaux simple, reproductible et électrochimiquement efficace. Les performances pour le stockage en micro-dispositif du matériau réalisé seront caractérisées par des méthodes électrochimiques classiques avec cependant une réflexion critique sur les outils d'impédance spectroscopique utilisés. La stabilité électrochimique, au cœur de l'intérêt de la technologie des micro-supercondensateurs silicium, sera ensuite investiguée pour le matériau d'électrode réalisé.

La réflexion sur les capacités de production de nanostructures de silicium en phase sèche pour applications flexibles fera office de fil conducteur du **cinquième et dernier chapitre**. Dans cette optique, la collaboration mise en place avec l'entreprise de production de matériaux Elkem Silicon Materials, basée en Norvège, sera détaillée. Ainsi, les méthodes de croissance de nanostructures de silicium, d'isolation de nanofils et d'assemblage de micro-électrodes seront repensées en s'inspirant de l'industrie de la microélectronique et de la production de batteries. Enfin, à titre d'exemple, un composite entre un matériau développé par l'entreprise Elkem et des nanofils de silicium pour additif sera proposé.

## Chapitre I

### Etat de l'art des micro-supercondensateurs silicium

---

Les micro-supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique qui font l'objet d'une attention considérable pour la gestion de l'énergie dans les microsystemes embarqués. Ils représentent une alternative pertinente aux micro-batteries qui souffrent de leur faible durée vie et de leur puissance limitée problématiques pour de telles applications. De performances intermédiaires entre les accumulateurs électrochimiques et les condensateurs diélectriques, ces composants possèdent des mécanismes de stockage spécifiques qui seront décrits dans ce chapitre. L'identification claire de chacun des micro-dispositifs de stockage sera proposée à l'aide de l'inventaire de leurs caractéristiques propres. Dans une seconde partie, les principales grandeurs caractérisant les micro-supercondensateurs, ainsi que les différents procédés de microfabrication à leur origine, seront étudiés. Un état de l'art complet des micro-supercondensateurs silicium sera ensuite proposé avec la mise en place d'une vision spécifique de cette technologie qui sera défendue tout au long de ce travail. Enfin, une réflexion sur l'état d'avancement réel de la technologie des micro-supercondensateurs à nanostructures de silicium, ses faiblesses et les défis qu'il reste à relever sera menée en fin de chapitre. Les conclusions tirées de cette étude serviront de socle aux travaux présentés dans ce manuscrit.

---

<b>Chapitre I - Etat de l'art des micro-supercondensateurs silicium.....</b>	<b>4</b>
<b>I. Stockage de l'énergie – contexte et évolution .....</b>	<b>6</b>
I.A. Systèmes de stockage.....	6
I.A.1. Généralités historiques.....	6
I.A.2. Stockage faradique .....	7
I.A.3. Stockage capacitif.....	8
I.A.4. Condensateurs électrolytiques.....	10
I.B. La technologie des supercondensateurs .....	12
I.B.1. Pourquoi le supercondensateur ? .....	12
I.B.2. Applications et évolutions de la technologie.....	13
I.C. Les différentes classes de supercondensateurs .....	14
I.C.1. Double couche électrochimique et supercondensateur EDLC.....	14
I.C.2. Le stockage pseudo-capacitif .....	20
I.C.3. Les oxydes de métaux de transition et nitrures.....	25
I.C.4. Polymères conducteurs intrinsèques.....	27
I.C.5. Les dispositifs hybrides .....	28
I.D. Le choix de l'électrolyte .....	28
I.E. Identification et caractéristiques des systèmes de stockage.....	30
<b>II. Miniaturisation des unités de stockages .....</b>	<b>32</b>
II.A. Les nouveaux enjeux du stockage .....	32
II.B. Le cas des micro-supercondensateurs.....	34
II.B.1. Définition et contexte .....	34
II.B.2. Techniques de microfabrication.....	35
II.B.3. De la comparaison des performances .....	36
<b>III. Le silicium pour supercondensateur .....</b>	<b>38</b>
III.A. Etat de l'art du silicium pour micro-supercondensateur. ....	38
III.A.1. Généralités sur le silicium.....	38
III.A.2. Intérêts du silicium pour micro-dispositifs.....	38
III.A.3. Nanostructuration du silicium pour applications supercondensateurs.....	40
III.A.4. Les nanostructures de silicium au laboratoire.....	41
III.A.5. Le silicium face aux alternatives dominantes .....	47
III.B. Construction de la vision .....	48
III.B.1. Le concept de boîte à outils .....	48
<b>IV. Réflexions et objectifs de thèses .....</b>	<b>49</b>
IV.A. Réflexion critique sur la technologie .....	49
IV.A.1. Maturité de la technologie des micro-supercondensateurs silicium .....	49
IV.A.2. Les limites de la vision.....	51
IV.B. Objectifs de la thèse.....	54
<b>V. Références .....</b>	<b>56</b>

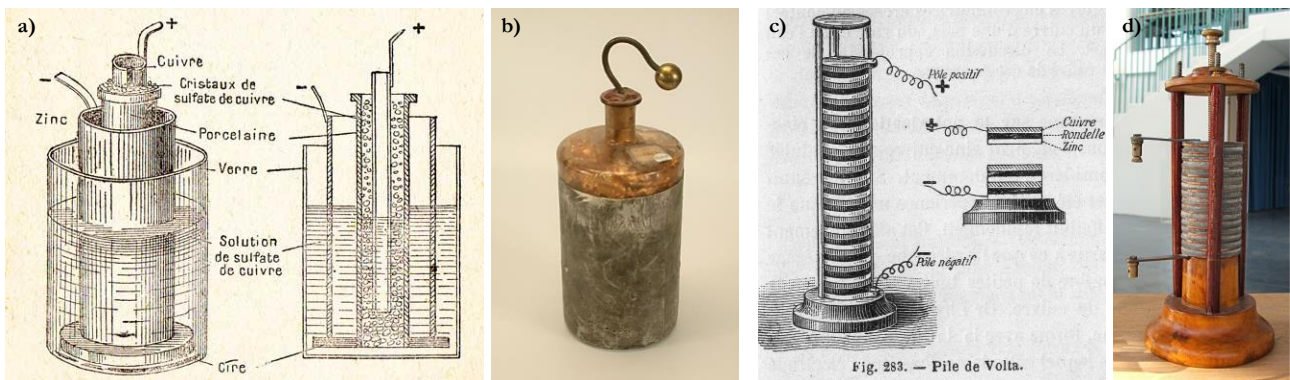


## I. Stockage de l'énergie - contexte et évolution

### I.A. Systèmes de stockage

#### I.A.1. Généralités historiques

Dès la mise au point de la génération stable de l'énergie électrique, son stockage a représenté un enjeu majeur et concomitant. Les premières avancées dans ce domaine remontent au XVIIIe siècle et les travaux pionniers du physicien prussien Ewald Von Kleist sur une simple bouteille en verre remplie d'eau et entourée d'une feuille métallique. La feuille d'étain chiffonnée par friction est ainsi chargée d'électricité statique et isolée de la solution aqueuse par le verre de la bouteille. Lorsque l'expérimentateur touche les contacts du dispositif, il subit un choc électrique vigoureux. Il s'agit en fait de l'ancêtre du stockage électrique par condensateur électrostatique avec le verre pour diélectrique. Très vite on la perfectionne : au lieu de l'eau, des feuilles de métal froissées conduisent l'électricité de la machine à une feuille d'étain collée sur la face interne du verre, tandis que la main est remplacée par une autre feuille métallique collée sur la face externe. L'histoire retiendra ensuite ce dispositif comme la Bouteille de Leyde d'après les découvertes postérieures de Van Musschenbroek à Leyde aux Pays-Bas en 1746 (cf. **Figure I.A.1** et la vue en coupe de la bouteille de Leyde). Le physicien néerlandais est d'ailleurs resté dans la mémoire collective comme son unique inventeur.



**Figure I.A.1.** a) Schéma du système dit de la bouteille de Leyde par E. Von Kleist. b) Bouteille de Leyde Lycée Carnot, Dijon. c) Illustration d'une pile de Volta, Leçons de Physique, éditions Vuibert et Nony d) Exemple d'une pile de Volta sous forme de colonne de disques métalliques.

À l'aube du XIXe, l'italien Alessandro Volta pose les bases du stockage électrochimique avec la présentation d'un générateur composé de disques empilés de cuivre et zinc alternés et séparés par des feuillets de tissu imbibés d'une saumure, solution aqueuse saturée en sel de chlorure de sodium. Il s'agit de la première pile électrochimique et par conséquent la mise en évidence de la génération d'électricité de façon contrôlée. Ces travaux ouvrent par la même occasion la voie à de nombreuses découvertes tel le premier accumulateur électrochimique rechargeable sous la forme d'une pile plomb acide par Gaston Planté en 1859. On parle alors de générateurs électrochimiques dits « secondaires » (ou plus simplement accumulateur électrochimique) car rechargeables c'est-à-dire que les réactions rédox à l'origine de la génération d'énergie électrique lors de sa décharge sont renversables. Aussi, il est possible par imposition d'une différence de potentiel de signe opposé à la décharge, et supérieure à la force électromotrice du générateur, de « recharger » le dispositif de stockage par réactions inverses. La charge électrique est alors « stockée » de façon volumique dans les espèces chimiques créées ce qui permet d'accumuler une grande quantité d'électricité dans un volume réduit, d'où des densités d'énergie très largement supérieures à celles apportées par un condensateur diélectrique. Cependant, les processus

électrochimiques étant limités par la cinétique des réactions électrochimiques et par le transport de matière, les vitesses de charge et de décharge permises sans dégradation des propriétés électrochimiques sont généralement faibles, induisant des densités de puissance peu élevées. Les générateurs électrochimiques primaires, appelés usuellement « piles », regroupent de leur côté les dispositifs de génération d’énergie par réactions faradiques directes et non réversibles.

Une dernière catégorie de dispositifs de stockage s’est développée en parallèle notamment avec les approfondissements dans les années 1950 du modèle de double couche électrochimique créé initialement par Helmholtz. Celui-ci prévoit la présence d’une couche compacte d’ions absorbés à la surface d’une électrode capacitive en solution ionique. Il est à la base de la technologie des supercondensateurs qui généralise le stockage capacitif en électrolyte à faibles potentiels. À sa découverte dans les années 1950, la technologie est nommée « supercondensateur » car capable d’accumuler l’énergie selon des mécanismes similaires aux condensateurs électrostatiques mais de façon bien plus importante. Le premier brevet sur ces nouveaux dispositifs est déposé par Becker de la société General Electric en 1957. [1] Le concept est ensuite racheté par la société japonaise NEC puis commercialisé dès les années 1970 comme compromis entre une densité d’énergie légèrement inférieure à celle des batteries, et une densité de puissance largement supérieure. La gamme lancée par l’entreprise américaine Maxwell et désignée sous l’appellation « Ultracapacitor » marque un tournant pour la technologie. Les performances de densité d’énergie et de densité de puissance deviennent compétitives pour des applications nécessitant une densité de puissance importante. [2] Les premiers exemples de supercondensateurs mis au point et commercialisés étaient constitués de deux électrodes en matériaux carbonés plongeant dans un électrolyte aqueux. Ce principe général, correspondant à un condensateur à double couche électrochimique (abrégé EDLC selon la dénomination anglaise Electrical Double Layer Capacitor) a ensuite été complété par des matériaux capables de réactions redox réversibles et rapides à l’interface avec l’électrolyte, les matériaux pseudo-capacitifs. Les principes généraux des EDLC et des pseudo-supercondensateurs seront décrits plus en détails par la suite.

En définitive, on rassemble les différentes unités de stockage en deux grandes classes selon le mécanisme de stockage à l’origine de leur accumulation d’énergie. Le stockage dit « faradique », du nom du célèbre chimiste britannique Michael Faraday, fait intervenir un transfert d’électrons par réactions d’oxydo-réduction alors que le stockage capacitif est basé sur des interactions électrostatiques. Les mécanismes électrochimiques intrinsèques à ces différents modes de stockages sont explicités dans les paragraphes suivants.

### I.A.2. Stockage faradique

Le stockage faradique met en jeu des réactions d’oxydo-réduction entre le matériau actif, siège de l’accumulation de charges, et l’électrolyte réservoir de ces mêmes charges. Ce type de stockage est dit électrochimique car il engage par définition un transfert de charges pendant la réaction. Typiquement dans le cas d’un accumulateur électrochimique, un courant électrique est induit par échange d’électrons entre les électrodes du dispositif. Un exemple typique est la pile dite de Daniell inventée par le chimiste britannique John Daniell en 1836 afin de répondre aux besoins en sources de courant continu plus sûres pour le développement de l’industrie du télégraphe. Elle est constituée d’une électrode de cuivre et d’une électrode de zinc plongées respectivement dans une solution contenant leur contre-ion comme décrit en **Figure I.A.2.**

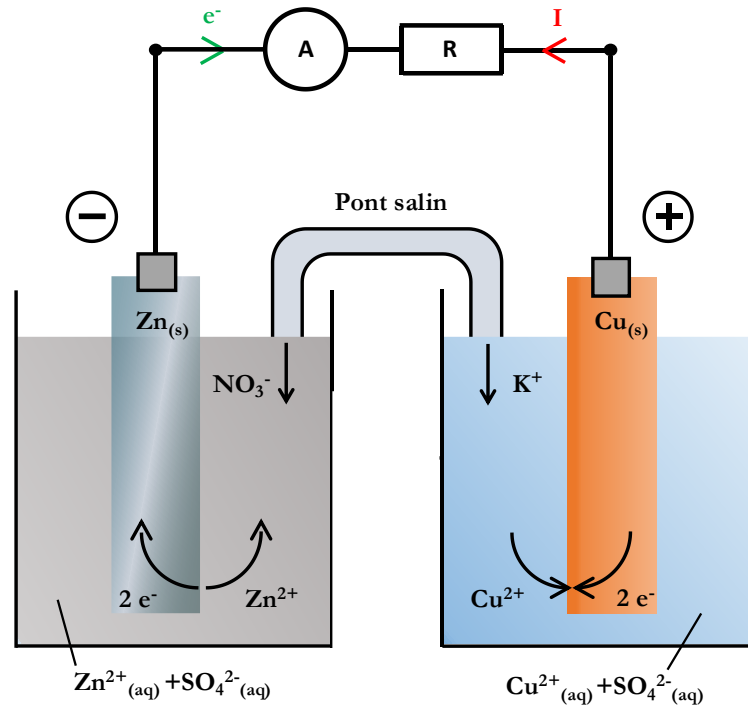
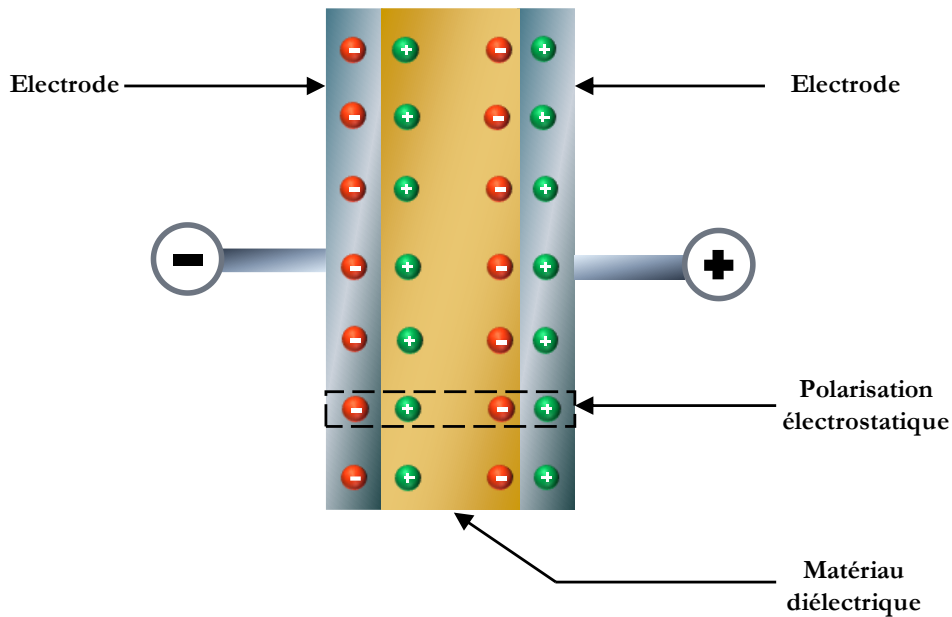


Figure I.A.2. Représentation schématique d'un accumulateur électrochimique primaire de Daniell.

La quantité d'énergie pouvant être stockée dans les accumulateurs électrochimiques à réactions faradiques est conditionnée par le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydo-réduction avec l'électrolyte. Les dispositifs tels que les accumulateurs électrochimiques secondaires notamment sont capables de stocker des fortes densités d'énergies avec une très grande efficacité coulombique. Néanmoins leurs durées de vie restent très limitées par dégradation progressive du matériau actif à la suite de réactions faradiques. Leur puissance est également limitée par la cinétique des transferts de charge. Les supercondensateurs et plus précisément les pseudo-capacités, accumulent également les charges selon des processus faradiques. La différence fondamentale avec les générateurs électrochimiques secondaires sera discutée dans un prochain paragraphe de ce chapitre.

### I.A.3. Stockage capacitif

A l'inverse du stockage de type faradique, le stockage dit « capacitif » n'implique pas de réactions chimiques entre matériau d'électrode et électrolyte. Il s'agit plutôt d'une accumulation de charges à leur interface par interaction électrostatique suite à une différence de potentiel. L'exemple du condensateur électrostatique idéal permet de mieux comprendre les processus mis en jeu. Un dispositif typique est composé de deux armatures métalliques séparées par un matériau diélectrique isolant. Lors de l'imposition d'une différence de potentiel, les armatures se polarisent en fonction. Le matériau diélectrique se polarise en réponse par accumulation de charges de signe opposé aux interfaces avec les armatures métalliques comme décrit en **Figure I.A.3** ci-dessous.



**Figure I.A.3.** Représentation schématique d'un condensateur électrostatique classique.

Le matériau diélectrique se doit d'être isolant et polarisable pour maintenir la séparation des charges. A défaut, un courant électrique serait permis au travers des interfaces diélectriques / armatures métalliques afin de rétablir la différence nette de population de charge. Il ne subsisterait alors qu'un contact ohmique de mauvaise qualité se déchargeant de son trop plein d'énergie par effet joule. Une description poussée de l'effet diélectrique et de ses implications en microélectronique est proposée dans le chapitre 2 où la frontière entre conduction ohmique, conduction par effet tunnel et isolation diélectrique à l'échelle nanométrique est investiguée par mesures électriques poussées.

Sous réserve de l'isolation électrique des bornes du composant, la quantité de charges électriques stockées ( $Q$  en Coulomb) est donnée par la capacité des matériaux d'électrodes ( $C$  en Farad) et linéairement proportionnel à la différence de potentiel à l'interface ( $\Delta E$  en Volt) tel que :

$$Q = C \times \Delta E \quad (\text{I-1})$$

La capacité d'un condensateur dépend alors de la surface géométrique de ses électrodes et de leur espacement ainsi que de la permittivité électrique du matériau diélectrique qui les isolent ( $\epsilon_R$ ) selon l'équation :

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_D \cdot S}{d} \quad (\text{I-2})$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $\epsilon_D$  la permittivité du matériau diélectrique choisi,  $S$  la surface géométrique des armatures et  $d$  la distance les séparant.

Une analyse rapide de la formule fait apparaître que la capacité d'un condensateur électrostatique, donc l'énergie pouvant être stockée par le dispositif, peut être améliorée soit en optimisant le degré d'isolation du diélectrique afin de réduire son épaisseur soit en augmentant la surface des électrodes par structuration. Au vu du nombre limité de matériaux diélectriques disponibles et de leur maîtrise déjà poussée notamment en microélectronique, l'augmentation de la surface spécifique des armatures reste la voie d'optimisation la plus simple.

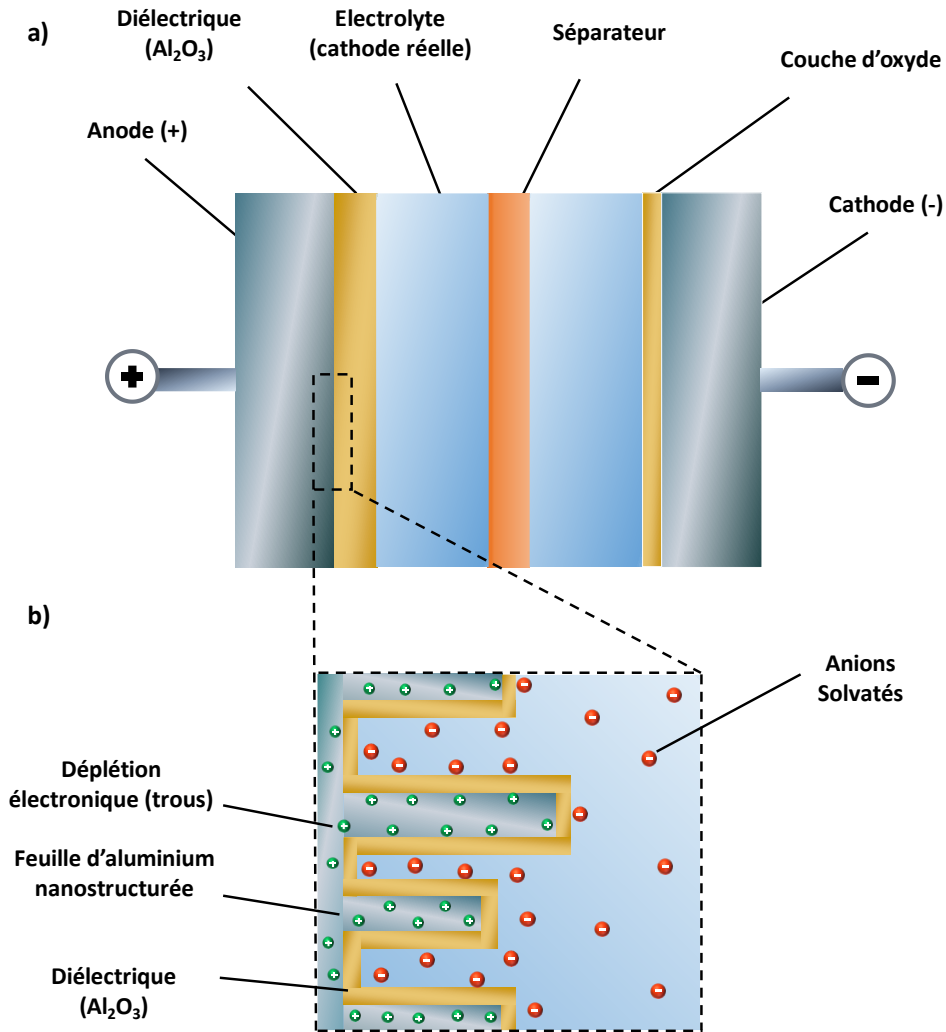
Compte tenu de la nature même des processus de transfert et de stockage de charges, les condensateurs électrolytiques sont limités en énergie face aux accumulateurs électrochimiques secondaires et autres supercondensateurs. Néanmoins, la polarisation et la ségrégation de charges par un diélectrique étant quasi-instantanées, un condensateur diélectrique est capable de se charger et de se décharger en quelques nanosecondes de manière complètement réversible sur un nombre illimité de cycles. [3] De tels dispositifs trouvent ainsi de très nombreuses applications concrètes en microélectronique pour le découplage de filtres de fréquence par exemple. [4]

Outre les condensateurs diélectriques classiques, la technologie de stockage électrostatique par isolation diélectrique a évolué vers d’autres catégories d’accumulateurs électrostatiques parmi lesquelles les condensateurs électrolytiques avec l’ajout d’un électrolyte support de transfert de charges. Une partie du travail de cette présente thèse explore la frontière entre comportement diélectrique et conduction en milieu électrolytique. La compréhension du fonctionnement de ces accumulateurs électrostatiques spécifiques est donc intéressante.

### I.A.4. Condensateurs électrolytiques

Les condensateurs électrolytiques transposent le principe d’isolation et polarisabilité diélectrique entre deux phases vers les milieux électrolytiques afin d’augmenter l’énergie stockable en gardant des puissances élevées. Les représentants les plus répandus de cette famille de dispositifs de stockage sont les condensateurs électrolytiques aluminium. Un schéma de fonctionnement d’un composant typique est donné en **Figure I.A.4**. Il s’agit d’un dispositif polarisé composé d’une anode faite d’une feuille structurée d’aluminium couverte à sa surface par une couche d’oxyde obtenue par « anodisation », procédé correspondant à l’oxydation électrochimique du métal. La cathode dite effective est en fait ici l’électrolyte et le contact électrique global est assuré par une seconde feuille d’aluminium.

En écho avec le fonctionnement du condensateur diélectrique, sous l’application d’une différence de potentiel aux bornes du composant, la couche de diélectrique se polarise localement provoquant une accumulation de charges positives à la surface de l’anode et le stockage de cations par celle-ci. Le phénomène est inversé à la cathode créant ainsi une ségrégation complète des charges de l’électrolyte. Les potentiels de fonctionnement étant généralement de l’ordre de la centaine de volts, il n’y a pas ou peu de phénomène de stabilisation électrique au niveau de l’électrolyte par double couche électrochimique comme observé dans les supercondensateurs. [5]



**Figure I.A.4.** Description du fonctionnement d'un condensateur électrolytique aluminium **a)** Schéma d'un condensateur électrolytique classique à électrodes faites de feuilles d'aluminium nanostructurées afin de maximiser leur surface spécifique. **b)** Mécanismes de stockage des porteurs de charges dans les porosités de la feuille d'aluminium à l'anode. La polarisation de la couche de diélectrique n'est pas montrée ici mais sera discutée en chapitre 2.

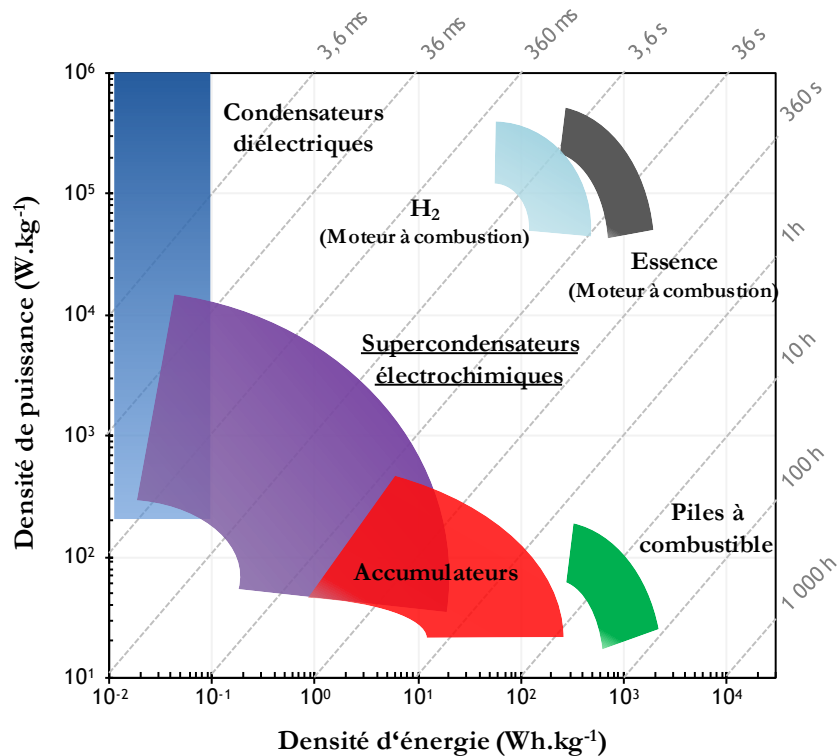
L'enveloppe diélectrique d'un condensateur électrolytique se doit d'isoler l'électrolyte de la différence de potentiel conséquente imposée aux bornes métalliques du dispositif. Les valeurs de résistance de celle-ci peuvent dépasser facilement le  $\text{M}\Omega$ . [6] Une épaisseur suffisante doit ainsi être conservée pour ne pas se détériorer à travers des phénomènes dits de claquage par attaque de l'électrolyte.

Les tensions de travail importantes des condensateurs diélectriques et électrolytiques leur permettent de démontrer de grandes densités de puissance. Leurs densités d'énergie restent néanmoins limitées. Il existe d'autres catégories d'accumulateurs électrochimiques basés sur le même mécanisme de stockage parmi lesquels se démarquent les supercondensateurs.

## I.B. La technologie des supercondensateurs

### I.B.1. Pourquoi le supercondensateur ?

Les supercondensateurs, aussi appelés condensateurs électrochimiques, stockent l'énergie par interactions électrostatiques selon le même principe que les condensateurs diélectriques introduits précédemment. Ils se distinguent d'un dispositif comme le condensateur aluminium par une tension d'utilisation limitée à quelques volts par cellules et par des performances bien supérieures en termes d'énergie stockée. De même, face aux accumulateurs électrochimiques secondaires, les supercondensateurs fournissent des densités de puissance élevée sous forme de pics de courant sur un temps de décharge allant de 100 ms à 10 min. [7] Ce genre de considérations techniques sont communément résumés sous forme de diagramme visuel permettant en un coup d'œil de saisir les points forts de chaque technologie et les inter-combinaisons possibles. Cet outil de comparaison est permis par la mise en place d'un diagramme dit de Ragone, tiré du nom du scientifique D. V. Ragone. [8] Il s'agit de tracer l'évolution de l'énergie d'un système de stockage en fonction de sa puissance. La représentation logarithmique des échelles est privilégiée afin d'améliorer la clarté de la représentation graphique, **Figure I.A.5**. Un tel diagramme permet notamment de visualiser les domaines d'application de différentes technologies et de mettre en évidence des combinaisons inter-systèmes efficaces (par exemple une électrode de batterie et une de supercondensateur dans les systèmes hybrides). Les unités avec lesquelles le diagramme est tracé sont extensives et doivent être adaptées à l'application visée. D'autres paramètres doivent être pris en considération lors de la comparaison de systèmes de stockage d'énergie et se révèlent parfois plus importants que les seules densités d'énergie et de puissance. [9] Le diagramme de Ragone peut ainsi être complété par des lignes de courant transversales renseignant le temps nécessaire à la charge et décharge des dispositifs de stockage. La durée de vie et l'efficacité coulombique (rapport entre l'énergie électrique nécessaire à la charge et l'énergie réellement fournie par le système) sont également souvent significatives.

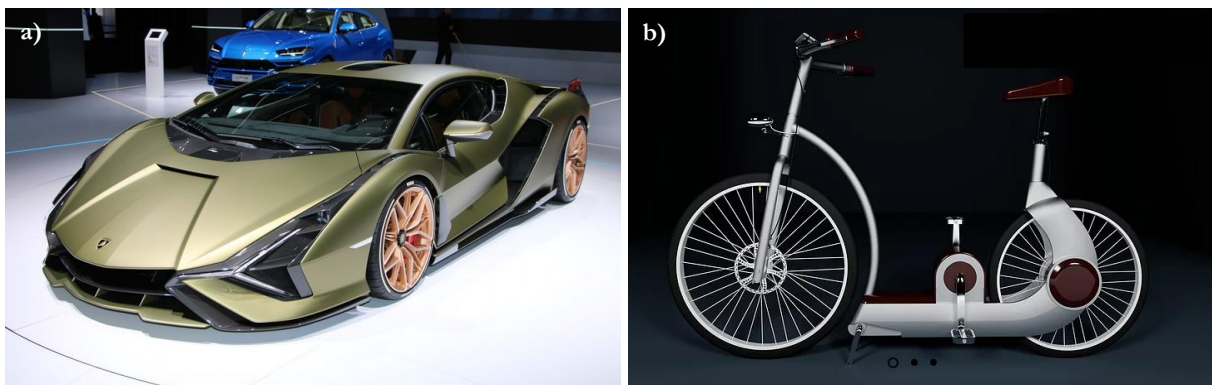


**Figure I.A.5.** Diagramme de Ragone illustrant le domaine de fonctionnement de chacun des dispositifs de stockage de l'énergie classiques selon leur densité d'énergie et de puissance. Adapté par l'auteur de [10].

La représentation sous forme de diagramme de Ragone est généralement limitée aux stockages réversibles de l’énergie avec les batteries et les condensateurs. Il est toutefois possible à titre de comparaison de reporter d’autres systèmes de stockage d’énergie non réversibles telles les différentes technologies de moteurs à combustion comme cela a été choisi en **Figure I.A.5**. Même si leur carburant est irrémédiablement consommé, les densités d’énergie et de puissance fournies par les technologies à combustion est bien supérieure à celles des accumulateurs d’énergie réversibles. Cette représentation illustre le défi que représente la mise au point d’une voiture électrique face à l’efficacité énergétique des moteurs à combustion.

### I.B.2. Applications et évolutions de la technologie

Les avantages des supercondensateurs ont permis leurs utilisations pour un certain nombre d’applications commerciales, que cela soit en tant que source d’énergie autonome, ou en complément d’une autre source d’énergie comme un moteur thermique, une batterie ou une ligne d’alimentation électrique. Les applications initiales de gestion et récupération de pics de puissance des unités supercondensatrices dans des bus ou engins de chantiers ont prouvé leur fiabilité et se sont largement répandues depuis (elles ont déjà été illustrées dans de nombreuses thèses, cf. [10], [11]) A l’approche de l’échéance du programme d’innovation scientifique Horizon 2020 lancé par l’Union Européenne en 2014, de nouvelles applications commencent à émerger. Les véhicules hybrides avec propulsion électrique uniquement par supercondensateurs se profilent, en témoigne la première utilisation d’un dispositif à base d’oxyde de graphène réduit à l’intérieur du modèle Sian de la marque Lamborghini (cf. **Figure I.B.6 a**)). Le module supercondensateur n’est ici plus utilisé uniquement pour gérer les fluctuations de puissance lors des accélérations et des freinages mais fournit la totalité de l’énergie électrique interne au véhicule. Cependant, au regard des performances actuelles de la technologie sous forme de macro-dispositifs, l’utilisation de supercondensateurs pour la propulsion exclusive de véhicules hybrides reste limitée au domaine de l’ultra-luxe. Beaucoup plus prometteur et cohérent, l’utilisation de supercondensateurs en remplacement ou combinaison avec les batteries des vélos électriques voit le jour (projet U-feel par la start-up française Veloci industries par exemple). Une partie du rechargement du dispositif de stockage pourrait se faire grâce aux coups de pédale de l’utilisateur et à travers les freinages du deux-roues.



**Figure I.B.6.** Applications récentes de macro-supercondensateurs en tant que source d’énergie électrique exclusive dans le modèle Sian de Lamborghini **a**) et comme assistance de propulsion pour le projet U-feel de Veloci industries **b**).



Enfin le domaine qui voit l’émulation la plus importante ces dernières années concerne les micro-dispositifs électroniques avec notamment l’alimentation en énergie de capteurs abandonnés autonomes sur des objets connectés au sein d’un réseau comme l’internet des objets. Les perspectives de développement pour de telles applications sont énormes et les enjeux attirent l’attention des acteurs du stockage de l’énergie. Une étude en détails des contraintes et enjeux liés à ce volet d’applications potentielles des supercondensateurs est disponible dans les paragraphes suivants de ce chapitre.

### I.C. Les différentes classes de supercondensateurs

Un supercondensateur est un dispositif de stockage électrochimique composé de deux électrodes identiques de matériau actif plongées dans un milieu conducteur ionique, l’électrolyte. Lorsque les électrodes sont polarisées, c’est-à-dire quand une différence de potentiel est appliquée à leurs bornes, les ions de l’électrolyte vont migrer et s’accumuler sur leur surface sous l’effet de la force électrostatique. Les porteurs ioniques chargés négativement, appelés anions, vont s’accumuler sur l’électrode de signe opposé et inversement pour les cations chargés positivement. Chaque électrode peut ainsi être étudiée séparément afin d’en analyser précisément le fonctionnement dans l’électrolyte choisi.

Les mécanismes de stockage d’un supercondensateur font intervenir deux types de processus distincts selon s’il y a transfert (stockage faradique) ou non (stockage non-faradique) d’électrons. Dans le cas d’un supercondensateur dit à double couche électrochimique, l’accumulation de porteurs de charges se fait par adsorption électrostatique seulement, sans transfert électronique. Les matériaux pseudo-capacitifs mettent par contre à profit des réactions faradiques réversibles avec l’électrolyte, leur comportement sera discuté en détails dans les paragraphes suivants.

#### I.C.1. Double couche électrochimique et supercondensateur EDLC

L’ensemble des mécanismes à l’origine du fonctionnement d’un supercondensateur s’explique à l’interface entre électrode et électrolyte. Dans le cas des condensateurs dit à double couche électrochimique (EDLC), sauf réactions parasites, aucun transfert de charges n’intervient entre l’électrode et l’électrolyte. Aussi, l’électrode de matériau actif est souvent appelée bloquante ou idéalement polarisable. [12] A l’image du condensateur électrostatique idéal décrit précédemment, l’interface entre l’électrode et l’électrolyte peut être décrite comme un diélectrique isolant quasi-parfait. L’accumulation de charges est purement électrostatique, on peut donc parler de stockage capacitif par assimilation avec le condensateur électrostatique.

Le modèle de double couche électrochimique a été mis en place afin de décrire l’accumulation des charges à l’interface électrolyte/ électrode EDLC. Il a été amélioré ensuite avec la prise en compte de l’influence de l’électrolyte notamment électrostatique et cinétique.

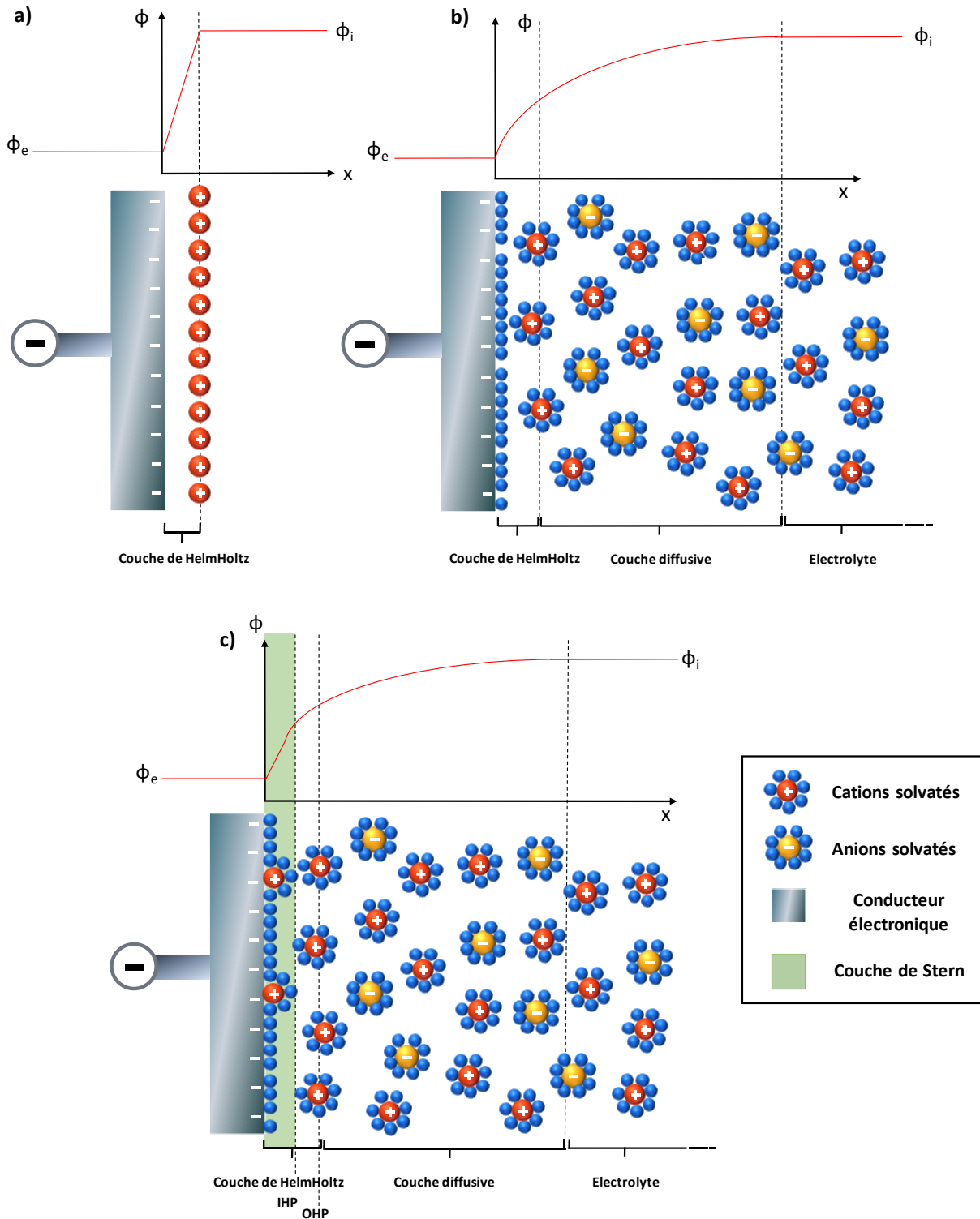
Lorsque qu’une électrode conductrice plongée dans une solution ionique est soumise à un potentiel électrique, elle va acquérir une charge (qui peut être notée  $q_e$ ) et attirer les ions voisins de l’électrolyte de charge opposée. Ceux-ci vont alors générer une charge opposée  $q_i$  qui se doit de respecter  $q_e = q_i$  pour garantir le principe d’électroneutralité du système. On parle alors de génération d’une capacité dit de double couche électrochimique à l’interface électrode/électrolyte. Ce phénomène a été pour la première fois théorisé par H. Helmholtz dès 1879 : les ions de charge opposée à celle de la surface s’accumulent sur celle-ci jusqu’à atteindre la neutralité électrique. [13] Le système présente alors deux couches de charges opposées, on peut donc assimiler son comportement électrique à celui d’un condensateur diélectrique comme décrit plus haut dans ce chapitre (cf. **Figure I.A.4.**, description du fonctionnement d’un condensateur électrolytique).

Seule la charge de l’électrode et sa contrepartie ionique opposée sont prises en compte dans le modèle d’Helmholtz présenté en **Figure I.C.7 a)**. Le potentiel varie donc linéairement entre la surface de l’électrode au potentiel  $\Phi_e$  et le centre de la charge électrique des ions pour atteindre le potentiel de l’électrolyte  $\Phi_i$  à longue distance libéré de l’influence de la différence de potentiel aux bornes du système. La distance  $d$  séparant l’électrode des ions de charge opposée est appelée plan de Helmholtz. Finalement et par analogie avec les condensateurs diélectriques, la capacité  $C$  de l’électrode plongée dans l’électrolyte est donnée par l’équation **(I-3)** :

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_h \cdot S}{d} \quad \text{(I-3)}$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $\epsilon_h$  la permittivité de la couche de Helmholtz que l’on assimile souvent à celle de l’électrolyte,  $S$  la surface de l’électrode et  $d$  la distance entre les centres électriques des charges opposées.

La théorie développée par Helmholtz sera améliorée plus tard par les contributions de Gouy (1910) et Chapman (1913) pour tenir compte de la formation d’une double couche diffuse liée à l’agitation thermique et la présence de contre ions dans la couche chargée. [14], [15] Sous l’effet de celle-ci, les ions et molécules composants l’électrolyte diffusent sur une certaine distance en suivant une distribution de Maxwell-Boltzmann. Une distribution dite de Maxwell-Boltzmann donne la répartition statistique de particules chargées selon les niveaux d’énergie disponible. Elle est notamment utilisée par la théorie des bandes d’énergies pour modéliser la répartition des niveaux d’énergies redox d’un électrolyte. A trop longue distance avec l’électrode, les forces électrostatiques issues de sa polarisation vont être faibles devant l’agitation thermique de l’électrolyte et les porteurs ioniques en seront libérés. L’évolution du potentiel depuis l’interface avec l’électrode suit un comportement exponentiel dans ce modèle comme exposé en **Figure I.C.7 b)**.



**Figure I.C.7** Représentations schématiques de l'organisation de la double couche et de l'évolution des potentiels à l'interface électrolyte/électrode selon les modèles de Helmholtz **a)**, Gouy-Chapman **b)** et Stern- Grahame **c)**.

Enfin une dernière amélioration du modèle de double couche sera faite par Stern et Grahame avec l'intégration de la solvation, de l'adsorption et de la diffusion des ions intervenant tout au long de l'établissement et du maintien de la double couche électrochimique, **Figure I.C.7 c)**. [16] Les ions ne sont plus envisagés comme des charges ponctuelles, à l'image du modèle d'Helmholtz, mais comme des molécules de dimensions finies. La géométrie des ions peut être estimée aux dimensions de leur

sphère de solvation et impose une distance minimum entre électrode et charges. La structure de la double couche dépend de la géométrie des ions et de leurs propriétés d’adsorption à la surface de l’électrode. Il est alors possible d’expliciter l’épaisseur d’électrolyte correspondant à la couche d’Helmholtz par les plans intérieurs et extérieurs à celle-ci.

Le plan proche de l’électrode appelé IHP pour Plan de Helmholtz Intérieur comprend les ions et autres molécules de solvant spécifiquement adsorbés à sa surface. Le plan OHP, pour plan de Helmholtz extérieur, est constitué d’ions solvatés capables d’approcher la surface du matériau actif au plus près. En s’éloignant de l’interface avec l’électrode, le reste des ions solvatés attirés vers celle-ci par interactions électrostatiques à proche et longue distances constitue la couche dite « diffusive ». Sous l’effet de l’agitation thermique et des interactions électrostatiques faibles, les ions et molécules de l’électrolyte vont être mobiles et se répartir spatialement. A une distance suffisante de l’électrode, son influence électrostatique sur les molécules de l’électrolyte devient nulle car écrantée par les contributions de la charge de chacun des ions entre ceux-ci. Le potentiel redevient alors celui de l’électrolyte au repos. Dans ce modèle, le potentiel évolue de façon linéaire depuis l’électrode polarisée jusqu’au plan de Helmholtz intérieur puis de façon exponentielle comme décrit par Gouy et Chapman jusqu’au niveau de l’électrolyte.

En prenant en compte les améliorations introduites par les multiples révisions du modèle de double couche électrochimique notamment la géométrie des ions, les performances capacitives des supercondensateurs EDLC peuvent être facilement appréciées. Suivant l’équation (2) et par analogie avec les condensateurs diélectriques : la diminution de la distance entre les porteurs de charges ioniques et l’électrode à polarisation opposée augmente la valeur de la capacité totale. A l’intérieur de la double couche électrochimique la distance entre porteurs de charges s’assimile aux dimensions de la sphère de solvation des ions accumulés. Pour l’ion sodium en solution aqueuse par exemple, le rayon de la sphère de solvation est estimé à 0,5 nm. [17] En comparaison pour les condensateurs électrolytiques aluminium, l’épaisseur minimum d’alumine pour assurer l’isolation électrique à des tensions de 500 V est de 10 nanomètres. [6] On comprend alors aisément l’origine de la capacité élevée des supercondensateurs EDLC face aux condensateurs diélectriques pourtant basés sur le même mécanisme de stockage électrique. En définitive, ces unités de stockage d’énergie sont réfléchies pour différentes applications et leurs caractéristiques techniques se complètent.

Les différentes parties du modèle de la double couche électrochimique ont été explicitées en **Figure I.C.7**. Il peut toutefois être simplifié en considérant les deux premières couches réunies au sein d’une couche de Helmholtz. En suivant une logique d’électronicien, on estime alors la capacité totale de l’électrode comme une capacité de double couche ( $C_{DC}$ ) réunissant la composante apportée par la couche d’Helmholtz ( $C_H$ ) en série avec la composante apportée par la couche diffusives ( $C_{Diff}$ ) suivant l’équation :

$$\frac{1}{C_{DC}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Diff}} \quad (I-4)$$

Pour une surface plane, la capacité de double couche électrochimique par unité de surface, ou densité d’ions à la surface du matériau actif, est typiquement comprise entre 1 et 50  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  selon le matériau étudié. [12] [18] Cependant, la valeur de la capacité de double couche par unité de surface peut varier pour un même matériau selon sa rugosité ou sa porosité. En effet, l’allure du potentiel à l’interface de l’électrode de matériau actif peut être impactée au niveau de ses porosités. Ces variations locales peuvent aller jusqu’à contraindre la désolvation des ions de l’électrolyte voisin. [19], [20] De son côté, la couche diffusives est en général d’une épaisseur inférieure à une dizaine de nanomètres pour des

concentrations supérieures à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et est souvent approximée à la longueur de Debye de l'électrolyte selon la concentration des ions qui la composent. [21]

A l'image du condensateur diélectrique, le fonctionnement capacitif d'un supercondensateur à double couche électrochimique implique que la charge accumulée dans l'électrode est proportionnelle à la différence de potentiel appliqué aux électrodes. Par analogie, l'équation **(I-1)** précédente devient pour un dispositif EDLC :

$$Q_{DC} = C_{DC} \times \Delta E \quad \text{(I-5)}$$

Avec ici  $C_{DC}$  la capacité de la double couche en Farad et  $\Delta E$  la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte tel que  $\Delta E = |\Phi_e - \Phi_i|$  en volt.

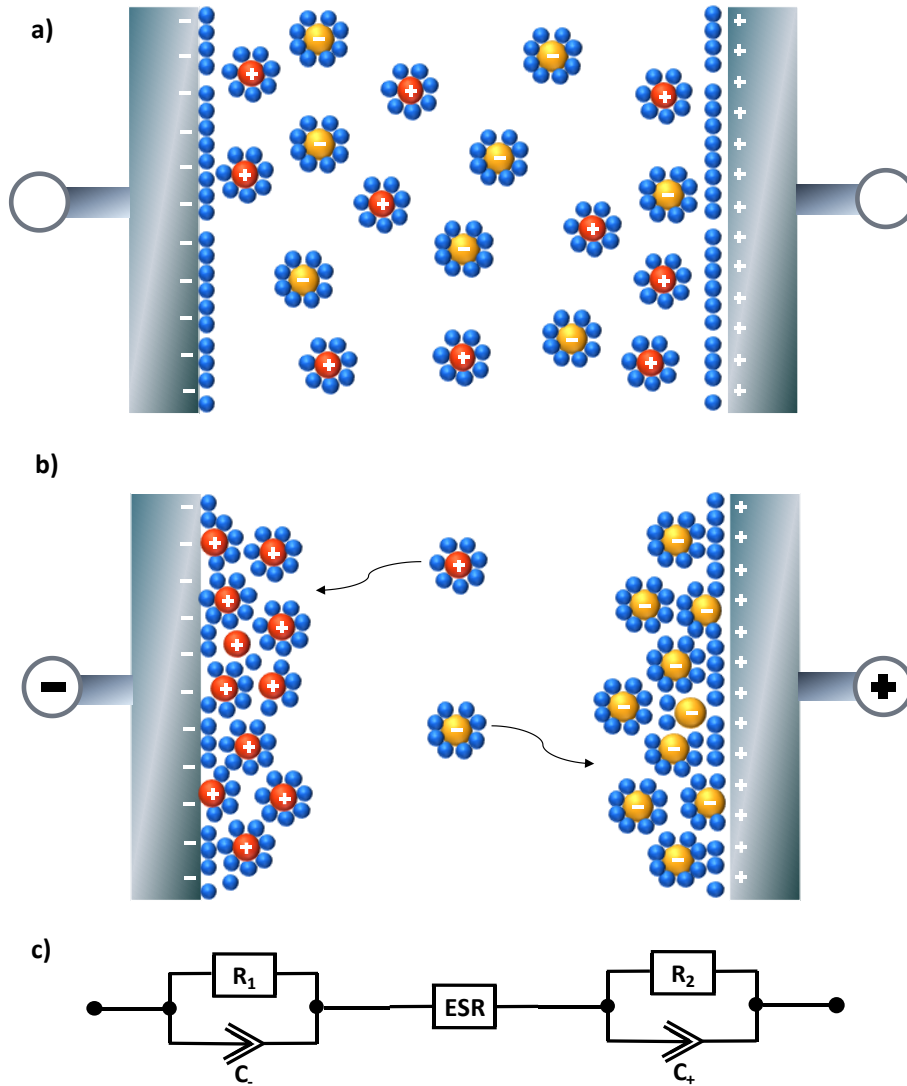
A partir de la description de la capacité d'une électrode EDLC selon le modèle de la double couche décrit ci-dessus on peut modéliser la capacité totale d'un supercondensateur EDLC complet par une mise en série d'une électrode EDLC symétrique. Si l'on met en regard deux électrodes EDLC identiques inversement polarisées par adjonction d'une différence de potentiel  $\Delta U$  à leurs bornes, la capacité globale du dispositif ( $C_{SC}$ ) devient logiquement

$$\frac{1}{C_{SC}} = \frac{1}{C_-} + \frac{1}{C_+} \quad \text{(I-6)}$$

Il s'agit en fait de l'adjonction en série de capacités de double couche décrivant l'électrode négative et positive respectivement suivant un fonctionnement décrit en **Figure I.C.8 a)** et **b)**. En combinant les équations **(I-5)** et **(I-6)**, il vient que la charge du dispositif supercondensateur EDLC complet ( $Q_{SC}$  en Coulomb) est proportionnelle à la différence de potentiel aux bornes du système ( $\Delta U = \Delta E_+ + \Delta E_-$  en volt) tel que :

$$Q_{SC} = C_{SC} \times \Delta U \quad \text{(I-7)}$$

Le schéma électrique du composant ainsi formé s'appuie sur la modélisation de la capacité des deux électrodes par une capacité de double couche, **Figure I.C.8 c)**. A cela, il faut néanmoins ajouter les résistances inhérentes aux différents interfaces, contacts et milieux. Celles-ci sont représentées par une résistance globale appelée communément ESR (dérivée de l'anglais « Equivalent Serie Resistance ». Elle est placée en série des capacités des électrodes. Enfin les résistances de fuites  $R_{f+}$  et  $R_{f-}$  parallèles aux condensateurs prennent en compte les courants de fuites aux interfaces.



**Figure I.C.8** Comportement électrochimique des ions porteurs de l'électrolytes selon si le supercondensateur est à l'état déchargé **a)**, ou chargé **b)** avec ségrégation des charges et mise en place de doubles couches. **c)** Schéma électrique réduit d'un dispositif supercondensateur complet.

Par analogie avec les condensateurs électrolytiques, l'énergie accumulée par un supercondensateur à double couche électrochimique (E en Watt/heure) est donnée par la formule suivante :

$$E = \frac{1}{2} C_{SC} \cdot \Delta U_{max}^2 \quad (I-8)$$

Avec  $\Delta U_{max}$  la différence de potentiel maximale qu'il est possible d'imposer entre les deux électrodes. Enfin, si le circuit équivalent détaillé Figure I.B-5 est valable (cf. annexe 2 et discussion sur la modélisation électrique d'un supercondensateur EDLC), la puissance maximale qu'est capable de fournir le dispositif avec un rendement énergétique de 50 % ( $P_{max}$  en Watt) suit l'équation :

$$P_{max} = \frac{\Delta U_{max}^2}{4 \cdot ESR} \quad (I-9)$$

Une puissance électrique pour une unité de stockage quantifie l’énergie échangée par dispositif, qu’elle soit reçue ou donnée, durant une période de temps donnée (souvent référée à la seconde). Un dispositif peut par exemple accumuler une quantité de charge relativement limitée mais être capable de les échanger extrêmement rapidement et donc démontrer une grande puissance (cas typique des condensateurs électrolytiques). Suivant l’équation **(I-9)**, on remarque que les paramètres puissance et énergie d’un supercondensateur EDLC dépendent tous deux du carré de la tension maximale pouvant leur être appliquée. L’optimisation de sa valeur permet logiquement d’augmenter substantiellement les quantités de charges accumulées. En électrochimie, ce paramètre est plus communément appelé fenêtre électrochimique d’un dispositif et décrit l’intervalle de potentiel sur lequel le dispositif est stable. Il est limité en premier lieu par la stabilité électrochimique de l’électrolyte utilisé.

En définitive, l’accumulation de charges à l’intérieur d’une double couche électrochimique constitue l’un des moyens les plus efficaces et réversibles de stocker de l’énergie électrique. De surcroît, le matériau actif ne subit pas de modifications chimiques lors des processus de stockage électrostatique le caractérisant. Sous réserve de la non-dégradation de l’électrolyte, il est possible de réaliser un nombre quasi-illimité de charges / décharges avec ce type de dispositif sans que les performances de l’unité de stockage en soient affectées. En pratique, les supercondensateurs à double couche électrochimique atteignent aisément les millions de cycles et cela sans se préoccuper de la profondeur de décharge, caractéristique handicapante pour les accumulateurs électrolytiques secondaires par exemple. Comme l’accumulation de charges est opérée par mécanismes électrostatiques et mouvements d’ions en phase liquide sur de faibles distances, la vitesse d’accumulation et donc la puissance de ces dispositifs sont importantes.

Les densités d’énergies que les dispositifs purement capacitifs peuvent accumuler restent néanmoins bien inférieures face à des solutions telles les accumulateurs électrochimiques secondaires. Afin d’augmenter la capacité des supercondensateurs tout en conservant leurs caractéristiques clés, haute puissance et grande stabilité, d’autres mécanismes de stockage doivent être étudiés. Le stockage de type faradique par exemple qui est l’objet d’une partie des développements du sujet initial apportés par cette thèse.

### I.C.2. Le stockage pseudo-capacitif

La notion de pseudo-capacité a été introduite pour la première fois en électrochimie par B. E. Conway pour décrire initialement l’électrosorption d’hydrogène (formation d’une liaison chimique entre un ion de l’électrolyte et la surface de l’électrode) sur une électrode de métal. [22] Elle a ensuite été généralisée aux matériaux caractérisés par deux mécanismes de stockage bien distincts et pourtant simultanés. En effet, la classe de matériaux dit « pseudo-capacitifs » regroupe les matériaux d’électrodes présentant un comportement similaire à une électrode purement capacitive mais où une partie de la charge est accumulée par des mécanismes mettant en jeu un transfert d’électrons (mécanismes faradiques). Au niveau de la surface des électrodes, des réactions d’oxydo-réduction rapides et réversibles (réactions rédox) viennent s’ajouter au phénomène de stockage classique en double couche et augmentent considérablement les densités d’énergies pouvant être accumulées. La double couche électrochimique n’est alors plus le siège unique de l’accumulation de la charge. Contrairement au stockage de charges purement capacitif, le matériau électroactif est modifié par mécanismes redox et subit un changement d’état d’oxydation par transfert de charges avec les espèces en solution. Il en résulte souvent une stabilité au cyclage galvanostatique, donc au vieillissement électrochimique, plus faible que les matériaux purement capacitifs. (Voir **Annexe I** pour une description détaillée du test de stabilité galvanostatique).

D'un point de vue thermodynamique, on peut définir une pseudo-capacité lorsqu'il est possible d'établir une relation entre la quantité de charges accumulables par un matériau (noté  $\Delta Q$ ) et la variation du potentiel (noté  $\Delta U$ ). Sachant que les mécanismes de stockage pseudo-capacitifs sont basés sur des réactions rédox, la quantité d'énergie pouvant être accumulée par un matériau est conditionnée par la quantité de charges transférées. Aussi pour un matériau donné, plus le nombre de degrés d'oxydation autorisés dans la fenêtre de stabilité électrochimique est important, plus la capacité maximum sera importante. Contrairement au stockage par double couche électrochimique, la quantité de charges stockées est proportionnelle au potentiel et non-un courant continu en fonction du temps. Si l'on définit une variable  $\lambda$  comme proportionnelle à la charge qui traverse un système, il est dit pseudo-capacitif si et seulement si  $\lambda$  est fonction de la différence de potentiel qui lui appliquée (noté  $V$ ) selon une équation du type

$$\frac{\lambda}{1-\lambda} = A \exp \frac{VF}{RT} \quad (\text{I-10})$$

Avec  $A$  une constante dépendant du matériau,  $F$  la constante de Faraday,  $T$  la température et  $R$  constante des gaz parfaits.[23]

La variable  $\lambda$  peut être attribuée à trois types de fonctionnements pseudo-capacitifs différents :  
 1) La conversion d'une espèce oxydée ou réduite vers sa forme opposée, mécanisme suivit par un système rédox en solution tel un métal de transition sous forme oxydée ou réduite. 2) Le recouvrement de la surface d'un matériau par les ions qui s'y adsorbent. 3) L'intercalation d'ions au sein de lacunes d'un matériau pseudo-capacitif amorphe (ex : l'arrangement de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  décrit dans la partie des solutions émergentes). Dans tous les cas, chaque fonctionnement est plus simplement assimilable à un équilibre mettant en jeu le transfert d'une quantité d'électrons  $z$  à une espèce oxydée (Ox) pour revenir à son état réducteur (Red) tel que :



Même si la quantité de charges stockées n'est pas directement proportionnelle au courant qui circule dans un matériau pseudo-capacitif, la dérivée de la charge d'une pseudo-capacité  $\frac{dQ}{dV}$  suit tout de même un comportement capacitif. Le courant étant la dérivée temporelle de la charge, on observera alors une réponse linéaire du courant à une variation du potentiel comme dans le cas d'un condensateur capacitif avec :

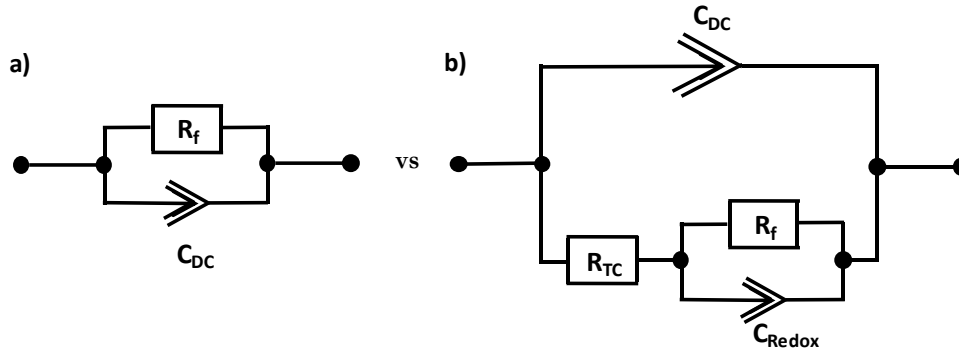
$$I = C \times \frac{dV}{dt} \quad (\text{I-12})$$

Le stockage pseudo-capacitif s'assimile donc à un processus électrochimique à adsorption contrôlée alors et s'oppose aux processus rédox à diffusion contrôlée dans le cas des batteries (où  $I$  est proportionnel à  $(\frac{dV}{dt})^{\frac{1}{2}}$ ). Les réactions faradiques sont présentes à différentes intensités dans tous les systèmes électrochimiques, même dans les supercondensateurs électrochimiques à double couche électronique. Cela peut tenir à la présence de réactions rédox avec les fonctions de surface du matériau d'électrode par exemple. Pour différencier ces différents modes de stockage d'énergie, on peut s'intéresser au nombre de charges stockées selon le système. L'anode d'un condensateur électrochimique à double couche stocke seulement de 0,17 à 0,20 électrons par atome de surface accessible de matériau électroactif, pour un matériau pseudo-capacitif c'est environ 2,5 électrons. Enfin pour un accumulateur électrochimique secondaire, la quantité d'électrons varie entre 1 à 3 électrons stockés selon l'état d'oxydation des réactifs et des produits. [23] En définitive, le stockage pseudo-



capacitif met jeu des réactions rédox rapides, il appartient donc au stockage faradique par nature mais est capacitif dans son comportement électrochimique.

Le circuit réduit défini pour un supercondensateur EDLC en **Figure I.C.8** est facilement modifiable afin d’inclure la capacité due aux réactions faradiques à la surface d’une électrode pseudo-capacitive (que l’on appellera  $C_{\text{Redox}}$ ) comme décrit en **Figure I.C.9 b)**. Elle est shuntée par une résistance de fuite  $R_f$  en parallèle, le tout en série avec une résistance de transfert de charge  $R_{TC}$  tels que :

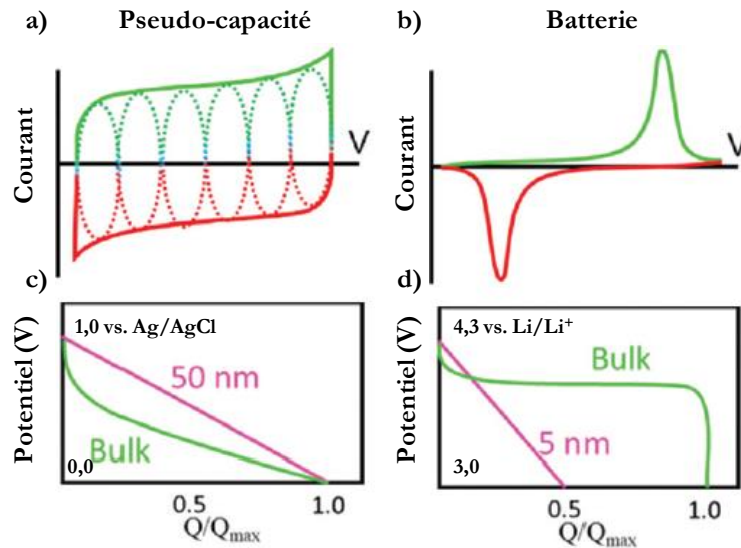


**Figure I.C.9** a) Schéma électrique réduit d’une électrode EDLC, b) comparaison avec une électrode pseudo-capacitive.

Les deux étant basés sur des processus faradiques, la frontière entre matériaux pseudo-capacitifs et matériaux d’accumulateurs rechargeables classiques est ténue et de nombreuses confusions se retrouvent dans la littérature. Une récente proposition de définition à caractère normatif par T. Brousse et al. suggère qu’une électrode purement pseudo-capacitive voit une évolution linéaire de sa charge en fonction de la différence de potentiel qui lui est appliquée. [24]

La **Figure I.C.10** présente les voltampérogrammes de matériaux présentant un comportement « faradique » (**Figure I.C.10 a)**) comparé à un matériau pseudo-capacitif typique comme  $MnO_2$  (**Figure I.C.10 b)**). Si l’équation (I-12) est valide, la réponse d’un matériau pseudo-capacitif pur doit présenter une forme rectangulaire unique. Ce n’est cependant pas totalement le cas pour des matériaux sièges de mécanismes pseudo-capacitifs plus atypique : les stockages pseudo-capacitifs par intercalation ou par dopage par exemple (mécanismes explicités plus loin dans ce paragraphe) démontrent des pics redox clairement distincts.

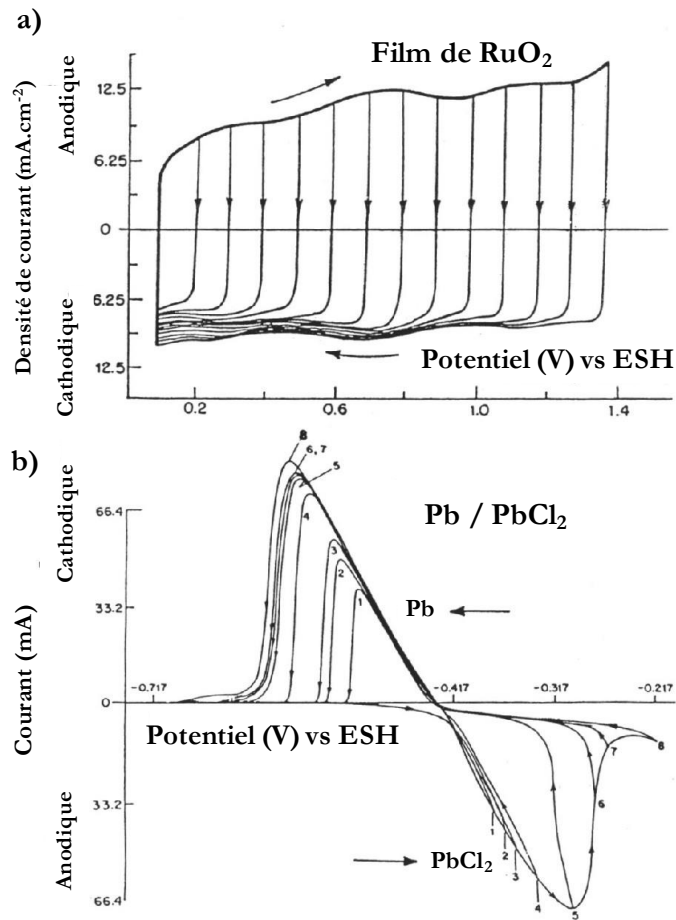
En outre, certains matériaux peuvent présenter une pseudo-capacité « extrinsèque », [20] avec un comportement de type « Batterie » sous forme massive, mais un comportement pseudo-capacitif lorsqu’ils sont utilisés sous forme de couches minces par exemple, tel qu’explicité par la **Figure I.C.10 c)** et **d)**.



**Figure I.C.10** a) et b) Voltampérométries pour une électrode de type pseudo-capacitive et de type batterie. c) et d) : illustrations de matériaux pseudo-capacitifs « intrinsèques » : la charge est linéaire quelle que soit l'épaisseur du matériau et « extrinsèques », où elle ne l'est que pour de faibles épaisseurs. Schéma repris et adapté de [25].

Les travaux précurseurs de Conway sur la frontière entre comportement pseudo-capacitif et batterie ont permis de définir des outils efficaces pour les dissocier. Si l'on s'intéresse à la variation des signaux électrochimiques de batteries et pseudo-capacités selon les paramètres voltampérométriques choisis, les deux systèmes démontrent des comportements bien reconnaissables.

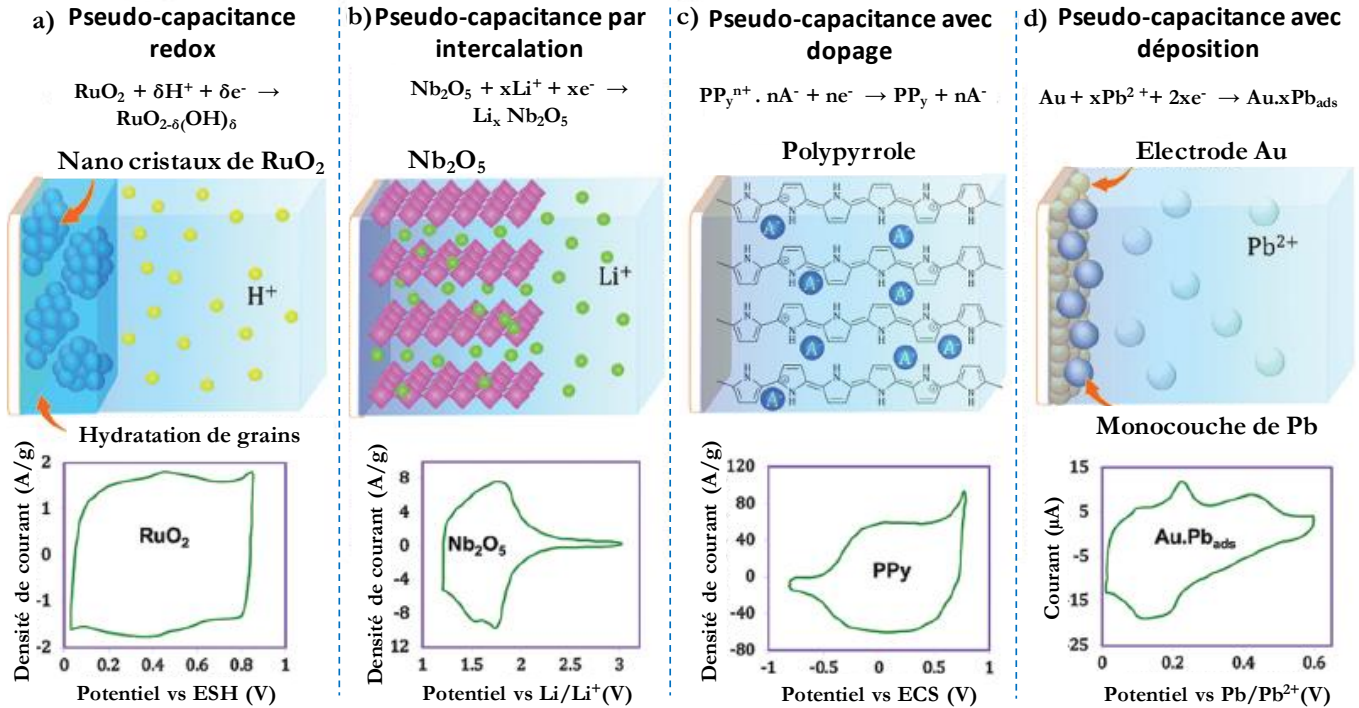
L'incorporation d'ions dans les matériaux d'accumulateurs électrochimiques lors des réactions redox entraînent des réarrangements structuraux et cristallographiques. En conséquence, on observe une hystérésis entre les potentiels d'oxydo-réductions du dispositif. En appliquant une variation linéaire du potentiel avec limitation à potentiels maximums variables, on peut montrer facilement le comportement d'hystérésis aux potentiels d'oxydo-réductions et donc l'irréversibilité d'un système batterie. [26] L'exemple du couple Pb/PbCl<sub>2</sub> donné, étudié en détails par Conway, **Figure I.C.11 b)**, montre la dépendance du signal ampérométrique mesuré avec le potentiel maximum imposé. A l'inverse un matériau purement pseudo-capacitif est caractérisé par une réversibilité totale de son signal électrochimique tel l'oxyde de ruthénium en **Figure I.C.11 a)**. A l'image du comportement d'un condensateur à double couche électrochimique, son voltampérogramme cyclique est décrit comme une « image-miroir » de lui-même.



**Figure I.C.11** Evolution de la signature électrochimique en voltampérométrie cyclique **a)** d'une pseudo-capacité et **b)** d'un matériau d'accumulateur secondaire avec la borne maximum de la fenêtre de stabilité. Figures tirées et adaptées de [26].

La notion de pseudo-capacité pour une électrode regroupe en fait quatre grandes classes de mécanismes distincts d'accumulation de charges illustrés en **Figure. I.C.12**, à savoir :

- L'accumulation de charge par pseudo-capacité purement rédox a lieu à la surface ou près de la surface de l'électrode par réactions faradiques de transfert de charges lors de l'adsorption électrochimique d'ions, **Figure I.C.12 a)**.
- Lors d'une intercalation pseudo-capacitive, les ions de l'électrolyte sont insérés ou extraits d'une couche de matériau de l'électrode pseudo-capacitive. (cf. **Figure I.C.12 b)**) Le processus est accompagné d'un transfert faradique de charges sans modification de la nature du matériau actif. La pseudo-capacité par insertion profite de l'avantage propre aux batteries de stocker les charges dans le volume du matériau sans être limité par la diffusion des ions dans le réseau cristallin. Il est toutefois rarement observé parmi les matériaux pseudo-capacitifs connus.
- En **Figure I.C.12 c)**, le dopage pseudo-capacitif met en jeu des réactions faradiques réversibles de dopage/dé-dopage d'un polymère conducteur. Il sera explicité plus en détails dans le paragraphe polymères conducteurs de ce chapitre.
- L'adsorption monocouche d'ions métalliques ou d'ion hydrogènes sur un métal noble permet une déposition par réaction faradique bien en dessous de son potentiel rédox (**Figure I.C.12 d)**).



**Figure I.C.12** Différents types de mécanismes d'accumulation de charges à l'origine du stockage pseudo-capacitif. **a)** Pseudo-capacité redox typique d'une électrode d'oxyde de ruthénium. **b)** Mécanisme pseudo-capacitif par intercalation dans une électrode de pentoxyde de niobium. **c)** Electrode de poly(pyrrole) pseudo-capacitive par dopage. **d)** Dépôt à sous-potential de plomb sur la surface d'une électrode d'or. Schémas repris et adaptés par l'auteur de [27].

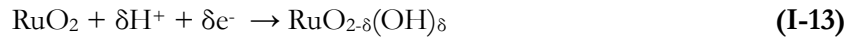
Par leurs performances électrochimiques supérieures et leur bonne stabilité au cyclage, les matériaux pseudo-capacitifs ont canalisé un effort scientifique considérable ces trente dernières années dans le domaine du stockage par supercondensateur. Les premières avancées de la compréhension de la pseudo-capacité ont été obtenues avec l'étude des métaux de transition puis des polymères conducteurs électroniques intrinsèques. Leur fonctionnement est largement maîtrisé depuis et a entraîné de nombreuses combinaisons avec des matériaux EDLC plus stables. [28] [29] Ces dernières années, de nouvelles solutions prometteuses émergent dans le paysage des solutions pseudo-capacitives disponibles. Leur étude promet des avancées rapides et substantielles en termes de densité d'énergie et de stabilité.

### I.C.3. Les oxydes de métaux de transition et nitrures

Les oxydes métalliques démontrent des propriétés pseudo-capacitives intéressantes car ils possèdent généralement un grand nombre d'états d'oxydations donc un grand nombre de transferts de charges possibles. Pour une accumulation de type faradique, la charge accumulée étant directement proportionnelle aux nombres de réactions rédox, plus le nombre d'oxydations est élevé plus l'énergie maximum stockée est grande. Les oxydes métalliques tels que l'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ), l'oxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ), l'oxyde de vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ou l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) sont les plus étudiés dans la littérature. [30], [31]

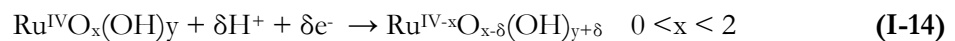
Parmi les oxydes de métaux de transition, l'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ), platinoïde sous-produit de l'extraction du platine, a été le premier oxyde métallique à démontrer des propriétés pseudo-capacitives. [32] Un tel matériau présente des propriétés électrochimiques de première classe avec une fenêtre de stabilité de 1,2 V, une bonne conductivité électronique mais surtout une très grande capacité

en milieu conducteur protonique tel qu’un acide de Bronsted. Typiquement en milieu acide, le degré d’oxydation de RuO<sub>2</sub> évolue de +II à +IV selon les réactions redox successives qu’il subit. Celles-ci étant conditionnées par l’évolution de la différence de potentiel appliquée. Le comportement redox de l’oxyde de ruthénium est un cas d’école de réversibilité et suit l’équation suivante :



L’état d’oxydation évolue de +II à +IV avec ( $0 \leq \delta \leq 2$ ).

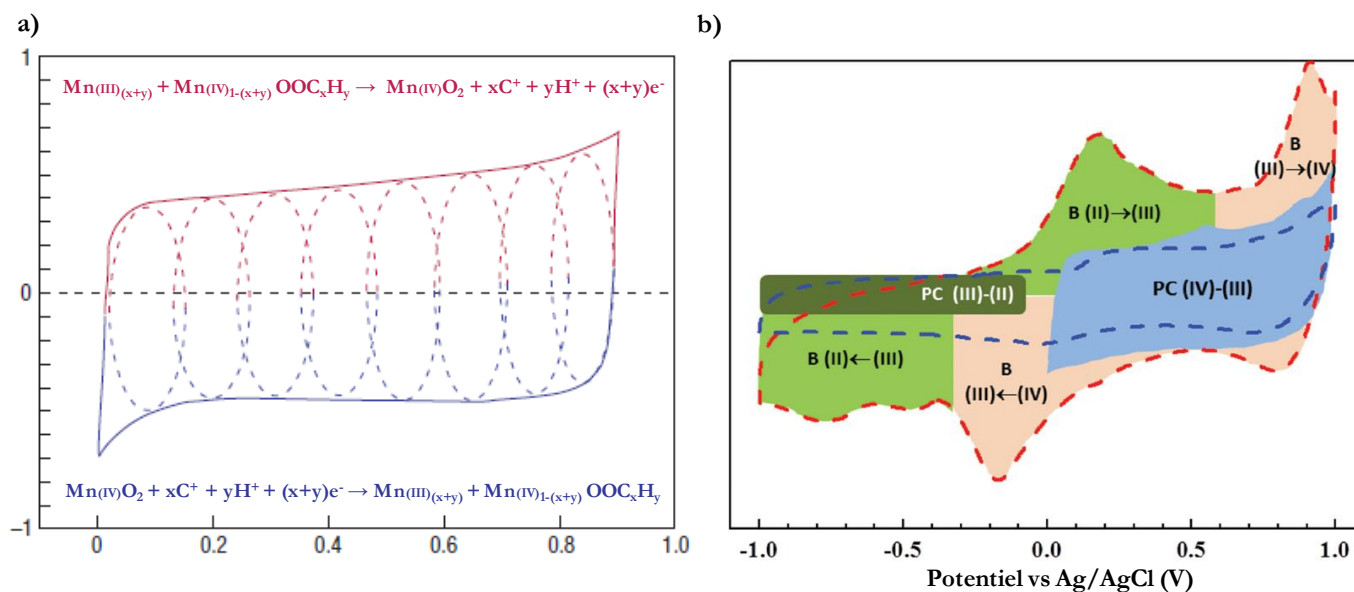
En pratique la forme amorphe hydratée de l’oxyde de ruthénium (RuO<sub>x</sub>·*n*H<sub>2</sub>O) est privilégiée pour des applications supercapacitives. Les propriétés pseudo-capacitives de l’oxyde métallique sont renforcées par l’hydratation du composé. Le mécanisme de stockage de la forme hydratée de l’oxyde de ruthénium implique des liaisons O-H à la surface du matériau et des transferts d’électrons par électro-adsorption de protons. [33]



L’oxyde de ruthénium démontre ainsi des performances capacitives considérables avec des capacités maximums souvent supérieures à 700 F.g<sup>-1</sup> mais son coût prohibitif et sa toxicité empêchent son utilisation à grande échelle. [34] En ces temps de réflexions sociétales sur les enjeux climatiques et environnementaux, l’utilisation d’un tel matériau pose des questions. La production mondiale annuelle de ruthénium s’élève environ à 12 tonnes par an pour des réserves globales estimées à 5000 tonnes. [35] Le prix d’un kilogramme sur le marché international s’élève ainsi à 7200 euros à l’écriture de ce manuscrit, prix en forte et constante augmentation depuis 2014 où il se négociait alors à 1300 euros le kg seulement. [36] Une alternative à RuO<sub>2</sub> est d’utiliser des oxydes de métaux de transition, potentiellement moins onéreux et toxiques que l’oxyde de ruthénium, tels MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, TiO<sub>2</sub>. Une abondante littérature détaille l’utilisation d’oxydes pseudo-capacitifs, [37] [30] dont les caractéristiques peuvent être comparables voire supérieures à celles de RuO<sub>2</sub>, avec des valeurs de capacités gravimétriques allant de 300 à 1200 F.g<sup>-1</sup>.

L’oxyde de manganèse est pour l’instant l’un des candidats les plus prometteurs grâce à un coût relativement faible, une faible toxicité, un impact environnemental limité et une capacité théorique de 1370 F.g<sup>-1</sup>. [38], [39] Cependant, du fait de sa faible conductivité électronique ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>), il nécessite souvent d’être combiné à des matériaux carbonés sous la forme de composite. [40] La signature électrochimique d’un oxyde de magnésium en voltampérométrie cyclique est donnée en **Figure I.C.13**. A l’instar de RuO<sub>2</sub>, l’enchevêtrement des états oxydés de l’oxyde de magnésium donne lieu à un chevauchement des différentes réactions faradiques. Aussi le voltampérogramme mesuré ne laisse pas apparaître les pics rédox de chacune des réactions de transfert de charges mais s’avère proche d’un condensateur idéal. Les charges transférées, d’origine faradique, évoluent de manière constante en fonction du potentiel lors du processus d’oxydo-réduction. Dans le cas de pseudo-capacité purement redox la charge stockée dépend bien linéairement de la différence de potentiel imposée à l’électrode. Un simple voltampérogramme ne permettra alors pas de distinguer ce type de comportement pseudo-capacitif de celui d’un matériau EDLC. Il est à noter que même si MnO<sub>2</sub> et RuO<sub>2</sub> sont considérés comme des oxydes métalliques pseudo-capacitifs, selon les conditions expérimentales ces deux matériaux peuvent voir l’apparition de pics rédox bien distincts comme montré en **Figure I.C.13 b**). Il a été par

exemple calculé que sur toute la fenêtre de stabilité de 2V, les mécanismes de pseudo-capacité pure ne représentent que 40 % de la charge totale à une vitesse de balayage de 2 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figure I.C.13 a)** Voltampérogramme d'une électrode de MnO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse (0,1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) explicitant les réactions rédox successives à l'origine du stockage pseudo-capacitif. **b)** Différents mécanismes de stockage d'une électrode de MnO<sub>2</sub> selon la fenêtre électrochimique, B : comportement de type batterie et PC : comportement pseudo-capacitif. Schémas repris et adaptés par l'auteur de [41] et [42].

En plus des oxydes de métaux de transition, des nitrures métalliques (VN, TiN, MnN...)[42]–[44] ainsi que des oxydes ternaires de métaux de transitions (CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [43] voire quaternaires ont aussi fait l'objet de nombreuses études avec des résultats plus ou moins intéressants. Néanmoins la comparaison pratique reste ardue devant leur grande diversité et l'absence de protocole standardisé.

#### I.C.4. Polymères conducteurs intrinsèques

Les polymères conducteurs électroniques sont une classe de matériaux pseudo-capacitifs développée avec la mise en évidence de la conductivité par dopage du polyacétylène en 1977. Ils sont conjugués, c'est-à-dire constitués d'une alternance de liaisons saturées et insaturées entre carbones, configuration nécessaire à la délocalisation des excès de charges sur la chaîne polymérique. Il est alors possible d'insérer des charges de manière réversible dans celle-ci par réactions faradiques responsables de la variation continue du potentiel et donc de la pseudo-capacité. Lorsqu'une électrode de polymère est sous sa forme dopée, les ions de l'électrolyte vont s'insérer dans la chaîne polymérique pour assurer son électro-neutralité. On parle alors de pseudo-capacité par dopage et insertion.

Les polymères conducteurs poly(anilines) (PANi), poly(pyrroles) (PPy) et les poly(thiophènes) (PTh) sont les plus utilisés dans la littérature pour applications supercondensateurs car facilement industrialisables et disponibles à des coûts relativement faibles.[44] Mis en présence d'un électrolyte, ces polymères peuvent être dopés électro-chimiquement pour atteindre des conductivités assez élevées (de 100 à 1000 S.cm<sup>-1</sup>) et une capacité de 100 à 1000 F.g<sup>-1</sup> selon la nature du polymère. Ces matériaux sont actifs en électrolyte organique et inorganique avec de larges fenêtres de stabilité. Lorsque polymérisés par synthèse organique, ils sont également modifiables stratégiquement selon l'application visée tout en étant peu onéreux et peu dangereux pour l'environnement.

La stabilité électrochimique de cette famille de matériaux fait défaut pour l’instant. Les phénomènes d’intercalation/dé-intercalation des ions lors du dopage/dé-dopage dégradent généralement le matériau au bout de quelques milliers de cycles. [45] Typiquement, les polymères de la famille des poly(pyrroles), pourtant les polymères conducteurs les plus stables, ne peuvent atteindre que 10000 cycles galvanostatiques dans  $H_2SO_4$  et seulement par combinaison avec des dérivés carbonés de meilleures stabilités. [46] De plus les systèmes pseudo-capacitifs à base de polymères conducteurs intrinsèques perdent généralement de l’ordre de 10 % de leur capacité au bout du millier de cycles par réarrangement et dégradation du matériau d’électrode.

Bien que prometteur par leurs performances pseudo-capacitives, leur faible toxicité et leur coûts réduits, les polymères conducteurs intrinsèques doivent encore dépasser la barrière de la stabilité électrochimique. Plusieurs voies s’offrent aux électrochimistes comme la combinaison avec des matériaux plus résilients, la nanostructuration mais aussi les modifications chimiques par synthèse organique. Il ne reste pas moins que cette classe de matériaux est promise à des avancées substantives.

### I.C.5. Les dispositifs hybrides.

Lorsque qu’un supercondensateur est assemblé, les deux électrodes peuvent être de même nature ou non, on parle alors respectivement de supercondensateur symétrique ou asymétrique. Ce dernier cas permet par exemple d’utiliser des électrodes fonctionnant dans des domaines électrochimiques complémentaires, améliorant les performances du dispositif final. Il est de plus envisageable de combiner une électrode super-capacitive avec une électrode d’accumulateur électrochimique, formant ainsi un système hybride de stockage de l’énergie. [47] Les systèmes de stockage hybrides ont pour but de combiner une densité d’énergie comparable aux accumulateurs secondaires avec les densités de puissance et stabilité de la technologie des condensateurs. [48] D’un point de vue technique, l’utilisation d’un supercondensateur et d’une batterie en simultané nécessite le recours à un dispositif de gestion de puissance qui gère les deux unités de stockage indépendamment. Ce genre de système est limité par sa complexité et son coût de fabrication. A l’inverse les unités de stockage hybrides promettent de réduire la taille du système à un dispositif. Le domaine des dispositifs hybrides est en pleine expansion avec par exemple les condensateurs lithium-ion, hybridations entre batteries et supercondensateurs. [49]

### I.D. Le choix de l’électrolyte

Un supercondensateur complet s’établit avec la rencontre entre les électrodes de matériaux actifs et un milieu conducteur ionique, l’électrolyte. Aussi, la nature de celui-ci influence les caractéristiques du dispositif final. Un bon électrolyte se doit d’être bon conducteur ionique tout en étant inerte vis-à-vis des matériaux du condensateur, isolant électronique et capable de mouiller l’ensemble de la surface des électrodes. Les propriétés et applications d’un super-condensateur vont dans les faits être largement conditionnées par les propriétés de son électrolyte : conductivité ionique, stabilité thermique et chimique, toxicité, inflammabilité... Deux caractéristiques critiques se dégagent cependant :

La stabilité électrochimique donnée par le potentiel d’utilisation maximal d’un supercondensateur  $U_{max}$  est limité essentiellement par la fenêtre de stabilité électrochimique de l’électrolyte utilisé. Sachant que les caractéristiques essentielles d’un dispositif de supercondensateur, l’énergie et la puissance, dépendent directement du carré de la tension maximale (cf équation **I-8** et **I-9**), l’augmentation de cette fenêtre constitue un moyen évident d’amélioration des performances des dispositifs.

La conductivité ionique de l'électrolyte influe sur la résistance de l'électrolyte et celle du supercondensateur. Une conductivité ionique quantifie la résistance au mouvement des ions d'un milieu. Les processus de stockage par double couche ou par réactions faradiques réversibles mettent en jeu des transports ioniques par polarisation. La diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte du milieu porteur a un impact sur la puissance du dispositif (cf équation I-9).

En définitive, la sélection du bon électrolyte se résume à la pratique du compromis : entre propriétés de l'électrolyte et compatibilité avec les matériaux du dispositif mais aussi avec son prix, impact sur l'environnement et toxicité. La littérature recense trois classes principales d'électrolytes pour le stockage de l'énergie : les électrolytes aqueux, organiques et liquides ioniques. Récemment, une quatrième classe, les électrolytes solides, concentre des attentes considérables pour la technologie des accumulateurs notamment. Ils sont constitués d'un composé inorganique solide qui permet la diffusion des ions. Les électrolytes organiques et autres liquides ioniques ont été décrits en détails dans les travaux précédents de D. Gaboriau. [10] Sachant que cette thèse se concentre quasi-exclusivement sur les électrolytes aqueux, les milieux non-aqueux seront rapidement couverts par cet état de l'art. Le **Tableau I.E-i** résume néanmoins les caractéristiques principales des différentes classes d'électrolytes.

**Tableau I.E-i** Résumé des caractéristiques des différentes classes d'électrolytes pour le stockage électrochimique.

Electrolytes	Aqueux	Liquides ioniques	Organiques	Solides/polymères
Stabilité électrochimique	0,5 à 2,2 V	2 à 6 V	1 à 4 V	1,5 à 5 V
Conductivité ionique à 25°C	400 à 800 mS.cm <sup>-1</sup>	0,1 à 50 mS.cm <sup>-1</sup>	3 à 50 mS.cm <sup>-1</sup>	0,1 à 5 mS.cm <sup>-1</sup>
Température de stabilité	-20 à 80°C	-50 à 300°C	-50 à 70°C	-20 à 60°C
Viscosité à 25°C	~1 mPa.s	50 à 300 mPa.s	0,3 à 2,5 mPa.s	Solide
Coût	Faible	Très élevée	Elevée	Elevée
Toxicité	Faible	A documenter	Elevée	A documenter
Inflammabilité	Inexistante	Quasi-inexistante	Elevée	Faible

Les couleurs mettent en évidence les avantages et désavantages relatifs de chaque famille d'électrolyte : en vert, avantage clair, en rouge désavantage clair, en jaune, performances mitigées. Ce formalisme polychrome sera repris tout au long de ce manuscrit de thèse et adapté aux différentes performances comparées ;

Les milieux aqueux ont été démontrés comme électrolytes potentiels dès la mise au point des premiers accumulateurs électrochimiques par Volta. Les travaux sur l'activité des ions issus de la dissolution de sels en solution aqueuse dans les années 1920 ont permis de mieux connaître leurs propriétés chimiques et de conductivité. Leur atout principal est leur conductivité ionique élevée et leur grande facilité d'utilisation car basé sur un solvant aqueux. Pour applications en stockage de l'énergie, ils ont été fortement concurrencés depuis par les électrolytes organiques capables de densités d'énergie



supérieures grâce à leurs fenêtres de stabilité électrochimique bien plus importantes (de 1 à 4 V face aux 0,5 à 2,2 V des électrolytes aqueux).

Cependant, les enjeux environnementaux et de diminution de l’empreinte de l’activité humaine face aux changements climatiques importants qui s’annoncent au vingt et unième siècle ont remis au goût du jour les solutions aqueuses. Les électrolytes aqueux sont en effet faciles d’usage, stables, peu chers, peu toxiques et non inflammables. Pour des applications militaires par exemple, il peut être difficile de recourir à des électrolytes organiques potentiellement inflammables lors du transport par avion ou cargo vers les théâtres d’opérations. La Direction Générale de l’Armement a d’ailleurs fait le choix de soutenir les efforts de recherche dans ce sens afin de s’affranchir des risques de manutention liés aux électrolytes instables. Comme un symbole de cette tendance, la conférence annuelle de la *Materials Research Society*, association internationale de chercheurs dans le domaine des matériaux, propose pour son édition 2019 à Boston un nouveau symposium complet orienté électrochimie verte regroupant des sujets comme les électrolytes « verts » et les batteries aqueuses. L’introduction de ce nouveau sujet met en avant les insuffisances de durabilité d’un domaine dominé par les matériaux inorganiques et les quantités considérables de déchets et pollution qui en résultent. L’utilisation d’électrolytes aqueux est l’une des solutions proposées.

La littérature détaille nombre de solutions acides (par exemple de l’acide sulfurique ou l’acide chlorhydrique), basiques (de la potasse) ou neutres ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ...) utilisées comme électrolytes de supercondensateurs. Ces solutions présentent généralement une forte conductivité ionique (de l’ordre du  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), mais souffrent d’une fenêtre de stabilité électrochimique réduite de l’ordre du volt. En effet, la stabilité thermodynamique de l’eau pure est limitée à 1,23 V par l’électrolyse de l’eau en dihydrogène et dioxygène, et l’adjonction d’un sel réduit souvent encore la fenêtre de stabilité qui est parfois seulement de 0,6 V. Il n’en demeure pas moins que des électrolytes comme  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , [65]  $\text{KOH}$  [66] ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [67] sont largement employés en applications supercondensateurs.

Certaines équipes sont cependant parvenues à utiliser des électrolytes aqueux dans des plages de potentiels au-delà de la limite thermodynamique théorique de l’eau, par exemple en utilisant un couple électrode/électrolyte présentant des surtensions importantes à la dégradation de l’électrolyte, ou encore avec certains sels fortement concentrés (par exemple  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) autorisant un fonctionnement du supercondensateur sans dégradation jusqu’à 2 V. [67], [68], [69] Par contre leur plage de température d’utilisation est limitée aux basses températures par la solidification de l’électrolyte (à des températures proches de 0 °C). L’encapsulation des micro-supercondensateurs permet tout de même leur fonctionnement à des températures inférieures à la température de solidification de l’électrolyte par confinement de celle-ci au sein du matériau d’électrode. [10] Des phénomènes de métastabilité laissent entrevoir alors la perspective d’atteindre des températures minimales proches des -10 °C. [70]

### I.E. Identification et caractéristiques des systèmes de stockage

Afin de conclure la partie théorique de l’état de l’art, une fiche technique résumant les caractéristiques théoriques et techniques de chacune des technologies évoquées depuis le début de ce manuscrit de thèse est disponible en **Tableau I.F-ii**. Les valeurs répertoriées sont issues des meilleurs dispositifs disponibles dans la littérature et comparées à celles d’un condensateur électrolytique commercial de la marque Vishay BCcomponents.

Tableau I.F-ii Caractéristiques techniques des systèmes de stockage électrochimique décrits dans ce manuscrit.

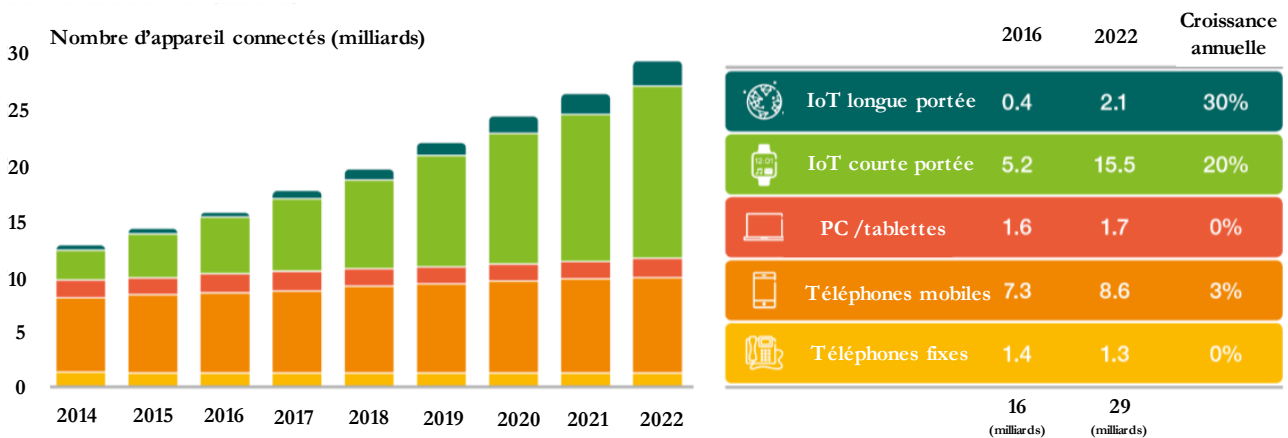
	Supercondensateur			Batterie
	Condensateur	EDLC	Pseudo-capacité	
<b>Voltempérométrie cyclique</b>				
<b>Effet nanométrique</b>				
<b>Dépendance en potentiel</b>				
<b>Mode de stockage</b>	<b>Stockage physique :</b> Polarisation de diélectrique.	<b>Stockage physique :</b> Adsorption réversible d'ions.	<b>Stockage physico-chimique :</b> Réactions rédox rapides et réversibles.	<b>Stockage chimique :</b> Intercalation/dé-intercalation
<b>Relation i - v</b>	$i \propto v$ [5]	$i \propto v$ [23]	$i \propto v$ [22]	$i \propto v^{0,5}$ [26]
<b>Relation C - V</b>	Décharge totale à C constant.	Décharge totale à C constant.	Décharge totale et C α V.	Décharge partielle et C α V.
<b>Métriques significatives</b>	Performances brutes: Rapportées à chaque dispositif.	Performances volumiques ou surfaciques selon l'application.	Performances volumiques ou surfaciques selon l'application.	Performances gravimétriques ou volumétriques.
<b>Capacité</b>	Gamme du pf au mF. [54]	$\sim 10 \text{ mF.cm}^{-2}$ à $10 \text{ mV.s}^{-1}$ [57]	$\sim 3 \text{ F.cm}^{-2}$ à $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ [58]	$\sim 265 \text{ mAh.g}^{-1}$ à $0,5 \text{ C}$ [60]
<b>Energie spécifique *</b>	Faible : $< 1 \text{ Wh.kg}^{-1}$ [54]	Moderée : $< 10 \text{ mJ.cm}^{-2}$ [61]	Moderée : $\sim 1000 \text{ mJ.cm}^{-2}$ [62]	Très élevée : $> 1500 \text{ Wh.kg}^{-1}$ [64]
<b>Puissance spécifique *</b>	Très élevée : $> 100 \text{ kW.kg}^{-1}$ [54]	Élevée : $> 100 \text{ W.cm}^{-2}$ [63]	Modérée : $\sim 1 \text{ W.cm}^{-2}$ [64]	Faible : $< 1 \text{ kW.kg}^{-1}$ [68]
<b>Cyclabilité</b>	$> 10\,000\,000$	$> 5\,000\,000$ [70]	$> 500\,000$	$< 10\,000$
<b>Autodécharges</b>	$< 5 \text{ min}$ [71]	$> 500 \text{ h}$	$> 1000 \text{ h}$	1 % / an
<b>Temps caractéristique</b>	Gamme de la ns à la μs.	$\sim 100 \mu\text{s}$ [69]	$\sim 10 \text{ ms}$ [69]	$\sim 1 \text{ h}$ [27]
<b>Stabilité électrochimique</b>	Min : 0 V ; Max : 1000 V [54]	Min : 0 V ; Max : 6,0 V [70]	Min : 0 V ; Max : 4,0 V [71]	Min : 0 V ; Max : 5,0 V [72]

## II. Miniaturisation des unités de stockages

### II.A. Les nouveaux enjeux du stockage

Ces dernières années, le progrès technologique dans le domaine de la microélectronique a permis la réduction conséquente des dimensions des composants électroniques et ouvert des possibilités de mise en réseau et de contrôle alors impossible. Les systèmes embarqués et les réseaux de capteurs sans fils autonomes ont connu un essor important. L'émergence de la notion à la mode, bien qu'utilisée tous azimuts, de l'internet des objets (souvent abrégé IoT dérivé de l'anglais Internet of the Thing) incarne les attentes énormes autour de ces micro-technologies. L'internet des objets désigne la mise en contact et le contrôle d'objets à travers un réseau global et hétérogène (que ce soit par internet, réseau cellulaire voir réseau bas débits longue portée entièrement dédié aux communications entre objets connectés). Les micro-capteurs autonomes, mis en réseau sous forme de nœuds, trouveraient de nombreuses applications dans les domaines civils mais aussi militaires, aérospatiaux, environnementaux ou des travaux publics. Par exemple, pour le contrôle de l'état d'un logement à distance par domotique ou pour le suivi du vieillissement d'ouvrages d'art, le contrôle de paramètres environnementaux ou encore la maintenance préventive d'avions. Il est même envisagé que l'objet connecté devienne un acteur autonome du réseau donc capable de percevoir, d'analyser et d'agir de lui-même selon les contextes ou les processus dans lesquels il sera engagé.

En plus de nécessiter la présence de nœuds de capteurs dans chacun des objets de l'IoT, une telle mise en réseau demande des points de contrôle névralgique avec des puissances de calcul et de stockage de données importantes. D'ici 2020, l'Institut Gartner prévoit plus de 50 milliards d'objets connectés sur le marché. Bien qu'extrêmement variables (avec des facteurs allant de 1 à 10), les estimations de la taille du marché des technologies de l'Internet des Objets se chiffrent déjà à la plus de cent milliard d'euros en 2019 [88] et pourrait même atteindre plus de mille milliard d'euros dès 2023 d'après les plus optimistes. [89] La **Figure II.A.14** présente une prévision de croissance des appareils connectés réalisés en 2017 par le groupe américain d'informatique Cisco. La croissance annuelle des dispositifs de l'internet des objets communicant à courtes et longues portées avec leur serveur de contrôle est estimée à 20 et 30 % respectivement. Sur la même période le nombre de téléphones mobiles ne devrait augmenter que de 3 %.

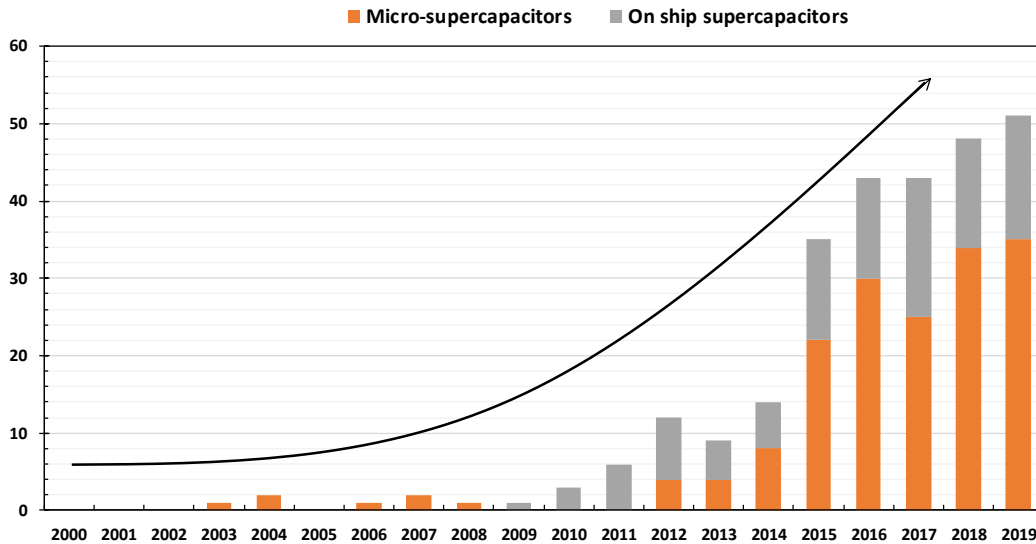


**Figure II.A.14** Prévision d'évolution du nombre d'appareils connectés de 2016 à 2022 par le groupe Cisco, entreprise américaine leader mondial dans l'informatique et les réseaux. [90]

Quelles que soient les évolutions possibles d’une technologie attirant les convoitises des plus grandes entreprises (Google, Amazon et Apple dominant déjà leur sujet avec des réseaux déployés tel Google Cloud, Amazon web service par exemple), le stockage de l’énergie par des micro-unités intégrables est un facteur clé dans son développement. En effet, la production autonome d’énergie est souvent privilégiée pour que les micro-systèmes de l’IoT soient capables de s’alimenter librement en énergie d’origine mécanique, thermique ou solaire. De telles sources de production restent intermittentes et c’est en miniaturisant les dispositifs de stockage que l’autonomie réelle leur sera possible. A l’heure actuelle, l’émergence de ces nouvelles technologies reste encore limitée par l’absence de solution de stockage d’énergie stable et efficace, pourtant cruciale à l’application.

Pour répondre à ces besoins en sources d’énergie stables et miniaturisables, des micro-batteries et des batteries à couches minces ont été développées en parallèle des progrès conséquents du domaine des accumulateurs électrochimiques secondaires. Les micro-batteries souffrent néanmoins de limitations intrinsèques qui se voient exacerbées à échelle micrométrique. Leur architecture complexe nécessite le contrôle de nombreuses interfaces électrolyte / matériau actif et rend difficile la réduction de leur dimension. Des technologies comme les accumulateurs lithium-ion, en plus d’être inflammables, supportent mal les diminutions de taille en vue de l’intégration aux micro-systèmes. De plus, la faible durée de vie des micro-batteries exige leur remplacement après une période de fonctionnement courte relativement à la durée de vie d’un système électronique embarqué. Pour des applications d’alimentation de micro-capteurs abandonnés dans des environnements à contraintes (réservoir d’hélicoptère) ou difficile d’accès (biocapteurs implantés dans le corps humain), le remplacement de l’unité d’alimentation en énergie n’est pas envisageable. Dans le cas d’un réseau de capteurs autonomes complets comme imaginé avec l’IoT, la durée de vie du composant stockant l’énergie influence directement tout le fonctionnement du nœud de capteurs donc du réseau entier. Par ailleurs, la stabilité en température réduite des accumulateurs secondaires ne permet pas leur utilisation dans des conditions extrêmes dans des domaines spécifiques comme l’aéronautique ou le spatial.

Les micro-batteries commercialisées se voient donc peu à peu remplacées ou combinées ces dernières années avec des unités de stockage de type supercondensateur désigné sous le terme « micro-supercondensateur » car utilisé à l’échelle microscopique. Ceux-ci sont appréciés pour leur fortes densités de puissance et leur grande stabilité au cyclage en tant que source d’énergie principale ou en complément d’une micro-batterie. De plus, la facilité de fabrication, d’assemblage et de mise en œuvre de la technologie des supercondensateurs permet leur intégration rapide dans des micro-dispositifs de taille extrêmement réduite (de quelques mm<sup>2</sup> à quelques centièmes de mm<sup>2</sup>). Par exemple, les MSCs à électrodes planaires sont particulièrement adaptés à l’intégration sur puce miniaturisée grâce à leur architecture même. Les densités d’énergie des unités micro-supercondensatrices restent pour l’instant leur principale faiblesse et des progrès importants doivent être fait en ce sens. La réalisation de micro-supercondensateur sur puce ou textile n’est encore qu’au stade du laboratoire mais sa maîtrise industrielle sera déterminante pour le développement des systèmes électroniques intégrés autonomes en énergie. En parallèle, l’effort de recherche scientifique dans le domaine des systèmes de stockage électrochimique à l’échelle micrométrique connaît une augmentation considérable. Les micro-supercondensateurs n’échappent pas à ce mouvement, en témoigne l’augmentation constante du nombre de publications scientifiques contenant le mots clé « micro-supercapacitor » (MSC en anglais) donnée en **Figure II.A.15**.



**Figure II.A.15** Evolution du nombre de publications scientifiques sur la base de données de documentation *Scopus* contenant les mot clé « micro-supercondensateur » et « on-ship supercondensateur » depuis 2000. Les références croisées entre les deux mots clés ne sont comptabilisées qu'une seule fois.

En définitive, le développement des systèmes embarqués et de l'électronique intégrée remodèle le paysage du stockage de l'énergie et constitue l'un des grands enjeux de ces trente prochaines années pour le domaine. Les différentes solutions de stockage devront évoluer vers une intégration et une miniaturisation plus facile. Pour cela, la fabrication et l'assemblage de ces nouvelles unités se doivent d'être compatibles avec les procédés de la microélectronique sur silicium.

## II.B. Le cas des micro-supercondensateurs

### II.B.1. Définition et contexte

La notion d'unités de stockage microscopique et de micro-supercondensateur apparaît pour la première fois dans la littérature à l'aube des années 2000 avec les travaux de H.K. Kim même si la distinction avec les micro-batteries n'est pas encore claire. [91] Il faudra attendre 2014 pour voir la première tentative de définition du micro-dispositif de stockage par Beidaghi et Gogotsi. [92] A ce jour, il n'existe toujours pas de nomenclature officielle pour désigner précisément une unité micro-supercondensatrice. Le terme micro-supercondensateur désigne néanmoins une unité de stockage supercapacitive dont les dimensions ont été miniaturisées et dont le but est de servir comme source d'énergie pour des systèmes électroniques de dimensions microscopiques. Pour autant, la définition de l'échelle microscopique est variable selon le domaine considéré et peut aller d'une échelle comparable à l'atome en physique théorique jusqu'à l'échelle macro. La variété de la nature, de la structuration, de l'architecture, des porosités et des combinaisons de matériaux d'électrodes dites de microsystèmes rend difficile la mise en place d'un consensus général. Il se dégage cependant deux approches complémentaires permettant de définir ce composant électrique. D'après les préceptes de Beidaghi et Gogotsi, on parle de micro-dispositif si l'empreinte totale du dispositif est de l'ordre du millimètre ou du centimètre carré. [92] L'épaisseur du matériau d'électrode doit cependant être de l'ordre de la dizaine de micromètres bien que des concessions soient faites pour les électrodes à architectures 3D ou des dispositifs montés sur tissu. Cette approche se heurte toujours à la diversité du monde des micro-supercondensateurs et tout amendement à la définition originelle ne pourra satisfaire toutes les parties.

Une deuxième approche passe par les procédés de fabrication et d’assemblage de l’unité de stockage. Un supercondensateur se définit alors plus simplement comme « micro » lorsque sa conception anticipe une miniaturisation en vue d’une application en système microélectronique. Cette contrainte impose que la fabrication et l’assemblage du supercondensateur fasse appel uniquement ou en majorité à des procédés utilisés ou compatibles avec l’industrie des semi-conducteurs.

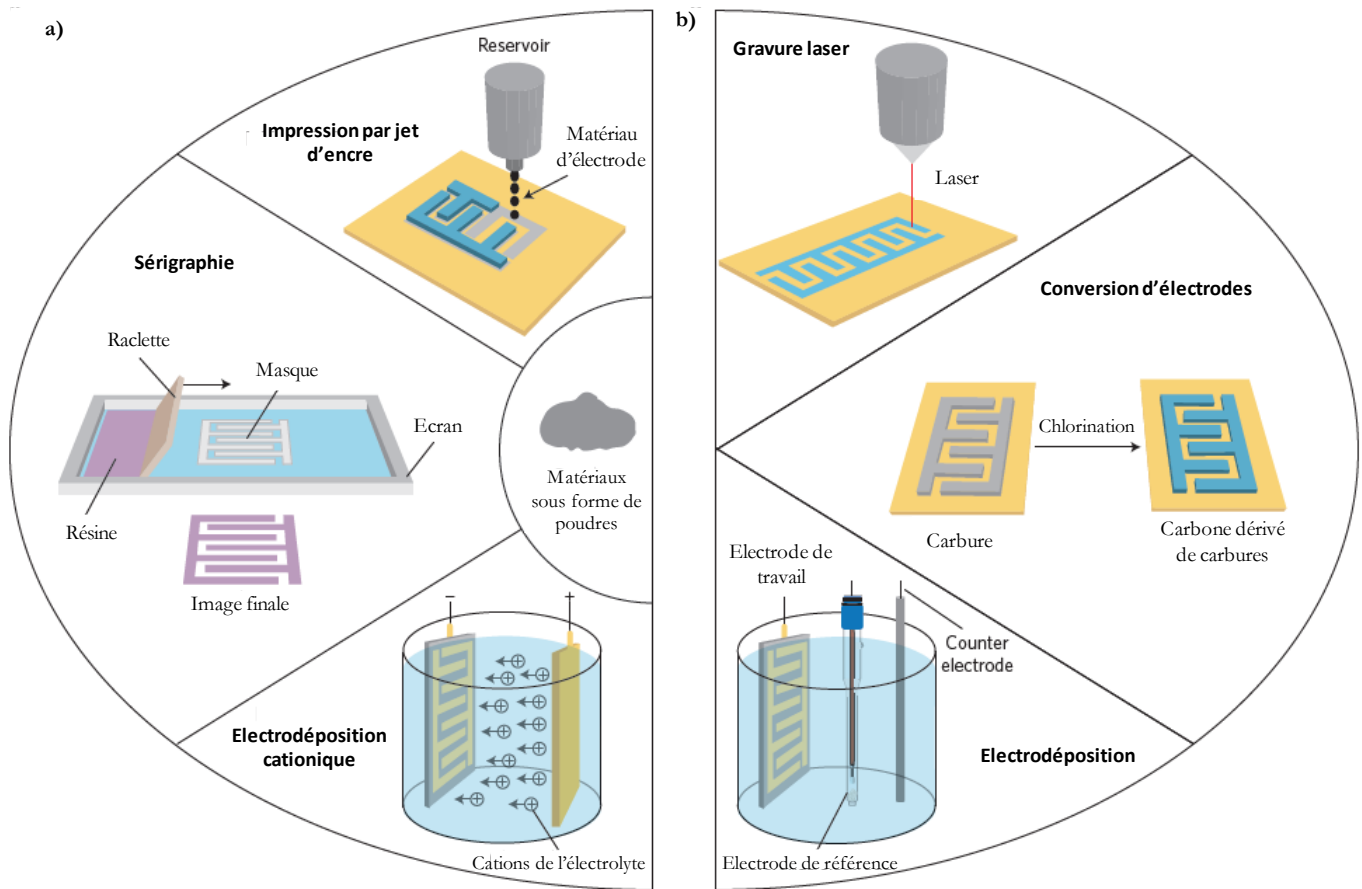
Ce manuscrit de thèse se concentre sur la réalisation de micro-supercondensateurs à base de silicium par des techniques de fabrication adaptées à l’industrie de la microélectronique. La définition basée sur les procédés de fabrication et d’assemblage a donc été choisie comme un des fils conducteurs du travail de thèse réalisé.

### II.B.2. Techniques de microfabrication

Les techniques de microfabrication utilisées pour la réalisation de micro-unités capables de stocker de l’énergie sont largement issues des méthodes de fabrication de la microélectronique qui a participé à la naissance de la technologie et s’impose comme un domaine d’application majeur. Des procédés communs en électrochimie, comme l’électrodéposition d’un matériau sur une électrode, ont cependant été adaptés aux contraintes techniques exigées par les standards de qualité et sécurité de la microélectronique. Lors de la mise en œuvre d’un condensateur à échelle micro, l’architecture choisie entre électrodes, collecteurs de courant et l’électrolyte affecte dans une large part le comportement du système. Un inventaire complet des différentes configurations et matériaux d’électrodes des micro-supercondensateurs de la littérature est disponible dans le manuscrit de thèse de D. Gaboriau. [10] Un état de l’art détaillé des techniques de nanofabrication pour micro-supercondensateurs pseudo-capacitifs a également été publié sous la forme d’une review par Liu *et al.* [93] Cette partie se contentera donc de résumer les grandes techniques de microfabrication utilisées pour réaliser des micro-supercondensateurs.

Les techniques de microfabrication peuvent être ordonnées en deux catégories selon qu’il y ait transfert sur une micro-cellule d’un matériau préalablement synthétisé sous forme de poudre (procédés d’addition ou de déposition) ou si le matériau d’électrode est directement cru sur puce (procédés de croissance directe) :

- Les procédés d’addition directe de matériau utilisent des dispersions liquides ou visqueuses (sous forme d’encres par exemple) constituées du matériau pré-synthétisé mélangé à un liant, un additif conducteur et/ou un surfactant. Le mélange est ensuite déposé spécifiquement par impression ou électrophorèse. Ces techniques regroupent les procédés d’impression par jet d’encre, [94] impression par pulvérisation, [95] sérigraphie [96] et revêtement électrophorétique. [97] (cf **Figure II.B.16 a**)).
- La croissance directe ne requiert pas une étape de croissance préalable à la déposition. Le matériau est cru spécifiquement directement sur la micro-cellule souvent par apport de chaleur ou par transformation chimique d’un matériau initial. Il est par exemple possible de réduire et graver simultanément du graphène en focalisant un laser de faible puissance sur un oxyde de graphite. [98], [99] La définition de motifs de matériaux par lithographie sur résine photo-résistive est bien également largement utilisé et permet de sélectionner spécifiquement une zone à conserver ou graver. [100] Un résumé des techniques de croissance directes est donné en **Figure II.B.16 b**).



**Figure II.B.16** Procédés de microfabrication de dispositifs de stockage sur puce **a)** Technologies utilisant un matériau préalablement synthétisé et manipulé sous la forme d'un mélange. **b)** Croissance directe de matériau sur micro-cellule. Schéma adapté de [101].

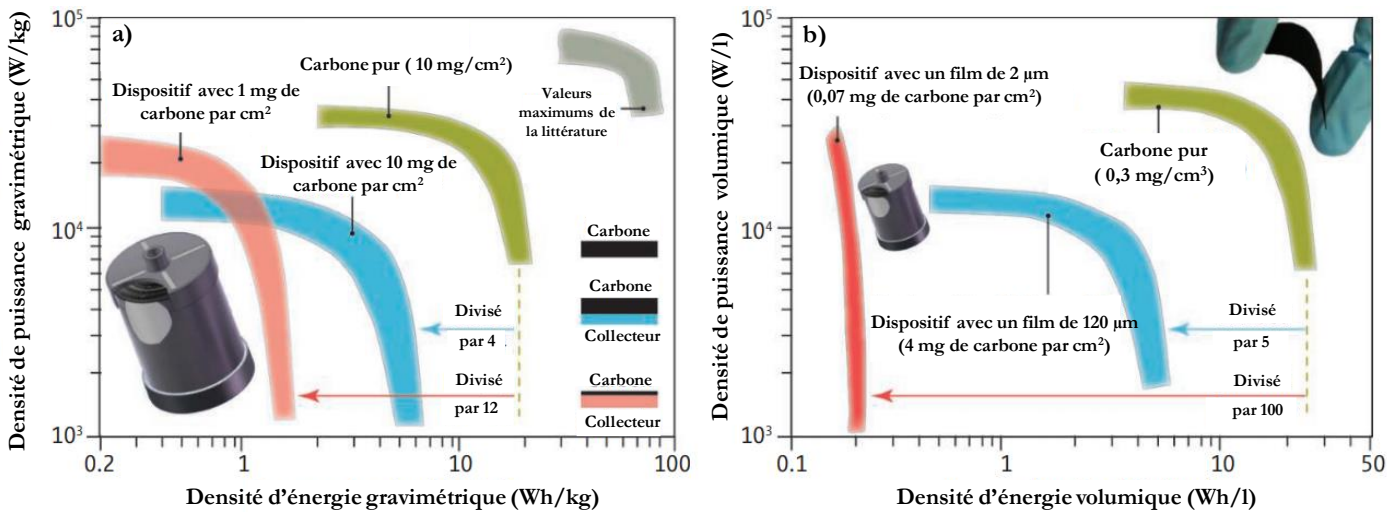
### II.B.3. De la comparaison des performances

Avec le changement d'échelles et d'applications visées, les unités couramment utilisées pour un dispositif supercondensateur ne sont plus systématiquement significatives pour son dérivé miniaturisé. Les performances des supercondensateurs macroscopiques sont généralement rapportées à leur masse ou au volume qu'ils occupent. Pour des applications comme le stockage de pics de puissances dans un véhicule électrique, la masse des systèmes électroniques des composants qu'il intègre est critique, une comparaison massique est donc significative. Au contraire pour une unité de stockage intégrée sur un textile intelligent ou sur une carte à puces d'un nœud de capteurs abandonnés, la contrainte principale pour chacun de leurs composants est leur empreinte surfacique. Les spécifications des unités micro-supercondensatrices doivent donc être également rapportées par unités de surface occupées, unité dite surfacique comme par exemple la capacité surfacique en  $F.cm^{-2}$  et la densité d'énergie surfacique en  $J.cm^{-2}$ . La masse ou le volume d'une électrode sous forme de couches minces sont souvent négligeables face à la masse du matériau d'encapsulation du micro-dispositif, le rapport à la surface est donc à privilégier.

La sélection de l'unité adéquate permet la comparaison entre matériaux à architectures bien distinctes. La capacité gravimétrique d'un matériau sous forme de couche mince peut par exemple être

importante, cependant, si sa charge surfacique est faible sa capacité surfacique le sera également. Les caractéristiques gravimétriques d'un matériau peuvent ne pas augmenter linéairement avec l'épaisseur de l'électrode rendant la comparaison difficile entre matériaux d'électrodes. Les unités gravimétriques sont donc quasi-dénuées de sens pour des micro-applications face aux unités volumiques et surfaciques. Il est malheureusement trop courant dans la littérature que les performances d'un MSC ne soient pas directement comparables. Il peut par exemple être tentant de rapporter les performances d'un micro-supercondensateur à la masse du matériau actif composant les électrodes. Selon la concentration volumique ou surfacique du matériau, les performances seront extrêmement variables. Un exemple concret célèbre dans le domaine a été donné en 2011 par Y. Gogotsi et P. Simon avec la comparaison de diagrammes de Ragone donnés en unités gravimétriques et volumiques pour des supercondensateurs EDLC avec des concentrations de matériaux actifs différents (cf. **Figure II.B.17**). Selon une considération massique, un dispositif à base de carbone de faible densité (1mg de carbone par cm<sup>2</sup> par exemple en rouge dans le diagramme de Ragone **a**) présentera des performances proches d'un dispositif à haute densité de carbone (en bleu). Une comparaison volumique, en Ragone **b**), montre la chute réelle d'énergie pour l'électrode faiblement concentrée en carbone. Les grandeurs gravimétriques ne sont donc pas significatives pour des dispositifs supercondensateurs.

L'analyse est transposable à des micro-dispositifs où les unités surfaciques seront alors privilégiées face aux gravimétriques. Les micro-supercondensateurs étant le plus souvent réalisés sur puces de silicium, par des procédés de microélectronique, l'épaisseur totale des composants actifs du supercondensateur (collecteurs de courants, électrodes, électrolyte, séparateur) est souvent inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la surface occupée par le dispositif. L'empreinte est donc véritablement le facteur limitant les performances, les grandeurs à considérer dans la comparaison de différents micro-supercondensateurs doivent donc être rapportées à la surface. [27]



**Figure II.B.17** Comparaison de performances entre des matériaux carbonés selon une considération volumique **a**) ou gravimétrique, **b**). Schéma adapté de [102].

Plusieurs unifications des unités de mesures ont été tentées, [27] [102] [84] il reste que la normalisation des grandeurs pour les micro-supercondensateurs est une tâche loin d'être accomplie. Il est cependant facile d'affirmer qu'une ouverture rapide du domaine vers l'applicatif nécessitera une normalisation à un certain point. En l'état actuel, l'idéal reste d'indiquer les paramètres de performances en fonction d'au moins deux rapports (surfacique/gravimétrique ou volumique) rapportés à l'électrode mais également à l'unité de stockage complète. [27]



### III. Le silicium pour supercondensateur

#### III.A. Etat de l’art du silicium pour micro-supercondensateur.

Les premiers travaux décrivant l’utilisation du silicium comme matériau d’électrodes de supercondensateurs furent effectués dès la fin des années 1990, [18] cependant, la très grande majorité des résultats ont été rapportés depuis 2010. L’état de l’art du matériau inorganique pour applications supercondensatrices a été étudié en profondeur à travers les travaux précédents du Dr. D. Gaboriau, doctorant DGA de 2014 à 2016, en chapitre 1 « *les supercondensateurs : état de l’art et miniaturisation* ». [10] Le présent paragraphe propose un résumé des données récoltées ainsi qu’une mise à jour de celles-ci avec les résultats les plus récents de la littérature. Les différentes formes de silicium utilisées pour électrode de supercondensateur seront brièvement résumées.

##### III.A.1. Généralités sur le silicium

Le silicium est l’élément chimique le plus abondant de la croûte terrestre après l’oxygène en représentant 25.7% de sa masse. Cependant, il n’existe pas à l’état de corps simple mais sous forme composée et est généralement obtenu à partir de la silice ou des silicates. Sous sa forme cristallisée selon une maille diamant, il s’agit d’un composé semi-conducteur intrinsèque à gap indirect. Les propriétés de conductivité électrique du silicium peuvent être contrôlées par injection de dopants donneurs (généralement du bore) ou accepteurs (phosphore, arsenic, antimoine...).

En 1916, Czochralski développe une nouvelle méthode pour mesurer le taux de cristallisation des métaux. [103], [104] Von Wartenberg fut le premier à voir dans le procédé de Czochralski une méthode de croissance permettant l’obtention de large volume de monocristaux métalliques. Le développement de ce procédé à travers l’industrie de la microélectronique a permis la fabrication de cristaux de semiconducteurs ultra purs de taille de plus en plus importante. Avec son gap de 1.13 eV à 25 °C et grâce à son abondance, le silicium a rapidement été positionné comme matériau favori de la microélectronique et le premier transistor de silicium fut réalisé en 1954 au sein des laboratoires Texas Instrument suivi par le premier circuit intégré en 1958, ouvrant l’ère de la microélectronique basée sur cet élément. De nos jours, la quasi-totalité des transistors commercialisés sont à base de silicium.

Depuis les années 70, le silicium commence à être utilisé pour le stockage de l’énergie principalement avec la technologie de l’accumulateur secondaire lithium-silicium et de ses dérivés. Le silicium est utilisé en tant qu’anode, en complément avec d’autres matériaux, car électrochimiquement actif par insertion du lithium. Sa grande capacité spécifique théorique de 3600 mAh.g<sup>-1</sup> en fait l’un des matériaux les plus prometteurs pour remplacer les anodes de graphite classique. Il souffre néanmoins d’une grande instabilité au cyclage à cause de l’expansion volumique importante induite par la lithiation. Pour applications supercondensatrices, le silicium a commencé à être étudié courant 2010 principalement sous sa forme poreuse comme électrodes de macro-dispositifs. Depuis, avec la maîtrise de sa nanostructuration et les besoins croissants en micro-unités de stockage, la recherche dans le domaine se recentre sur les micro-supercondensateurs en tant que matériau d’électrode ou collecteur de courant.

##### III.A.2. Intérêts du silicium pour micro-dispositifs

Pour la conception et l’assemblage de micro-dispositifs, l’utilisation du silicium présente des avantages certains, à savoir :

- La compatibilité avec les procédés de fabrication de la microélectronique. Le domaine s’est construit dans les faits sur la maîtrise des propriétés semi-conductrices du silicium et ne semble

pas se passer du matériau avant de nombreuses années. En pratique, des matériaux comme le carbone d’une part et les métaux (le cuivre ou l’or) d’autre part sont bannis des chaînes de fabrication de microélectronique en salle blanche pour leur réactivité chimique avec l’oxyde de silicium et le silicium pur respectivement. [105]

- Le comportement capacitif pur démontré pour du silicium monocristallin ou poreux.
- La stabilité thermique importante du silicium jusqu’à 1000° C autorisant une grande liberté dans les procédés de microfabrication contrairement aux dérivés carbonés par exemple.
- L’abondance du silicium pour utilisation en tant que matériau actif principal. (Il est toutefois à noter que les pressions sur la ressource en silice de qualité suffisante à la microélectronique augmentent depuis une dizaine d’années notamment à cause de l’explosion des demandes en sable dans le domaine de l’urbanisme et du bâtiment).
- La maîtrise des propriétés de conductivité du silicium par dopages permettant d’obtenir de très bonnes valeurs de conductivité à fort taux de dopage (de l’ordre de quelques mΩ.cm). Pour des procédés de synthèse montante, l’adjonction d’impuretés donneuses ou acceptrices a d’ailleurs été démontrée comme réalisable au cours de la croissance. [106]
- Le contrôle morphologique important et facile du silicium par les procédés mis en place par l’industrie des semi-conducteurs permettant une très grande liberté dans la conception des électrodes.

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

- La difficulté et le coût important pour l’obtention en grande quantité de silicium nanostructuré de qualité suffisante pour micro-supercondensateur par des techniques de synthèses montantes (cf. paragraphes suivants).
- Le silicium possède une forte réactivité avec l’eau et l’oxygène, et adsorbe très facilement tout composé organique volatil, entraînant une pollution de la surface.
- Enfin, le silicium réagit très rapidement avec l’humidité de l’air à température ambiante, formant une couche d’oxyde natif de un à deux nanomètres d’épaisseur en surface du matériau. Cet oxyde, formé dans des conditions variables, est peu contrôlé et peu reproductible, et réduit fortement les performances capacitives dans les milieux oxydants. [18][107] Une étude plus approfondie de la réactivité du silicium en milieu aqueux sera menée en chapitre 3 avec une réflexion sur les solutions à apporter.

Pour contrer ces faiblesses, plusieurs travaux récents s’appuient sur des techniques de nanostructuration du silicium permettant d’obtenir un matériau à surface développée importante et une stabilité électrochimique satisfaisante pour des applications en supercondensateurs. Toutefois, avec les avancées dans la compréhension du matériau, il a été conclu par la majorité des équipes scientifiques que l’intérêt principal du silicium comme matériau d’électrode supercondensatrice se trouvait dans les micro-dispositifs.

### III.A.3. Nanostructuration du silicium pour applications supercondensateurs

Il existe deux voies principales pour la synthèse de silicium micro et nanostructuré s’opposant dans leurs principes même. L’approche par synthèse descendante (souvent appelée synthèse « top-down » de l’anglais) propose de retirer de la matière à un substrat massif de silicium pour obtenir la structure désirée. A l’inverse, l’approche dite montante (appelée synthèse « bottom-up » de l’anglais) passe par l’ajout de matière sur ce même substrat, on parle alors plus communément de croissance de matériau par opposition à la gravure pour la synthèse descendante. Les deux voies offrent des possibilités différentes tout en étant souvent complémentaires.

#### *Nanostructure par synthèse descendante*

Pour applications supercondensateurs, deux nanostructures principales dominent : les nanofils de silicium et le silicium poreux (communément appelé p-Si). Les nanostructures de silicium obtenues par synthèse descendante (gravure humide [108],[109], gravure ionique [110]) démontrent généralement de faibles conductivités électroniques ainsi qu’une grande réactivité. Pour une application supercondensateur, il est alors nécessaire de les recouvrir d’une couche conductrice, protectrice et dans l’idéal conforme.

La version poreuse du silicium a été le premier dérivé du matériau à trouver des applications pour supercondensateurs. Des électrodes de supercondensateur faites de silicium poreux recouverts d’or [110], [111] et surtout de TiN [112], [113] ont été développées initialement avec des résultats relativement encourageants. La couverture conforme par du carbone a permis d’améliorer la stabilité électrochimique des dispositifs avec notamment les travaux de Cary L. Pint de l’université de Vanderbilt, aux États-Unis.[114]–[117] Plus récemment, une review exhaustive des avancées dans l’utilisation du silicium poreux a été faite par Grigoras et *al.* à travers un chapitre du livre *Handbook of Porous Silicon* édité chez Springer. [118]

Contrairement aux synthèses bottom-up, les nanofils de silicium par synthèse descendante souffrent d’une grande réactivité chimique, d’une fragilité ainsi que d’une résistivité importante. La couverture par une couche protectrice et conductrice est donc tout aussi nécessaire. Plusieurs travaux font ainsi état de nanofils recouverts par NiO [119], SiC [120] ou du carbone.[121], [122] Des résultats notables ont été obtenus par l’équipe de Roya Maboudian de l’université de Berkley avec des grandes valeurs de capacités surfaciques, de l’ordre de 325 mF.cm<sup>-2</sup> pour une électrode en demi-cellule faite de nanofils de silicium poreux, enrobés par une couche ultrafine de carbone.[122] Des performances encore supérieures ont été obtenues récemment par l’équipe de Berkley avec cette fois l’ajout d’oxydes de manganèse par déposition électrochimique en solution de KMnO<sub>4</sub>. Les premiers résultats en demi-cellule font état de densité spécifique d’énergie dépassant les 1500 mJ.cm<sup>-2</sup>. [77]

En définitive, la voie « top-down » permet d’obtenir d’une façon relativement peu onéreuse du silicium nanostructuré. Cependant, elle n’autorise en général qu’un contrôle limité de la structure finale obtenue. L’obtention de structures possédant une architecture tridimensionnelle contrôlée reste difficile par cette méthode. Un autre désavantage de la synthèse descendante réside dans les conditions utilisées pour réaliser la gravure du silicium. L’utilisation d’un milieu très fortement oxydant entraîne une forte passivation de surface par de l’oxyde de silicium, ainsi qu’un grand nombre de défauts de surface, dégradant fortement les propriétés électroniques du matériau final.

#### *Nanostructures de silicium par synthèse montante*

Les synthèses dites montantes désignent l’ensemble des techniques de croissance de matériau par ajout de matière sur un substrat (souvent appelées techniques « bottom-up » en anglais). La

croissance de silicium peut être réalisée selon de multiples techniques telle la croissance en solution, l'épithaxie par jet moléculaire (abrégée en MBE pour Molecular Beam Epitaxy) et le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD, de l'anglais Chemical Vapor Deposition).

La technique de synthèse montante la plus utilisée pour les nanostructures de silicium reste la CVD avec catalyse métallique. Un métal, typiquement l'or ou le cuivre, est utilisée pour catalyser la réaction de dismutation d'un précurseur silane ( $\text{SiH}_4$ ) en silicium sur le substrat de croissance. Les nanostructures inorganiques étudiées dans cette thèse sont crues par méthode CVD avec catalyse or et selon un mécanisme triphasique classique (mécanisme dit VLS pour Vapor Liquid Solid). Trois phases cohabitent simultanément dans le réacteur de croissance avec le précurseur silane sous forme gazeuse, le silicium présent dans la goutte d'or liquide et le silicium solide nouvellement cru sur le substrat. La croissance se fait par épithaxie selon la direction (111) car favorable énergétiquement. Pour plus d'informations, une description exhaustive et élégamment illustrée de la méthode de croissance CVD avec catalyse métallique est disponible dans la thèse du Dr. D. Gaboriau. Parmi les résultats phares de ce travail de thèse, l'optimisation des paramètres de hautes températures et de basses pressions, nécessaires à la dismutation du silane, a été effectuée. La croissance de nanofils de silicium par CVD est un savoir-faire de longue date au sein du laboratoire. [123], [124], [125], [126]. Cependant, les techniques de nanostructuration du silicium par synthèse montante et CVD nécessitent des enceintes sous vide, des précurseurs très purs, ainsi que de hautes températures, rendant ces procédés coûteux. Les quantités massiques produites sont de plus assez faibles par CVD, bien que la qualité et le contrôle du matériau soient importants.

Les premiers travaux utilisant des nanofils de silicium « bottom-up » crus par CVD comme électrode de supercondensateur ont été réalisés par l'équipe de Yi Cui de l'université de Stanford en 2010. [127] Il s'agissait initialement de nanofils rendus poreux par pré-lithiation, afin d'augmenter la surface spécifique des nanofils d'un facteur 5 (passant de  $20 \text{ m.g}^{-1}$  à environ  $100 \text{ m.g}^{-1}$ ). De bonnes valeurs de capacités sont obtenues par cette technique, avec des valeurs surfaciques de  $22 \text{ mF.cm}^{-2}$ , cependant, aucune étude de la stabilité des structures lors du cyclage n'a été effectuée.

### III.A.4. Les nanostructures de silicium au laboratoire

Au laboratoire, les travaux du Dr. F. Thissandier à travers un doctorat co-financé par la DGA (sur la période 2010/2013) ont permis la mise en évidence du comportement capacitif pur des nanostructures de silicium en milieu liquide ionique. [128] L'influence du dopage sur les propriétés capacitives a ensuite été étudié et a mis en évidence l'intérêt d'utiliser des structures fortement dopées afin d'obtenir de bonnes réponses supercapacitives. [106] Le contrôle morphologique offert par la méthode CVD sur la croissance du silicium a permis la mise au point de nanostructures nouvelles appelées « nanoarbres » car formées de nanofils verticaux (les « troncs ») parsemés de nanofils horizontaux de diamètre inférieur (les « branches »). La surface développée par ses nanostructures est plusieurs fois supérieure à celle de nanofils simples et avec elle les performances capacitives des électrodes de supercondensateur (cf. **Figure III.A.18** partie **a**), description de la croissance des nanoarbres de silicium).

Sur la base de ces avancées, des études variées de fonctionnalisation de surface par des matériaux pseudo-capacitifs ou protecteurs ont été menées au laboratoire avec l'ajout de polymère conducteur [129], [130], [131], dioxyde de manganèse [132] et carbone sous forme diamant. [133], [134]. Ces travaux ont joué sur l'excellente stabilité électrochimique des nanostructures de silicium et leur forte conductivité électronique, faisant du matériau un très bon candidat comme support de matériaux à fortes densités d'énergie mais plus fragiles.

Les ouvertures laissées par les travaux préliminaires de F. Thissandier ont amené au cofinancement d’un second contrat de thèse par la DGA par Dorian Gaboriau sur la période de 2014 à 2016. La maîtrise totale des paramètres de dépôt de catalyseur métallique et de croissance CVD (température, pression, temps d’injection et de purge...) a permis l’optimisation complète de la densité des troncs et branches mais aussi de leur longueur. Cette nouvelle étape a vu l’augmentation substantielle des performances capacitatives des nanoarbres de silicium comme matériau d’électrode passant de 900  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour des structures non-optimisées en demi-cellule à 3,8  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour des nanoarbres optimisés, **Figure III.A.18 b**). Les performances des structures inorganiques, maintenant optimisées en milieu liquide ionique, ont été améliorées par des procédés de fonctionnalisation réfléchie. La stabilité électrochimique des nanostructures de silicium a encore été améliorée par l’ajout d’une protection d’épaisseur nanométrique d’alumine déposée par la méthode de croissance de déposition par couche atomique (ou ALD, de l’anglais Atomic Layer Deposition) Il s’agit en fait d’un dérivé en phase gazeuse de la CVD capable de déposer des couches d’oxydes exemptes de défauts et avec une épaisseur contrôlée jusqu’à l’Ångström, **Figure III.A.18 c**). Une description de la méthode sera faite au chapitre II de ce manuscrit où elle sera utilisée pour la protection d’un nanofil de silicium unique. Grâce au savoir-faire acquis en matière de croissance contrôlée de nanostructure de silicium par CVD et de fonctionnalisation, le laboratoire s’est recentré sur les micro-dispositifs de stockage intégrables dans des dispositifs autonomes. L’objectif final du démonstrateur micro-intégrable a été rempli avec la réalisation sur wafers quartz de séries de micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées par des techniques de microfabrication en **Figure III.A.18 d**).

Depuis 2016, d’autres équipes se sont lancées sur le sujet des nanostructures de silicium crues par CVD pour micro-dispositifs. En particulier, l’équipe de A. Soam à l’université de Mumbai qui a développé des MSCs à base de nanofils de silicium par CVD à partir de 2016 avec des performances assez limitées dans un premier temps : 62  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  sur 1,3 V en liquide ionique pour un dispositif complet, [135] puis 13  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  sur 0,5 V et 1000 cycles de stabilité en 2017. [136] L’ajout de matériaux variés sur les nanostructures de silicium comme un dérivé de graphène en 2017 [137] puis un oxyde de manganèse en 2019 [138] a permis une augmentation importante des performances, respectivement 0,240  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  sur 1,3 V et 2,25  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  sur 0,8 V. En parallèle, une équipe française dirigée par R. Boukherroub au laboratoire ISEN, unité mixte entre l’université de Lille et le CNRS, a démontré la couverture par déposition électrochimique de nanofils de silicium par des particules d’oxyde de ruthénium. Les performances capacitatives démontrées par une micro-unité symétrique atteignent 27,7  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  sur 0,8 V et une énergie maximale de 107  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une rétention de 80 % de capacité sur 20000 cycles (la validité des calculs d’obtentions d’énergie et de puissance spécifique est néanmoins fortement sujette à débats dans cet article.). [139] D’autres travaux, notamment de l’équipe du Dr. K. Wang publiés dans le bulletin de la société coréenne de chimie sont fortement controversés avec des signatures électrochimiques de piètre qualité et des performances de première ordre (35  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). [140]

Les travaux précurseurs de F. Thissandier en 2010 ont ouvert la voie pour l’utilisation des nanostructures par silicium crues par CVD pour micro-dispositifs. De nombreuses équipes se sont lancées dans l’intervalle avec plus ou moins de succès. Les équipes de l’IRIG restent tout de même leader dans le sujet par leur grande expérience et leur savoir-faire. La qualité des nanostructures de silicium crues au laboratoire et leur très bon contrôle morphologique permettent d’atteindre des stabilités et des performances électrochimiques loin d’être égalées pour des micro-dispositifs en silicium pur. L’utilisation de ces nanostructures comme base de travail à adapter à l’application visée, comme l’ajout de matériaux auxiliaires à capacités spécifiques supérieures (pseudo-capacitifs par exemple), n’est alors que plus légitime et pertinente.

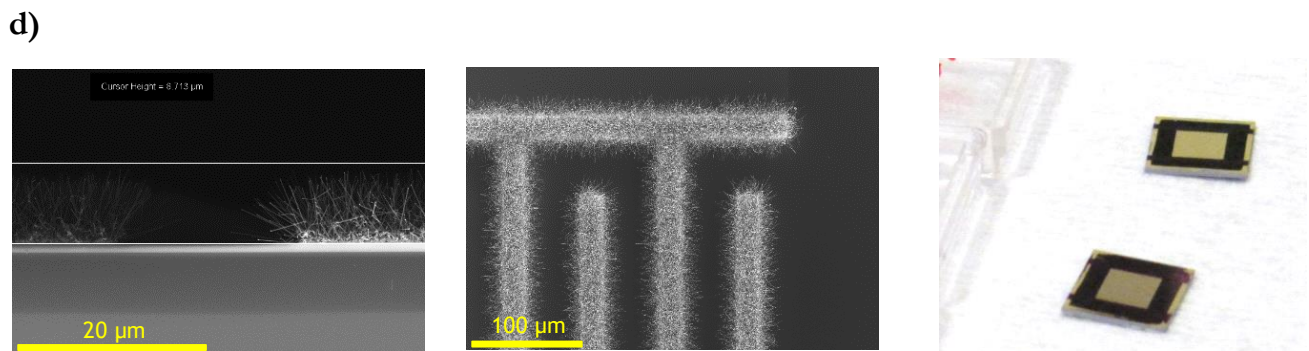
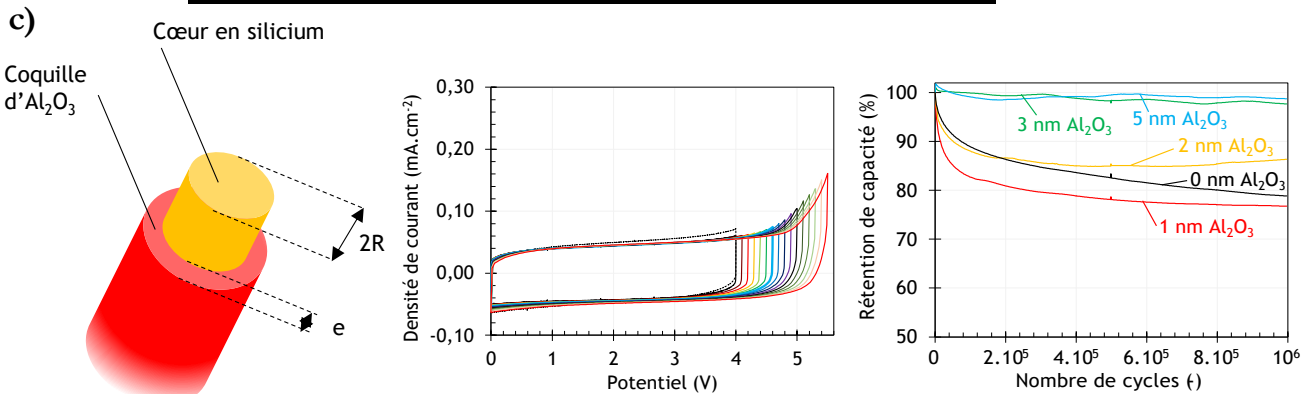
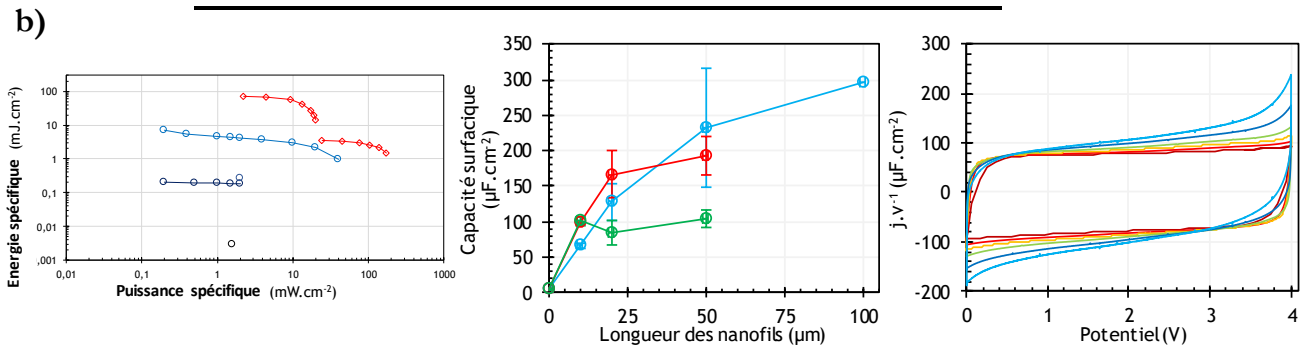
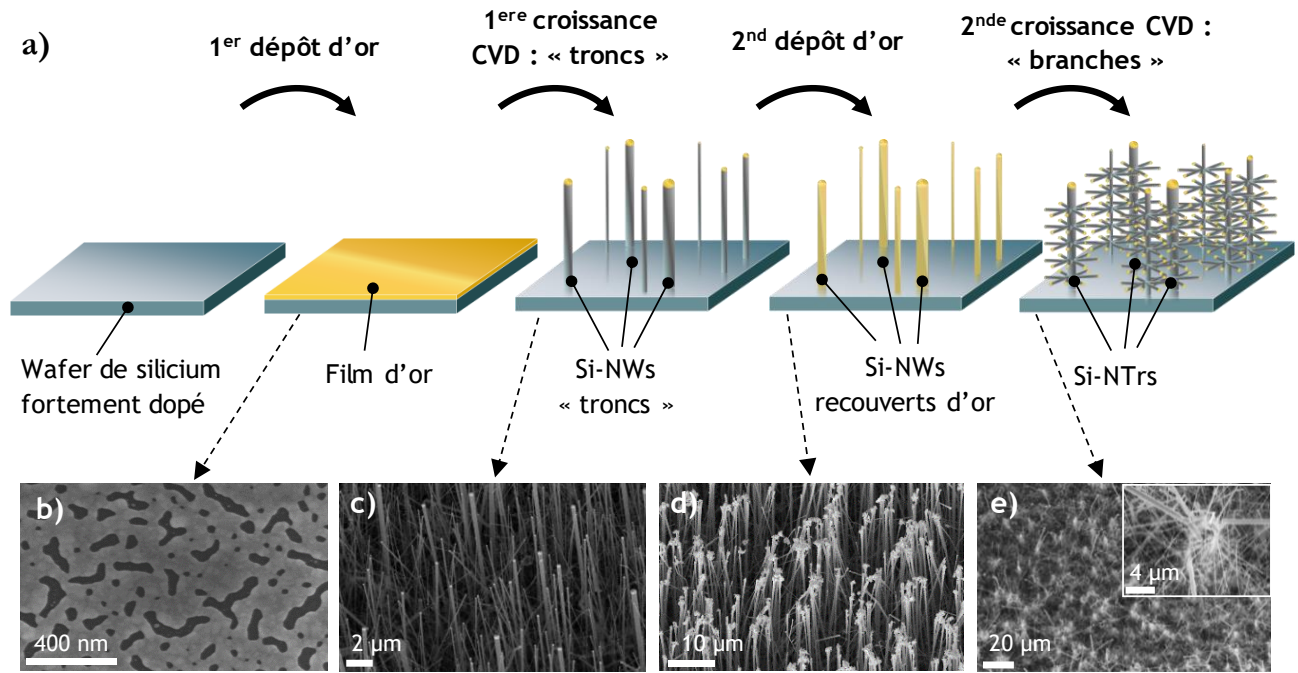


Figure III.C.18 Illustration des avancées obtenues au laboratoire du sujet des micro-supercondensateurs silicium depuis 2010.

À l’aune des avancées enregistrées par ces travaux, les nanostructures de silicium crues par CVD s’imposent comme un matériau de choix pour applications macro- et micro-supercondensateur. Elles se démarquent des autres alternatives supercapacitives par une combinaison quasi-exclusive de propriétés à savoir :

- Une stabilité électrochimique totale en milieu liquide ionique encore augmentée par la fonctionnalisation par alumine déposée par ALD en 2015. Un micro-supercondensateur à nanoarbres de silicium fonctionnalisé par alumine atteint ainsi un minimum de 5 millions de cycles galvanostatiques sans détérioration aucune et cela sur une fenêtre électrochimique de 4 V. [85]
- Une capacité surfacique relativement élevée, de l’ordre de 3,8 mF.cm<sup>-2</sup> par électrode en demi-cellules pour des nanoarbres en liquide ionique EMI-TFSI. [141]
- Une forte densité d’énergie du fait de la grande fenêtre de stabilité obtenue en milieu liquide ionique avec 2,8 mJ.cm<sup>-2</sup> (pour des fenêtres de stabilité jusqu’à 6 V dans EMI-TFSI lorsque protégé par alumine). [142]
- Des densités de puissance élevées grâce à la faible résistivité des nanostructures hautement dopées même si couvertes par 3 nm d’aluminate diélectrique (atteignant jusqu’à 0,56 mW.cm<sup>-2</sup> en dispositif complet).
- Une grande facilité de fonctionnalisation avec la possibilité d’ajouter facilement des matériaux pseudo-capacitifs par électrodéposition par exemple. Elle a encore été améliorée par la mise au point de la protection conforme et couvrante d’oxyde d’aluminium par ALD.
- La structuration possible en microélectrodes interdigitées avec des processus de microfabrication en salle blanche.
- Enfin, l’une des propriétés déterminantes de la technologie des MSCs à nanostructures de silicium est la comptabilité de leurs procédés de fabrication avec l’industrie de la microélectronique. En vue de micro-applications variées, la possibilité d’inclure les procédés de réalisation d’une micro-unité à l’intérieur d’une chaîne de fabrication microélectronique sans nécessité de modification est un avantage non négligeable.

Les travaux réalisés jusqu’ici au sein de l’IRIG ont permis au silicium bottom-up par CVD de s’imposer parmi les matériaux d’électrodes de micro-dispositifs à base de silicium. Le **Tableau III.A-iii** présente l’ensemble des résultats rapportés à ce jour concernant des électrodes de micro-supercondensateurs utilisant du silicium nanostructuré. Il est tiré des travaux du Dr. D. Gaboriau et mis à jour avec les nouvelles données de la littérature depuis 2016.

## CHAPITRE I - Etat de l'art des micro-supercondensateurs silicium

**Tableau III.A-iii :** Résultats principaux concernant des supercondensateurs à base de silicium depuis 2010, tableau tiré des travaux du Dr. D. Gaboriau et mis à jour avec les nouvelles données de la littérature depuis.

Electrode	Année	Electrolyte	Voltage	Capacité surfacique <sup>a</sup> (mF.cm <sup>-2</sup> )	Densité d'énergie <sup>a,b</sup> (mJ.cm <sup>-2</sup> )	Densité de puissance <sup>a,c</sup> (mW.cm <sup>-2</sup> )	Performances en cyclage <sup>d</sup>	Réf.
<b>Performances d'une électrode supercapacitive unique</b>								
D-Si-NWs /NiO	2011	2 M KOH	-0,9;-0,4 V vs. Ag/AgCl	360	45*	0,01*	-3% 1000 cycles	[143]
D-Si-NWs/SiC	2012	1 M KCl	-0,2;0,6 V vs. Ag/AgC	1,7	0,54*	NC	-5% 1000 cycles	[144]
D-p-Si-NWs/C	2014	EMI TFSI	-1;1,7 V vs. Ag	325	1180*	0,013*	NC	[122]
D-Si-NWs/C	2016	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7 V	25,6	0,12-6,3*	0,7-0,035	-25 % 25000 cycles	[121]
M-Si-NWs /RuO <sub>2</sub>	2019	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8 V	112,62	8,2-36,3	1,192-0,04	NC	[139]
D-Si-NWs /TiO <sub>2</sub>	2017	BMIM-TFSI	2,5 V	0,386	0,120	NC	NC	[145]
D-p-Si NWs/MnOx	2017	0,1 M EMIM-TFSI	1,9 V	381	468-1660	18-100	-18 % 10000 cycles	[77]
D-Si-NWs /RuO <sub>2</sub>	2017	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0 V	18,8	9,4*	0,024*	NC	[146]
D-SiNWs/Ti/TiN	2016	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8 V	1,55	NC	NC	-18 % 2000 cycles	[147]
D-SiNWs/Ti/TiN	2019	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8 V	48,4	10,3*	0,34	NC	[148]
M-NiSiNWs /SiC	2017	1 M KOH	0,7 V	0,14	NC	NC	NC	[149]
M-SiNWs /MnO <sub>2</sub>	2019	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,75 V	2,1	NC	NC	NC	[138]
D-SiNWs/C/NCO	2019	2 M KOH	0,45 V	1950**	NC	NC	-6 % 10000 cycles	[150]
M-SiNWs	2017	1 M TEABF <sub>4</sub>	1,0 V	34**	NC	NC	NC	[140]
<b>Performance en dispositif symétrique</b>								
D-p-Si/Au	1999	0,025 Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> PC	0,5 V	0,13	0,016*	NC	NC	[110]
D-p-Si/Au	2007	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NC	0,320	NC	NC	NC	[111]
D-p-Si/Au	2007	1 M LiClO <sub>4</sub> PC :DMC	NC	0,04	NC	NC	NC	[111]
M-Si-NWs poreux par lithiation	2010	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> PC	2,5 V	22*	23-68*	22-6*	NC	[151]
D-p-Si/C	2013	EMIBF <sub>4</sub>	2,7 V	3*	5-9*	1,8-0,13*	-5% 5000 cycles	[114]
D-p-Si	2014	PEO EMIBF <sub>4</sub>	0,55 V	0,014	0,0021*	NC	NC	[116]
D-p-Si/TiN	2014	0,5 M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> PC	2,0 V	2,6*	5,2*	0,04*	-20 % 5500 cycles	[113]
D-p-Si-NWs/C	2014	EMI TFSI	2,7 V	55*	30-200	5,2-0,26	-17 % 5000 cycles	[122]
D-p-Si/C	2015	PEO EMIBF <sub>4</sub>	0,7 V	3,5	0,45-0,6	0,015-0,2	+3,5% 3000 cycles	[117]
D-Si-NWs/C	2015	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> PVA	0,8 V	6,8	2,2	NC	NC	[152]
D-p-Si/C	2016	EMIBF <sub>4</sub>	2,5 V	1,2	0,1-0,9*	0,92-0,12*	-20 % 1000 cycles	[112]
D-p-Si/TiN	2016	EMIBF <sub>4</sub>	2,5 V	3,1	0,2-14*	2,8-0,15*	+25 % 1000 cycles	[112]
D-p-Si/TiN	2016	EMIBF <sub>4</sub>	2,5 V	28	NC	NC	NC	[112]
D-Si-NWs /RuO <sub>2</sub>	2017	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0 V	2,9	1,2-1,8	2-0,3	-10 % 10000 cycles	[146]
D-SiNWs/TiN/MnO <sub>2</sub>	2017	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8 V	85	7,2-10,8	1-0,1	NC	[153]
D-Si-NWs/PEDOT/PPy	2019	PYR <sub>13</sub> TFSI	1,5 V	105,1	10-50,4	1,1-0,4	-20% 5 000 cycles	[154]
M-SiNWs /Co <sub>2</sub>	2019	EMIM-TFSI	1,6 V	0,4	0,29-0 ,63	0,53-0,02	-6% 4 000 cycles	[155]
M-Si-NWs	2016	TFSI	1,3 V	0,062	NC	NC	NC	[135]
M-Si-NWs	2017	TFSI	0,5 V	0,013	0,0001	0,108	-2% 1000 cycles	[136]



# CHAPITRE I - Etat de l'art des micro-supercondensateurs silicium

M-Si-NWs/ C <sub>graph</sub>	2017	EMIM	1,3 V	0,240	NC	70	-3% 1000 cycles	[137]
D-Si-NWs /TiO <sub>2</sub>	2018	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7 V	0,250	NC	NC	-40% 100 cycles	[156]
M-SiNWs /MnO <sub>2</sub>	2019	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7 V	2,25	0,12	0,14	-10% 5 000 cycles	[138]
M-Si-NWs /RuO <sub>2</sub>	2019	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8 V	27,7	50,4-107**	9-0,6**	-20% 25 000 cycles	[139]
D-SiNWs/ Ti/TiN	2019	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8 V	48,4	0,54-0,72*	0,05-0,01*	-2% 20000 cycles	[148]
M-NiSiNWs /SiC	2017	1.0 M KOH	0,7 V	0,14	NC	NC	NC	[149]
D-SiNWs/ C/NCO	2019	2 M KOH	0,45 V	600**	219600** (†)	3570** (†)	-8 % 5000 cycles	[150]
D-SiNWs/ C <sub>graph</sub> /PANI	2019	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8 V	185	NC	5*	NC	[157]
D-SiNWs/ MnO <sub>2</sub>	2019	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,9 V	3,7	0,1-2,2	0,3*	NC	[158]
M-SiNWs	2017	1 M TEABF <sub>4</sub>	1,0 V	34**	NC	NC	NC	[140]
<b>Travaux utilisant les Si-NWs CVD du laboratoire</b>								
<b>Demi-cellules</b>								
M-Si-NWs	2014	1 M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> PC	-1,1 ; -0,2 V vs. Ag/Ag <sup>+</sup>	0,44	0,18*	NC	NC	[106]
M-Si-NWs/D	2015	PYR <sub>15</sub> TFSI	4,0 V	0,105	0,084	0,94	-7% 10 000 cycles	[159]
M-Si-NTs	2016	EMI-TFSI	4,0 V	1,7	NC	NC	NC	[85]
M-Si-NWs/ n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2017	EMI-TFSI	6,0 V	1,3	NC	NC	NC	[160]
<b>Dispositifs supercondensateurs</b>								
M-Si-NWs	2012	1 M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> PC	1,0 V	0,0065	0,003	1,6	NC	[161]
M-Si-NWs / template AAO	2014	EMI-TFSI	4,0 V	0,034	0,272	2	-10% 4000 cycles	[162]
M-SiNTrs	2014	EMI-TFSI 1M PC	3,0 V	0,058	0,262	1,5	-18% 1 000 000 cycles	[163]
M-Si-NWs	2014	PYR <sub>15</sub> TFSI	4,0 V	0,023	0,183-0,2	2-0,2	-25 % 8 000 000 cycles	[164]
M-Si-NWs	2014	NEt <sub>3</sub> H TFSI	4,0 V	0,017	0,135	4	-27 % 5 000 000 cycles	[165]
M-Si-NWs/ PEDOT	2014	PYR <sub>15</sub> TFSI	1,5 V	9	9-10,3	0,8-0,075	-20 % 3500 cycles	[166]
M-Si-NTrs / PPy	2015	PYR <sub>15</sub> TFSI	1,5 V	14,5	16,3-15	0,8-0,075	-30 % 10 000 cycles	[167]
M-Si-NWs/ MnO <sub>2</sub>	2015	PYR <sub>15</sub> TFSI LiClO <sub>4</sub>	2,2 V	13	14-32	0,55-0,22	-9% 5000 cycles	[132]
M-Si-NWs /PEDOT	2016	N <sub>1114</sub> TFSI	2,5 V	8,5	26-29	1,3-0,125	-20% 15 000 cycles	[131]
M-Si-NWs/D	2016	Et <sub>3</sub> NH TFS	4,0 V	1,9	11-15	25-3	-10% 10000 cycles	[168]
M-Si-NWs/D	2017	0,1 LiClO <sub>4</sub>	3,0 V	0,4	20*	50	-10% 200000 cycles	[134]
M-Si-NTs	2017	EMIM TFSI /AMIM TFSI	3,0 V	0,377	1,0-1,8	15-0,01	NC	[169]
M-Si-NTs	2016	EMI-TFSI	4,0 V	0,350	2,3-2,8	30-2	-20 % 1 000 000 cycles	[141]
M-Si-NWs/ n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2017	EMI-TFSI	4,0 V	0,037	0,48-0,56	376-324	-2 % 1 000 000 cycles	[85]

Les lettres D- et M- indiquent respectivement des nanostructures de silicium obtenues par synthèse descendante et montante. Si-NWs : nanofils de silicium ; Si-NTrs : nanoarbres de silicium ; p-Si : Silicium poreux ; C : carbone ; D : diamant ; AAO : Anodized Aluminum Oxide : alumine anodisée ; CNTs : Nanotubes de carbone ; PPy : polypyrrole ; PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ; PANI : polyaniline ; n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : alumine nanométrique par ALD ; C<sub>graph</sub> : carbone sous forme graphène ; NCO : oxyde de Nickel cobalt NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

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

\*\* indique une valeur hautement sujette à débats et ne pouvant être recalculée avec les données incluses dans l'article.

<sup>a</sup> normalisées par rapport à la surface du dispositif (électrodes + espace interdigité)

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

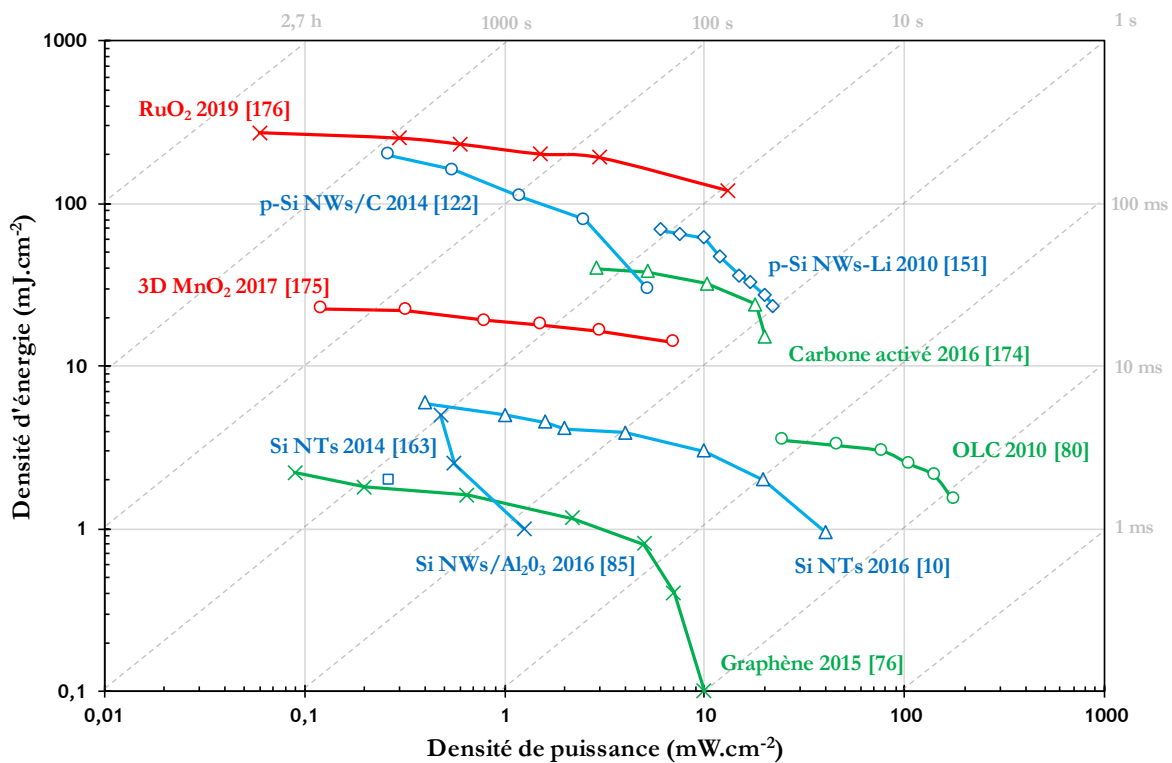
<sup>c</sup> les valeurs de densités de puissance en italique correspondent à des puissances maximum, extrapolées des mesures d'ESR, en dessous de laquelle l'efficacité énergétique dépasse 50 %, les valeurs en police romaine correspondent à des valeurs réellement mesurées

<sup>d</sup> Indique la variation de capacité du dispositif mesurée pour un nombre de cycles donnés.

Le nombre de références décrivant l'utilisation d'un dérivé silicium pour micro-supercondensateur est passé de 23 mi-2016 à plus de 50 en cette fin d'année 2019 signe de la bonne santé du domaine. De nouvelles équipes se lancent en effet chaque année sur le sujet. Malgré les développements récents, le silicium et ses dérivés restent encore une alternative relativement peu étudiée pour applications micro-supercondensateurs face aux dérivés carbonés par exemple. L'état de l'art du matériau se doit donc de le replacer dans le contexte plus vaste des matériaux pour électrode de micro-dispositifs.

### III.A.5. Le silicium face aux alternatives dominantes

Le diagramme de Ragone en **Figure III.A.19** compare les performances des nanostructures de silicium obtenues au laboratoire (Si NTs et Si NWs en bleu sur le graphique) avec les travaux démontrant les meilleures performances pour chaque grande classe de matériaux. Les matériaux carbonés ont été les premiers à être utilisés comme électrode car largement majoritaires pour macro-application lors des débuts de la technologie des micro-supercondensateurs. L'exemple du carbone sous la forme « d'oignons » (OLC pour onion-like carbon), utilisé pour la première fois par D. Pech et son équipe comme électrode de MSCs [80] est célèbre pour les performances de puissance spécifique inédites jusqu'alors. Le matériau est d'ailleurs longtemps resté une référence pour la comparaison de performances par diagrammes logarithmiques. Néanmoins depuis 2016 environ, et à l'image des tendances du domaine des macro-unités, la recherche sur les dérivés carbonés faiblit mécaniquement par saturation et atteinte des limites du matériau. A l'inverse, l'étude des microélectrodes pseudo-capacitives est fleurissante avec de nouveaux travaux : les matériaux de cette classe sont prometteurs et les nouvelles opportunités importantes.



**Figure III.A.19** Comparaison des performances de micro-supercondensateurs silicium du laboratoire avec les standards à base de matériaux carbonés, pseudo-capacitifs et silicium. Schéma adapté de [10] et mis à jour.

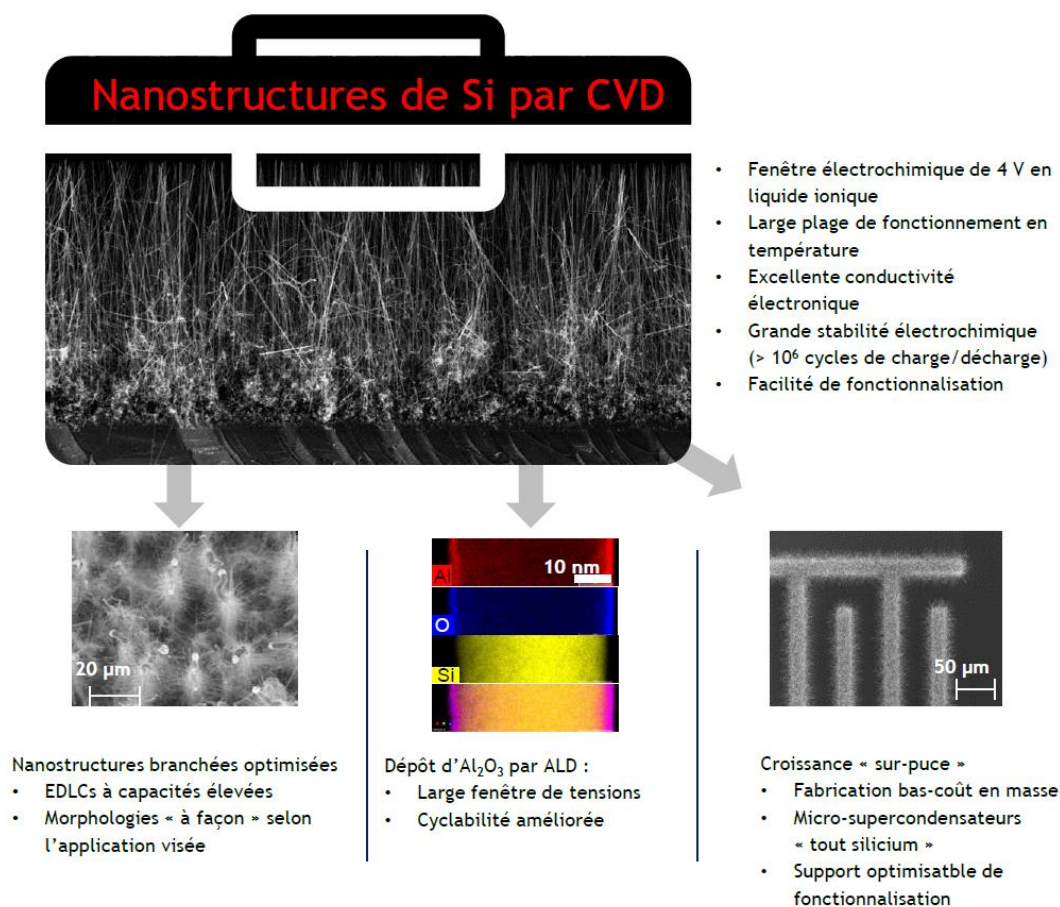
En début d'année 2019 une micro-unité symétrique faite d'électrodes interdigitées 3 D d'oxyde de ruthénium réhydraté a été démontrée capable de dépasser la barre des 320 mJ.cm<sup>-2</sup> (normalisée à la

surface totale du micro-dispositif) par l’équipe de D. Pech. Ces travaux, obtenus par des procédés de microfabrication, s’établissent comme un nouveau standard d’énergie spécifique pour un micro-dispositif.

### III.B.Construction de la vision

#### III.B.1. Le concept de boîte à outils

Après six années de travaux, les nanostructures de silicium pour application micro-supercondensateur sont un sujet mature au sein de l’IRIG. L’expérience acquise dans le domaine nous a permis de cerner le potentiel et la place du matériau dans le vaste paysage des matériaux d’électrodes de MSCs. La réflexion menée depuis plusieurs années a abouti à la fin de la thèse du Dr. D. Gaboriau à la mise en place du concept des nanostructures de silicium comme une véritable « **boîte à outils** » pour l’obtention de micro-supercondensateurs possédant des performances électrochimiques variées et contrôlées. Le silicium cru par CVD présente des propriétés intrinsèques avantageuses pour micro-dispositifs : une bonne conductivité électronique contrôlable par dopage intra-croissance, des stabilités électrochimiques et thermiques quasi-inégalées et une compatibilité totale avec les procédés de microfabrication. Il est alors logique d’envisager ce matériau comme une « plateforme » adaptable selon le cahier des charges exigé. Typiquement, la croissance de nanoarbres optimisés peut être décidée dans le but de maximiser les capacités observées, ou bien servir de support conducteur ad hoc pour une fonctionnalisation ultérieure. Les perspectives d’utilisations de ces nanostructures « boîte à outil » sont extrêmement diverses. Une illustration du concept de plateforme adaptable est donnée en **Figure III.B.20**.



**Figure III.B.20** Le concept de « plate-forme » appliqué aux nanostructures de silicium par synthèse montante mis en place par D. Gaboriau et choisi comme point de départ des travaux menés durant cette thèse.

## IV. Réflexions et objectifs de thèses

### IV.A. Réflexion critique sur la technologie

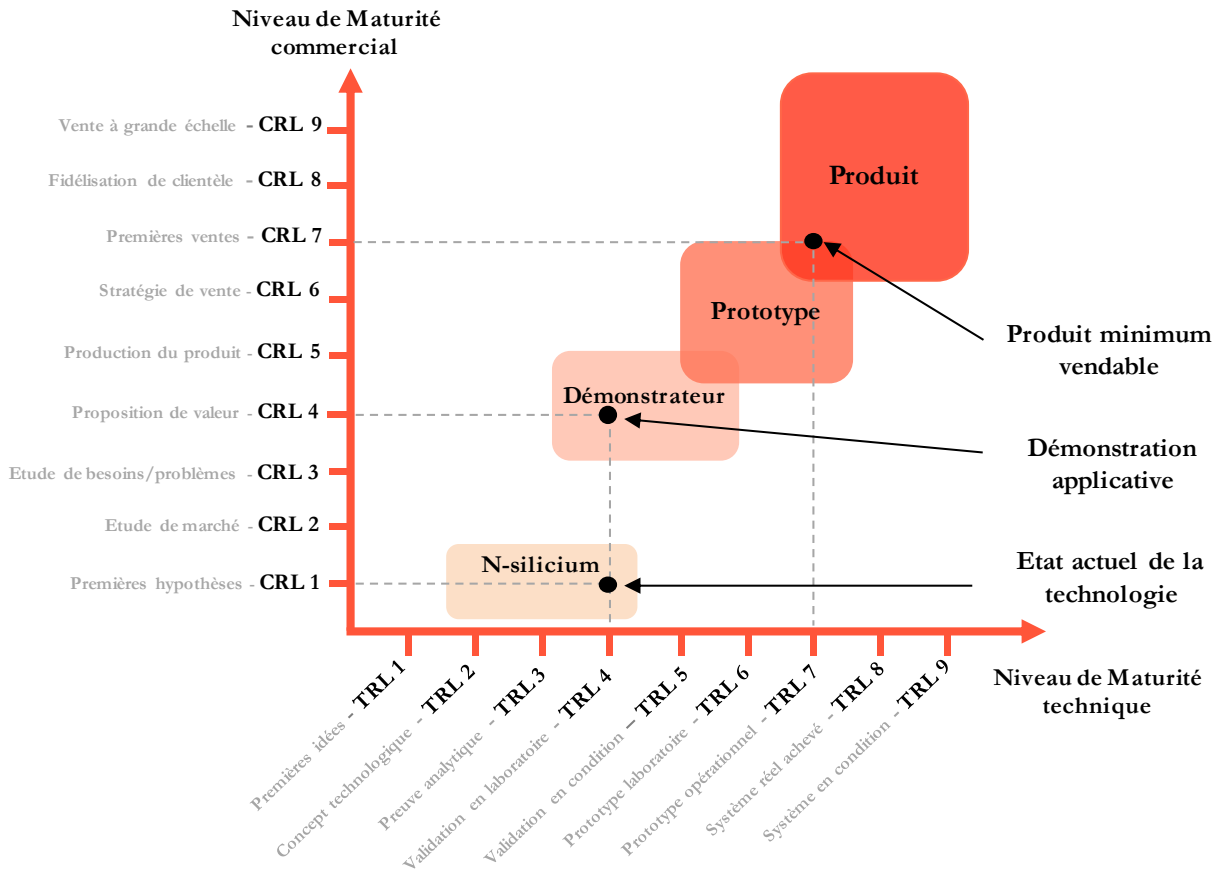
Les grandes étapes d’évolution de la technologie des micro-supercondensateurs silicium développés au sein des unités du SyMMES et de PHELIQS à l’institut IRIG ont abouti à la mise en place du concept clé de matériau « plateforme » en conclusion des travaux de thèse précédents. L’idée est attractive avec un matériau résolument flexible et compatible avec la microélectronique en vue de futures applications embarquées. Cela étant dit, il est important de comprendre les limites fondamentales et techniques de ce concept afin de les corriger et ainsi renforcer sa validité. Aussi, cette conclusion d’état de l’art des micro-supercondensateurs silicium fera l’objet d’une réflexion sur la maturité et les faiblesses du silicium cru par CVD pour micro-applications. Elle servira de guide pour les améliorations à apporter tout au long de ce travail de thèse.

#### IV.A.1. Maturité de la technologie des micro-supercondensateurs silicium

La technologie des nanostructures de silicium pour applications supercondensateurs est un sujet maîtrisé au laboratoire après deux thèses co-financées par la DGA sur le sujet. La contribution de F. Thissandier entre 2010 et 2013 peut se résumer au lancement et à la démonstration du potentiel d’une thématique : validation du comportement purement capacitif du matériau, démonstration de l’intérêt pour supercondensateur, première structuration en nanoarbres. Les travaux de D. Gaboriau de 2013 à 2016 ont été la confirmation : recentrage sur les micro-dispositifs, optimisation du matériau de silicium pur sous la forme nanoarbres, amélioration substantielle de la stabilité par fonctionnalisation et réalisation de démonstrateurs micro-supercondensateurs. A l’aune de ces étapes majeures, qu’en est-il de l’état de la technologie et quelles sont les avancées possibles pour renforcer son potentiel ?

Pour évaluer l’avancement d’une technologie vers l’application industrielle, on peut raisonner par niveau de maturité technologique (ou TRL de l’anglais Technology Readiness Level) et maturité commerciale (ou CRL de l’anglais Customer Readiness Level). Il s’agit d’une analyse en vogue qui se base sur une échelle répertoriant les différentes étapes et acquis clés pour qu’une technologie soit jugée mûre pour l’applicatif. À titre d’exemple, le niveau 1 (ou TRL 1) regroupe les premières observations fondamentales du phénomène, le TRL 4 la réalisation d’un composant opérationnel en laboratoire alors que le TRL 9 certifie le fonctionnement d’un système opérationnel en conditions réelles. En particulier, le niveau TRL est un critère important dans le programme Horizon 2020 de financement de la recherche par la Commission Européenne. Les niveaux CRL sont quant à eux centrés sur le niveau de pénétration d’un marché par un produit. La **Figure IV.A.21** donne une représentation de ces critères sous la forme d’un diagramme orthonormé. Les grandes étapes d’évolution d’une idée vers un produit fonctionnel (démonstrateur, prototype et produit) sont généralement représentées sous la forme de surfaces tendant vers le rouge mesurant la « température », donc la maturité, d’une technologie.

Pour revenir à la technologie des nanostructures de silicium pour MSCs, on peut assimiler les travaux préliminaires réalisés par F. Thissandier à la validation des TRL 1 puis 2 par la recherche technologique fondamentale et les premières démonstrations de faisabilité. Les avancés du second travail de thèse ont permis de valider le niveau TRL 3 et d’atteindre même le TRL 4 avec la réalisation d’un micro-supercondensateur à liquide ionique opérationnel en laboratoire (cf. thèse de D. Gaboriau [10]). La technologie a donc atteint un degré de maturité technique important à l’échelle du laboratoire.



**Figure IV.A.21** Représentation sous forme de diagramme standardisé du niveau de maturité technique (TRL) et commerciale (CRL) de la technologie des nanostructures de silicium (appelées N-silicium ici) pour applications MSCs.

La réflexion du point de vue du niveau de maturité commerciale, plus éloignée des problématiques classiques de recherche, montre que la technologie reste encore à un niveau limité pour cet aspect (autour du CRL 1 voire 2). Des faiblesses importantes, inhérentes au matériau ou à sa croissance, limitent encore la proposition de valeur offerte par les nanostructures de silicium pour applications MSCs. A titre d'exemple, les milieux aqueux, remis au goût du jour par les contraintes de sécurité, de coût et d'impact environnemental, sont inutilisables comme électrolytes. Pour avancer sur le chemin de l'applicatif, il est donc impératif de remédier à cela.

A partir de ce constat, on peut se demander quels sont les leviers à notre disposition pour renforcer le potentiel de la technologie étudiée dans cette thèse. Les nanostructures de silicium sont envisagées comme un matériau « boîte à outils » utilisables pour des applications en micro-dispositifs variées, il est donc nécessaire qu'elles soient adaptables à besoin. Or les travaux précédents au laboratoire se sont finalement centrés sur un pan spécifique des micro-supercondensateurs avec l'optimisation en milieu liquide ionique puis la microfabrication. Le silicium nanostructuré, bien que démontrant des propriétés intéressantes pour le stockage d'énergie supercapacitif, reste encore un matériau de niche et doit toujours démontrer sa place face aux alternatives majeures du domaine comme les dérivés carbonés. Aussi, dans le but de reprendre le concept de « boîtes à outils » et de le valider, il est essentiel d'identifier les faiblesses du matériau, ou de sa croissance, limitant son utilisation généralisée à l'ensemble du domaine des micro-supercondensateurs.

#### IV.A.2. Les limites de la vision

À travers une étude de l’état de l’art du domaine et des cahiers des charges de potentielles applications, il se dégage naturellement trois grandes faiblesses intrinsèquement liées au matériau ou à son procédé de croissance, à savoir :

##### *Réactivité du silicium et milieu aqueux*

Une première faiblesse intrinsèque au silicium évidente, tient dans la non-compatibilité avec les milieux aqueux. Le silicium en sortie de bâti de croissance CVD s’oxyde inévitablement au contact de l’air ambiant. Cette couche d’oxyde recouvrant relativement conformément la surface des nanostructures est peu stable, inhomogène et comprend de nombreux défauts. Par exemple, lorsque la silice est exposée à l’eau, elle va s’hydrolyser, se dégrader et révéler une nouvelle surface de silicium qui sera à son tour oxydée réalimentant lentement le processus. Une description détaillée des mécanismes de dégradation chimique en milieu aqueux du silicium et de la silice est donnée en chapitre 3. Il reste que l’utilisation d’électrolytes aqueux pour applications micro-supercondensateurs n’est pas possible du fait de la grande résistivité et de l’instabilité démontrée par les matériaux d’électrodes silicium. La vision développée depuis plusieurs années au laboratoire se base sur une adaptabilité du matériau d’électrode selon l’application désirée. Aussi, se passer des électrolytes aqueux, connus pour leur stabilité, faible coût et faible impact environnemental n’est pas conforme avec cet engagement. De plus, pour les micro-dispositifs à nanostructures de silicium, l’enjeu de l’utilisation des solutions aqueuses d’ions est plus large que le simple fonctionnement capacitif dans de nouveaux milieux. De nombreux procédés de croissance, [170] polymérisations [171] ou dépositions directes de matériaux capacitifs [172] se font très simplement en milieu aqueux. Ces procédés sont commodes à mettre en place et les moyens techniques nécessaires sont plus limités (manipulations en dehors de boîte à gants, produits non-toxiques et à faibles coûts). De telles problématiques sont critiques en milieu industriel où il est nécessaire de combiner sécurité et faibles dépenses.

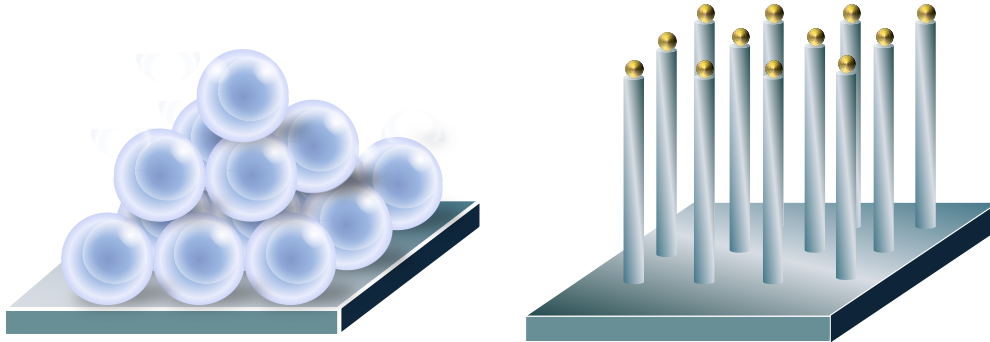
En définitive, il est essentiel d’apporter une réponse à une faiblesse qui élude un pan important des électrolytes pour le stockage de l’énergie. L’adaptabilité de nanostructures de silicium selon l’application, prônée depuis quelques années, se heurte aux environnements chimiquement agressifs et notamment oxydants.

##### *Faiblesses capacitives et optimisation géométrique des électrodes*

Les propriétés capacitives intrinsèques du silicium même nanostructuré sont intermédiaires parmi les matériaux utilisés en EDLCs. En effet, la capacité de double couche par unité de surface du silicium (comprise entre 1 et 5  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , [161], [173] ) est plus faible que celle des matériaux carbonés pour lesquels la capacité est de l’ordre de 10 à 20  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  [21] De plus, la nanostructuration sous forme de nanoarbres 3 D, bien que capable d’augmenter substantiellement la surface spécifique (donc la capacité) d’une électrode de MSCs silicium, apporte son lot de défauts géométriques.

La surface développée par les nanostructures de silicium optimisées bien que relativement importantes face à celles du substrat silicium (augmentation d’un facteur 100 comme démontré en chapitre 3) reste faible selon une considération volumique. Composé majoritairement de vide, le volume total occupé par l’électrode de micro-supercondensateur finale est bien supérieur au volume pur du matériau de silicium nanostructuré. Ainsi l’aire volumique théorique maximum de l’électrode 3 D, appelée plus communément surface spécifique, est loin d’être atteinte par la surface spécifique développée par le matériau électrochimiquement actif. Pour illustrer ce propos, l’exemple du calcul de l’aire volumique maximum d’un cube de 1  $\text{cm}^3$  est approprié dans le cas de nanostructures crues sur

des surfaces de 1 cm<sup>2</sup>. L’aire volumique d’un pavé droit (ou cube vide) de 1 cm d’arête est évidemment de 6 cm<sup>2</sup>, le volume de « vide » correspondant est alors de 1 cm<sup>3</sup>. Si celui-ci est maintenant rempli par un empilement compact de sphères dures de 100 nm de diamètre, la surface spécifique démontrée par celles-ci est de 22 m<sup>2</sup>. Le constat est similaire pour la surface spécifique des nanostructures de silicium face à l’empreinte volumique réelle du micro-supercondensateur. En comparaison, d’après les mesures de BET effectuées en chapitre 3, la surface spécifique d’une électrode de 1 cm<sup>2</sup> recouverte de nanoarbres de silicium optimisés est d’environ 100 cm<sup>2</sup>. La **Figure IV.A.22** ci-dessous illustre le dilemme de l’empilement compact le plus dense dans un pavé droit régulier, question qui a tenue en haleine des générations de cristallographes. Un raisonnement géométrique simple laisse entrevoir une opportunité d’amélioration franche.



**Figure IV.A.22** Comparaison de l’aire volumique d’un pavé droit de 1 cm d’arête face à un pavé droit de 1 cm d’arête rempli par un empilement compact de sphères dures de 100 nm de diamètre. Illustration de la perte de surface spécifique liée aux volumes vides de l’électrode.

Pour résoudre ce problème et ainsi augmenter les performances de stockage volumiques (mais également rapportées à l’empreinte du micro-dispositif) il est possible de jouer avec les volumes laissés vacants par la structure nanoarbres 3D. Par exemple, afin de combler l’espace laissé libre par la géométrie de la structure inorganique, l’ajout sur celle-ci d’un matériau auxiliaire poreux capable d’absorber l’électrolyte de travail permettrait d’augmenter les performances de stockage d’énergie rapportées à l’empreinte surfacique ou volumique de l’électrode de micro-supercondensateur. On parlerait alors de composite plus que de fonctionnalisation de surface classique comme pour la couverture par alumine déposée par ALD décrite précédemment.

Un matériau composite est constitué de différentes phases hétérogènes (d’un même matériau ou non) nommées renforts et d’une matrice principale. La matrice principale est le matériau primordial qui voit une ou plusieurs de ses performances améliorées par l’ajout du renfort. La différence fondamentale avec une fonctionnalisation, comme opérée dans les travaux précédents au laboratoire, se joue au niveau géométrique. Une fonctionnalisation selon la terminologie physico-chimique, est une optimisation des caractéristiques de surface d’un substrat par ajout d’une fonction chimique nouvelle, cela par traitement ou addition d’un matériau auxiliaire. Il s’agit donc d’une modification à caractère surfacique, le substrat reste ici matériau unique et principal, il y a modification et non combinaison. Au contraire l’obtention d’un composite passe par la conjugaison intrinsèque de deux matériaux ou plus. Le but est d’obtenir une combinaison nouvelle capable de dépasser les propriétés de la somme de ses composants initiaux. En poussant plus loin l’idée du composite, on pourrait même envisager les nanostructures comme renforts pour une matrice auxiliaire capacitive comme électrode de MSC composite. La notion d’adaptabilité des nanostructures serait alors pleinement assumée avec un silicium qui ne serait plus le matériau principal mais un additif capable de corriger les carences d’un autre matériau.

### *Production en quantité*

La méthode de croissance bottom-up par CVD permet l’obtention contrôlée de matériaux de grandes qualités comparé à des techniques de gravure humide ou de croissance en solution. [10] La longueur et le diamètre des nanofils de silicium par CVD sont facilement contrôlables à partir des conditions de croissance, et les propriétés électroniques des nanostructures modifiables par dopage in-situ, permettant d’obtenir des nanofils de conductivité élevée. De plus, la stabilité thermique et mécanique d’une structure de silicium crue par le dépôt chimique en phase vapeur est importante.

Cependant, la technique CVD ne permet de faire croître qu’une faible quantité de matériau par synthèse. Par exemple, le réacteur utilisé au laboratoire pour produire tous les échantillons de silicium nanostructurés est un « EasyTube 3000 » commercialisé par la firme CVD Equipment Corporation. [10] Il est constitué d’un tube en quartz de 13 cm de diamètre et 70 cm de long, placé à l’intérieur d’un four tubulaire résistif. L’injection de gaz permettant la croissance est réalisée directement à l’aplomb du porte échantillon placé dans le réacteur avec pour surface maximale celle d’un wafer de 100 mm de diamètre. Typiquement, il est possible de déposer une quarantaine de substrats de croissance en silicium dopé de 1 cm<sup>2</sup> de surface sur le porte échantillon. La croissance sur 40 échantillons de 1 cm<sup>2</sup> de nanofils de silicium de longueur optimale (100 µm de long) et de forte densité ( $1,8 \times 10^7$  nanofils au cm<sup>2</sup>) représente une masse concrète de 1,2 mg de silicium cru. La réalisation de 20 micro-dispositifs complets pour une synthèse peut être suffisante à l’échelle du laboratoire. Néanmoins pour des applications de micro-supercondensateurs flexibles, intégrées sur textile par exemple, cette quantité est bien insuffisante. De plus, la totalité des tests électrochimiques effectués jusqu’à maintenant l’ont été par prise de contact sur le substrat de croissance. Si l’on considère les nanostructures comme adaptables à l’application, il faut être capable de démontrer la possibilité de fournir une quantité suffisante de matériau de haute qualité autosupporté pour des applications flexibles par exemple.

Avec les moyens techniques disponibles au laboratoire au coup d’envoi de ma thèse, il n’était pas possible d’atteindre cet objectif. La technique CVD n’est toutefois pas à remettre en cause mais des modifications peuvent lui être apportées. En témoigne le développement de la start-up *Amprius* lancée en 2016 à la suite des recherches effectuées par l’équipe de Yi Cui à l’université de Stanford en **Figure IV.A.23**. Pour atteindre une production de masse de nanofils de silicium par CVD comme anode de macro-batteries, l’entreprise a mis au point un banc de production continue sur tapis roulant. La start-up prévoit d’ailleurs d’ouvrir son premier centre de production de masse d’ici 2020. Sans aller jusqu’à changer le réacteur de croissance, des modifications internes notamment du porte échantillons peuvent suffire à augmenter les quantités crues par un équipement CVD sachant que l’injection de gaz précurseurs est homogène sur un volume relativement important sur le porte échantillon actuel.





**Figure IV.A.23** Photographie de la chaîne de production continue sur tapis roulant d'électrode de nanofil de silicium pour anode de batteries lithium par la start-up *Amprius*.

Une évolution vers une production à plus grande échelle nécessitera également de se familiariser avec les prérogatives et le vocabulaire de l'industriel. Afin de faciliter cette transition, le contact avec un partenaire industriel capable d'apporter son soutien et son expérience pourra être bénéfique. En chapitre final de cette thèse, une collaboration avec un producteur de silicone, silicium et carbone notamment, le groupe Elkem et son implantation norvégienne, viendra confronter les problématiques à l'échelle d'un laboratoire de recherche à celles d'un industriel d'échelle internationale.

### IV.B.Objectifs de la thèse

Le silicium nanostructuré par synthèse montante constitue un matériau extrêmement prometteur pour la conception d'électrodes supercapacitives et leurs utilisations en micro-supercondensateurs intégrés « sur-puce ». Les multiples travaux sur le sujet depuis bientôt dix ans de recherche ont permis de construire une vision claire du potentiel et de la place du matériau parmi les solutions capacitatives. De cette réflexion a émergé le concept des nanostructures de silicium comme « boîte à outils » : matériau plateforme doté de qualités précieuses pour le stockage de l'énergie et capable de s'adapter facilement à une application donnée. Cette idée, séduisante sur le papier, n'en reste pas moins ambitieuse. Une étude dans le détail met rapidement en évidence ses limites et il y a donc matière à améliorations.

Cette thèse tente de corriger les faiblesses mises en évidence en conclusion de l'état de l'art, faiblesses qui limitent la pertinence et la flexibilité du concept mis en place depuis quelques années. L'objectif ultime de la thèse est de préparer une technologie mature à l'échelle laboratoire pour l'application à échelle industrielle. Les chapitres suivants tenteront de résoudre les limitations mises à jour ici. Une étude fondamentale reviendra sur la notion de diélectrique à l'échelle nanométrique sur une électrode capacitive du point de vue de la physique du solide avec l'étude de la protection par oxyde d'aluminium mise en place dans les travaux précédents. Les conclusions seront appliquées aux micro-supercondensateurs silicium notamment en milieu aqueux et permettront ensuite la réalisation d'un matériau composite de haute performance. En fin de projet, une réflexion sur les capacités de production de nanostructure de silicium autosupportée sera menée à travers une collaboration industrielle avec l'entreprise Elkem spécialisée dans le silicium pour l'urbanisme, le photovoltaïque et les batteries-lithium ion. L'appui et l'expérience apportés par un groupe international de production de matériaux seront bénéfiques sur le chemin de l'applicatif.

———— CONCLUSION CHAPITRE I —————

Ce chapitre d'état de l'art a permis un retour sur les principes généraux et les matériaux usuels de la technologie des micro-supercondensateurs. Les perspectives d'évolutions du domaine ont été couvertes à travers les solutions et applications émergentes. Les grandeurs spécifiques caractérisant les micro-supercondensateurs, ainsi que les différents procédés de microfabrication à leur origine, ont été inventoriés. Les principaux résultats concernant l'utilisation du silicium nanostructuré pour micro-dispositifs ont été mis à jour et confrontés à l'état de l'art du domaine. En fin de chapitre, une réflexion sur les forces et faiblesses d'une technologie mature au laboratoire a été menée. L'héritage scientifique légué après bientôt dix ans de travaux, qui ont permis l'ouverture puis la confirmation du potentiel du sujet, est important. Sur cette base, les travaux présentés dans cette thèse s'efforceront de consolider la vision de la technologie des micro-supercondensateurs qui a été mise en place.

---

## V. Références

- [1] H. J. Becker, "United States Patent Office Low voltage electrolytic capacitor," US2800616A, 1957.
- [2] J. M. Farahmandi, J.; Dispenettes, "Method of making a high performance ultracapacitor," 1994.
- [3] S. Park and J. Rivas-Davila, "Duty Cycle and Frequency Modulations in Class-E DC-DC Converters for a Wide Range of Input and Output Voltages," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 33, no. 12, pp. 10524–10538, 2018.
- [4] E. Twining and D. G. Holmes, "Grid current regulation of a three-phase voltage source inverter with an LCL input filter," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 18, no. 3, pp. 888–895, 2003.
- [5] L. Westerlund, S.; Ekstam, "Capacitor Theory," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 1, no. 5, pp. 826–839, 1994.
- [6] T. Inc, "Precision Thin Film Chip Resistors datasheet," 2017.
- [7] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon and Y. Gogotsi, "Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors," *Science (80-. )*, 2010.
- [8] D. V. Ragone, "Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles," 1968.
- [9] J. R. Miller, "Engineering electrochemical capacitor applications," *J. Power Sources*, vol. 326, pp. 726–735, 2016.
- [10] D. Gaboriau, "Nanostructures de silicium par croissance chimique catalysée : une plate-forme pour des applications micro-supercondensateurs," Université Grenoble Alpes, 2016.
- [11] F. Thissandier, "Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : Des nanomatériaux aux dispositifs," p. 359, 2013.
- [12] a Bard and L. Faulkner, "Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001," *Russ. J. Electrochem.*, vol. 38, no. 12, pp. 1505–1506, 2002.
- [13] H. Helmholtz, "Studien uber elektrische Grenzschichten," *Ann. Phys.*, vol. 243, no. 7, pp. 337–382, 1879.
- [14] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [15] D. L. Chapman, "LI. A contribution to the theory of electrocapillarity," *Philos. Mag. Ser. 6*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, 1913.
- [16] O. Stern, "Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht," *Zeitschrift fur Elektrochemie*, vol. 30, pp. 508–516, 1924.
- [17] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci and A. K. Soper, "Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 48, pp. 13570–13577, 2007.
- [18] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1272–1281, 1990.
- [19] C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Haefele, P. L. Taberna, P. Simon and M. Salanne, "Confinement, Desolvation, and Electro sorption Effects on the Diffusion of Ions in Nanoporous Carbon Electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, 2015.
- [20] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon and P. L. Taberna, "Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer," *Science (80-. )*, vol. 313, no. 5794, pp. 1760–1763, Sep. 2006.
- [21] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci and E. Frackowiak, "Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, Apr. 2014.
- [22] B. E. Conway and E. Gileadi, "Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage," *Trans. Faraday Soc.*, 1962.
- [23] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, no. 9. 1999.
- [24] T. Brousse, D. Bélanger and J. W. Long, "To Be or Not To Be Pseudocapacitive?," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5185–A5189, Mar. 2015.
- [25] P. Simon, Y. Gogotsi and B. Dunn, "Where do batteries end and supercapacitors begin?," *Science*. 2014.
- [26] B. Conway, "Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 6, pp. 1539–1548, 1991.
- [27] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner and M. F. Mousavi, "Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1272–1341, 07-Mar-2019.

- [28] W. Liu, C. Lu, X. Wang, R. Y. Tay and B. K. Tay, “High-performance microsupercapacitors based on two-dimensional graphene/manganese dioxide/silver nanowire ternary hybrid film,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1528–1542, 2015.
- [29] Q. Kang, J. Zhao, X. Li, G. Zhu, X. Feng, Y. Ma, W. Huang and J. Liu, “A single wire as all-inclusive fully functional supercapacitor,” *Nano Energy*, vol. 32, pp. 201–208, Feb. 2017.
- [30] J. Wang, S. Dong, B. Ding, Y. Wang, X. Hao, H. Dou, Y. Xia and X. Zhang, “Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: From rational synthesis to capacitance optimization,” *National Science Review*, vol. 4, no. 1. Oxford University Press, pp. 71–90, 01-Jan-2017.
- [31] G. Wang, L. Zhang and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, p. 797, 2012.
- [32] B. E. Conway, V. Birss and J. Wojtowicz, “The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors,” *J. Power Sources*, 1997.
- [33] T. C. Wen and C. C. Hu, “Hydrogen and oxygen evolutions on Ru-Ir binary oxides,” *J. Electrochem. Soc.*, 1992.
- [34] V. Augustyn, P. Simon and B. Dunn, “Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage,” *Energy and Environmental Science*. 2014.
- [35] J. Emsley, *Nature’s building blocks : an A-Z guide to the elements*. Oxford, England, UK: Oxford University Press, 2001.
- [36] Metals Daily, “Live PGM Prices - Price of Iridium, Rhodium, Rhenium, Osmium and Ruthénium.” <https://www.metalsdaily.com/live-prices/pgms/> 20 June, 2019.
- [37] A. Gonzalez, E. Goikolea, J. A. Barrena and R. Mysyk, “Review on supercapacitors: Technologies and materials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1189–1206, 2016.
- [38] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, “Charge storage mechanism of MnO<sub>2</sub> electrode used in aqueous electrochemical capacitor,” *Chem. Mater.*, 2004.
- [39] J. Kang, A. Hirata, L. Kang, X. Zhang, Y. Hou, L. Chen, C. Li, T. Fujita, K. Akagi and M. Chen, “Enhanced supercapacitor performance of MnO<sub>2</sub> by atomic doping,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2013.
- [40] C. Decaux, G. Lota, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak and F. Béguin, “Electrochemical performance of a hybrid lithium-ion capacitor with a graphite anode preloaded from lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide-based electrolyte,” in *Electrochimica Acta*, 2012.
- [41] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008.
- [42] Y. T. Weng, H. A. Pan, R. C. Lee, T. Y. Huang, Y. Chu, J. F. Lee, H. S. Sheu and N. L. Wu, “Spatially Confined MnO<sub>2</sub> Nanostructure Enabling Consecutive Reversible Charge Transfer from Mn(IV) to Mn(II) in a Mixed Pseudocapacitor-Battery Electrode,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 18, pp. 1–10, 2015.
- [43] J. Guo, Z. Yin, X. Zang, Z. Dai, Y. Zhang, W. Huang and X. Dong, “Facile one-pot synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres with controllable number of shells for high-performance supercapacitors,” *Nano Res.*, vol. 10, no. 2, pp. 405–414, Feb. 2017.
- [44] J.-C. Chiang and A. G. MacDiarmid, “‘Polyaniline’: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime,” *Synth. Met.*, vol. 13, no. 1–3, pp. 193–205, Jan. 1986.
- [45] Q. Meng, K. Cai, Y. Chen and L. Chen, “Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials,” *Nano Energy*. 2017.
- [46] K. S. Ryu, K. M. Kim, N.-G. Park, Y. J. Park and S. H. Chang, “Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 103, no. 2, pp. 305–309, Jan. 2002.
- [47] D. Cericola and R. Kötz, “Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits,” *Electrochim. Acta*, vol. 72, pp. 1–17, 2012.
- [48] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh and J. Thirumalai, “A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, pp. 123–145, 01-Mar-2019.
- [49] J. Ding, W. Hu, E. Paek and D. Mitlin, “Review of Hybrid Ion Capacitors: From Aqueous to Lithium to Sodium,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 14, pp. 6457–6498, 2018.
- [50] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi and M. W. Barsoum, “Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>,” *Adv. Mater.*, 2011.
- [51] L. Verger, V. Natu, M. Carey and M. W. Barsoum, “MXenes: An Introduction of Their Synthesis, Select Properties, and Applications,” *Trends Chem.*, pp. 1–14, 2019.
- [52] X. Li, C. Wang, Y. Cao and G. Wang, “Functional MXene Materials: Progress of Their Applications,” *Chemistry - An*

- Asian Journal*, vol. 13, no. 19. John Wiley and Sons Ltd, pp. 2742–2757, 04-Oct-2018.
- [53] C. Zhan, M. Naguib, M. Lukatskaya, P. R. C. Kent, Y. Gogotsi and D. E. Jiang, “Understanding the MXene Pseudocapacitance,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 6, pp. 1223–1228, 2018.
- [54] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M. Q. Zhao, Y. Gogotsi and M. W. Barsoum, “Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance,” *Nature*, vol. 516, no. 7529, pp. 78–81, 2015.
- [55] J. Pang, R. G. Mendes, A. Bachmatiuk, L. Zhao, H. Q. Ta, T. Gemming, H. Liu, Z. Liu and M. H. Rummeli, “Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 72–133, 2019.
- [56] M. Shao, R. Zhang, Z. Li, M. Wei, D. G. Evans and X. Duan, “Layered double hydroxides toward electrochemical energy storage and conversion: Design, synthesis and applications,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 88, pp. 15880–15893, 2015.
- [57] R. B. Getman, Y. S. Bae, C. E. Wilmer and R. Q. Snurr, “Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 703–723, 2012.
- [58] D. J. Tranchemontagne, K. S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C. B. Knobler and O. M. Yaghi, “Hydrogen Storage in New Metal – Organic Frameworks,” *Chem. Rev.*, vol. 2, pp. 782–835, 2012.
- [59] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. Bae and R. Long, “Carbon Dioxide Capture in Metal Organic Frameworks,” *Chem. Rev.*, p. 8793, 2012.
- [60] B. Li, X. Dong, H. Wang, D. Ma, K. Tan, S. Jensen, B. J. Deibert, J. Butler, J. Cure, Z. Shi, T. Thonhauser, Y. J. Chabal, Y. Han and J. Li, “Capture of organic iodides from nuclear waste by metal-organic framework-based molecular traps,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, 2017.
- [61] M. R. Lukatskaya, S. Kota, Z. Lin, M. Q. Zhao, N. Shpigiel, M. D. Levi, J. Halim, P. L. Taberna, M. W. Barsoum, P. Simon and Y. Gogotsi, “Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides,” *Nat. Energy*, 2017.
- [62] S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li and H. C. Zhou, “Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 37, pp. 1–35, 2018.
- [63] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimipour, S. Jahani, A. Omid and M. Khatami, “A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 118, pp. 401–425, 2019.
- [64] S. Sundriyal, H. Kaur, S. K. Bhardwaj, S. Mishra, K. H. Kim and A. Deep, “Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 369, pp. 15–38, 2018.
- [65] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han and X. Wang, “Graphene Oxide MnO<sub>2</sub> Nanocomposites for Supercapacitors,” 2010.
- [66] D. Xuan, W. Chengyang, C. Mingming, J. Yang and W. Jin, “Electrochemical performances of nanoparticle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 6, pp. 2643–2646, 2009.
- [67] Q. Abbas and F. Béguin, “High voltage AC/AC electrochemical capacitor operating at low temperature in salt aqueous electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 318, pp. 235–241, Jun. 2016.
- [68] P. Lannelongue, R. Bouchal, E. Mourad, C. Bodin, M. Olarte, S. le Vot, F. Favier and O. Fontaine, “‘Water-in-Salt’ for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability,” *J. Electrochem. Soc.*, 2018.
- [69] J.-C. Lassègues, *Supercondensateurs*, Tech. P.in. 2001.
- [70] D. Reber, R. Figi, R.-S. Kühnel and C. Battaglia, “Stability of aqueous electrolytes based on LiFSI and NaFSI,” *Electrochim. Acta*, vol. 321, p. 134644, 2019.
- [71] Q. R. Data, “Vishay BCcomponents Aluminum Capacitors Radial , High Temperature , Low Impedance,” pp. 1–9, 2010.
- [72] X. Hao, “A review on the dielectric materials for high energy-storage application,” *J. Adv. Dielectr.*, vol. 03, no. 01, p. 1330001, Apr. 2013.
- [73] A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay and D. Pech, “3D RuO<sub>2</sub> Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 42, pp. 6625–6629, Nov. 2015.
- [74] Z. Yang, J. Sun, Y. Xie, P. Kaur, J. Hernandez, Y. Ni, Y. Yu, O. K. Varghese, Y. Huang and S. Chen, “Hydrogen plasma reduced potassium titanate as a high power and ultralong lifespan anode material for sodium-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 44, pp. 22037–22042, 2018.

- [75] M. Lee, J. Hong, J. Lopez, Y. Sun, D. Feng, K. Lim, W. C. Chueh, M. F. Toney, Y. Cui and Z. Bao, “High-performance sodium–organic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate,” *Nat. Energy*, vol. 2, no. 11, pp. 861–868, 2017.
- [76] J. Chang, S. Adhikari, T. H. Lee, B. Li, F. Yao, D. T. Pham, V. T. Le and Y. H. Lee, “Leaf vein-inspired nanochanneled graphene film for highly efficient micro-supercapacitors,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 1–8, 2015.
- [77] S. Ortoboy, J. P. Alper, F. Rossi, G. Bertoni, G. Salvati, C. Carraro and R. Maboudian, “MnO<sub>x</sub>-decorated carbonized porous silicon nanowire electrodes for high performance supercapacitors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1505–1516, 2017.
- [78] Q. Xia, H. Yang, M. Wang, M. Yang, Q. Guo, L. Wan, H. Xia and Y. Yu, “High Energy and High Power Lithium-Ion Capacitors Based on Boron and Nitrogen Dual-Doped 3D Carbon Nanofibers as Both Cathode and Anode,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 22, pp. 1–9, 2017.
- [79] H. Pan, J. Chen, R. Cao, V. Murugesan, N. N. Rajput, K. S. Han, K. Persson, L. Estevez, M. H. Engelhard, J.-G. Zhang, K. T. Mueller, Y. Cui, Y. Shao and J. Liu, “Non-encapsulation approach for high-performance Li–S batteries through controlled nucleation and growth,” *Nat. Energy*, vol. 2, no. 10, pp. 813–820, 2017.
- [80] 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.*, vol. 5, no. 9, pp. 651–654, Sep. 2010.
- [81] M. Hashemi, M. S. Rahmanifar, M. F. El-Kady, A. Noori, M. F. Mousavi and R. B. Kaner, “The use of an electrocatalytic redox electrolyte for pushing the energy density boundary of a flexible polyaniline electrode to a new limit,” *Nano Energy*, vol. 44, no. August 2017, pp. 489–498, 2018.
- [82] H. Wang, Y. Zhang, H. Ang, Y. Zhang, H. T. Tan, Y. Zhang, Y. Guo, J. B. Franklin, X. L. Wu, M. Srinivasan, H. J. Fan and Q. Yan, “A High-Energy Lithium-Ion Capacitor by Integration of a 3D Interconnected Titanium Carbide Nanoparticle Chain Anode with a Pyridine-Derived Porous Nitrogen-Doped Carbon Cathode,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 18, pp. 3082–3093, 2016.
- [83] M. Lu, S. Editor, F. B. Editor and E. F. Editor, “Supercapacitors : Materials , Systems , and Applications,” 2013.
- [84] S. Zhang and N. Pan, “Supercapacitors Performance Evaluation,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 6, p. 1401401, 2015.
- [85] D. Gaboriau, M. Boniface, A. Valero, D. Aldakov, T. Brousse, P. Gentile and S. Sadki, “Atomic Layer Deposition Alumina-Passivated Silicon Nanowires: Probing the Transition from Electrochemical Double-Layer Capacitor to Electrolytic Capacitor,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, 2017.
- [86] J. Ding, H. Wang, Z. Li, K. Cui, D. Karpuzov, X. Tan, A. Kohandehghan and D. Mitlin, “Peanut shell hybrid sodium ion capacitor with extreme energy-power rivals lithium ion capacitors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 941–955, 2015.
- [87] J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, C. H. Chiang, Y. Tateyama and A. Yamada, “Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 1, p. 12032, 2016.
- [88] A. Bassi and G. Horn, “Internet of Things in 2020 roadmap for the future working group RFID of the ETP EPOSS,” *Eur. commission Inf. scoitey media*, p. 27, 2008.
- [89] T. Saarikko, U. H. Westergren and T. Blomquist, “The Internet of Things: Are you ready for what’s coming?,” *Bus. Horiz.*, vol. 60, no. 5, pp. 667–676, 2017.
- [90] Cisco, “Cisco Visual Networking Index (VNI): Forecast and Methodology 2017-2022,” pp. 2017–2022, 2016.
- [91] H. K. Kim, S. H. Cho, Y. W. Ok, T. Y. Seong and Y. S. Yoon, “All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 21, no. 3, pp. 949–952, 2003.
- [92] M. Beidaghi and Y. Gogotsi, “Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors,” *Energy Environ. Sci.*, 2014.
- [93] L. Liu, H. Zhao and Y. Lei, “Review on Nanoarchitected Current Collectors for Pseudocapacitors,” *Small Methods*, vol. 1800341, p. 1800341, 2018.
- [94] Y. Wang, Y. Z. Zhang, D. Dubbink and J. E. ten Elshof, “Inkjet printing of δ-MnO<sub>2</sub>nanosheets for flexible solid-state micro-supercapacitor,” *Nano Energy*, 2018.
- [95] L. J. Deiner and T. L. Reitz, “Inkjet and Aerosol Jet Printing of Electrochemical Devices for Energy Conversion and Storage,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 19, no. 7. Wiley-VCH Verlag, 01-Jul-2017.
- [96] X. Ma, S. Feng, L. He, M. Yan, X. Tian, Y. Li, C. Tang, X. Hong and L. Mai, “Rapid, All Dry Procedure Microfabrication of Three-Dimensional Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pt Nanonetwork for High-Performance Microsupercapacitors,” *Nanoscale*, 2017.

- [97] P. Huang, D. Pech, R. Lin, J. K. McDonough, M. Brunet, P. L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, "On-chip micro-supercapacitors for operation in a wide temperature range," *Electrochem. commun.*, 2013.
- [98] S. De Liberato, C. Ciuti, D. Auston, M. Nuss, S. Keiding, M. Van Exter, C. Fattinger, A. J. Taylor, C. Highstrete, M. Lee, R. D. Averitt, E. Smirnova, A. Azad, H. Chen, G. Scalari, M. I. Amanti, M. Beck and J. Faist, "Laser Scribing of High-Performance," *Science (80-. )*, vol. 335, no. March, pp. 1326–1330, 2012.
- [99] K. Brousse, S. Nguyen, A. Gillet, S. Pinaud, R. Tan, A. Meffre, K. Soulantica, B. Chaudret, P. L. Taberna, M. Respaud and P. Simon, "Laser-scribed Ru organometallic complex for the preparation of RuO<sub>2</sub> micro-supercapacitor electrodes on flexible substrate," *Electrochim. Acta*, vol. 281, pp. 816–821, Aug. 2018.
- [100] S. Kim, D. J. Hill, C. W. Pinion, J. D. Christesen, J. R. McBride and J. F. Cahoon, "Designing Morphology in Epitaxial Silicon Nanowires: The Role of Gold, Surface Chemistry, and Phosphorus Doping," *ACS Nano*, vol. 11, no. 5, pp. 4453–4462, May 2017.
- [101] N. A. Kyeremateng, T. Brousse and D. Pech, "Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics," *Nat. Nanotechnol.*, 2016.
- [102] Y. Gogotsi and P. Simon, "True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage," *Science (80-. )*, vol. 334, no. January, pp. 917–918, 2011.
- [103] J. Czochralski, "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle," *Z. phys. Chemie*, 1918.
- [104] P. E. Tomaszewski, "Jan Czochralski - Father of the Czochralski method," *J. Cryst. Growth*, 2002.
- [105] H. Nathalie, "Contamination des wafers et de l'atmosphère des salles blanches de la microélectronique : développement analytique et étude in-situ," 2013.
- [106] F. Thissandier, P. Gentile, N. Pauc, T. Brousse, G. Bidan and S. Sadki, "Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient micro-supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 5, pp. 20–27, 2014.
- [107] T. Miura, M. Niwano, D. Shoji and N. Miyamoto, "Kinetics of oxidation on hydrogen-terminated Si(100) and (111) surfaces stored in air," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 8, p. 4373, 1996.
- [108] H. Han, Z. Huang and W. Lee, "Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications," *Nano Today*. 2014.
- [109] C. Y. Chen and C. P. Wong, "Unveiling the shape-diversified silicon nanowires made by HF/HNO<sub>3</sub> isotropic etching with the assistance of silver," *Nanoscale*, 2015.
- [110] S. E. Rowlands, R. J. Latham and W. S. Schlindwein, "Supercapacitor devices using porous silicon electrodes," *Ionic (Kiel)*, vol. 5, no. 1–2, pp. 144–149, 1999.
- [111] S. Desplobain, G. Gautier, J. Semai, L. Ventura and M. Roy, "Investigations on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 4, no. 6, pp. 2180–2184, 2007.
- [112] D. S. Gardner, C. W. Holzwarth, Y. Liu, S. B. Clendenning, W. Jin, B. K. Moon, C. Pint, Z. Chen, E. Hannah, R. Chen, C. P. Wang, C. Chen, E. M??kil?? and J. L. Gustafson, "Integrated on-chip energy storage using porous-silicon electrochemical capacitors," *Nano Energy*, vol. 25, pp. 68–79, 2016.
- [113] K. Grigoras, J. Keskinen, L. Gronberg, J. Ahopelto and M. Prunnila, "Coated porous Si for high performance on-chip supercapacitors," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 557, pp. 012058 (4 pp.)-012058 (4 pp.), 2014.
- [114] L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares, S. Chatterjee, W. R. Erwin, R. Bardhan, S. M. Weiss and C. L. Pint, "Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3020, 2013.
- [115] S. Chatterjee, R. Carter, L. Oakes, W. R. Erwin, R. Bardhan and C. L. Pint, "Electrochemical and corrosion stability of nanostructured silicon by graphene coatings: Toward high power porous silicon supercapacitors," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 20, pp. 10893–10902, 2014.
- [116] A. S. Westover, K. Share, R. Carter, A. P. Cohn, L. Oakes and C. L. Pint, "Direct integration of a supercapacitor into the backside of a silicon photovoltaic device," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 21, pp. 2014–2017, 2014.
- [117] A. P. Cohn, W. R. Erwin, K. Share, L. Oakes, A. S. Westover, R. E. Carter, R. Bardhan and C. L. Pint, "All Silicon Electrode Photocapacitor for Integrated Energy Storage and Conversion," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 2727–2731, 2015.
- [118] K. Grigoras, J. Ahopelto and M. Prunnila, "Porous Silicon Supercapacitors BT - Handbook of Porous Silicon," L. Canham, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 1–13.
- [119] F. Lu, M. Qiu, X. Qi, L. Yang, J. Yin, G. Hao, X. Feng, J. Li and J. Zhong, "Electrochemical properties of high-power supercapacitors using ordered NiO coated Si nanowire array electrodes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 2011.

- [120] J. P. Alper, M. S. Kim, M. Vincent, B. Hsia, V. Radmilovic, C. Carraro and R. Maboudian, “Silicon carbide nanowires as highly robust electrodes for micro-supercapacitors,” *J. Power Sources*, 2013.
- [121] R. R. Devarapalli, S. Szunerits, Y. Coffinier, M. V. Shelke and R. Boukherroub, “Glucose-Derived Porous Carbon-Coated Silicon Nanowires as Efficient Electrodes for Aqueous Micro-Supercapacitors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016.
- [122] J. P. Alper, S. Wang, F. Rossi, G. Salviati, N. Yiu, C. Carraro and R. Maboudian, “Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: Materials for extremely high energy density planar micro-supercapacitors,” *Nano Lett.*, 2014.
- [123] P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. Den Hertog, P. Ferret and T. Baron, “The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 12, p. 125608, 2008.
- [124] P. Gentile, a Solanki, N. Pauc, F. Oehler, B. Salem, G. Rosaz, T. Baron, M. Den Hertog and V. Calvo, “Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 21, p. 215702, 2012.
- [125] F. Dhalluin, T. Baron, P. Ferret, B. Salem, P. Gentile and J. C. Harmand, “Silicon nanowires: Diameter dependence of growth rate and delay in growth,” *Appl. Phys. Lett.*, 2010.
- [126] Rosaz, B. Salem, N. Pauc, P. Gentile, A. Potić, A. Solanki, F. Bassani, T. Baron and L. Cagnon, “Electrical Characterization of Planar Silicon Nanowire Field-Effect Transistors,” *Int. J. Nanosci.*, vol. 11, 2012.
- [127] Q. Zhang, W. Zhang, W. Wan, Y. Cui and E. Wang, “Lithium insertion in silicon nanowires: An ab initio study,” *Nano Lett.*, 2010.
- [128] F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse and S. Sadki, “Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications,” *Electrochem. commun.*, 2012.
- [129] D. Aradilla, D. Gaboriau, G. Bidan, P. Gentile, M. Boniface, D. Dubal, P. Gómez-Romero, J. Wimberg, T. J. S. Schubert and S. Sadki, “An innovative 3-D nanoforest heterostructure made of polypyrrole coated silicon nanotrees for new high performance hybrid micro-supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 26, pp. 13978–13985, 2015.
- [130] D. Aradilla, G. Bidan, P. Gentile, P. Weathers, F. Thissandier, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, T. J. S. Schubert, H. Sahin and S. Sadki, “Novel hybrid micro-supercapacitor based on conducting polymer coated silicon nanowires for electrochemical energy storage,” *RSC Adv.*, 2014.
- [131] D. Aradilla, F. Gao, G. Lewes-Malandrakis, W. Müller-Sebert, P. Gentile, M. Boniface, D. Aldakov, B. Iliev, T. J. S. Schubert, C. E. Nebel and G. Bidan, “Designing 3D Multihierarchical Heteronanostructures for High-Performance On-Chip Hybrid Supercapacitors: Poly(3,4-(ethylenedioxy)thiophene)-Coated Diamond/Silicon Nanowire Electrodes in an Aprotic Ionic Liquid,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016.
- [132] 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 MnO<sub>2</sub> nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li-doped ionic liquid,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. May, p. 9771, 2015.
- [133] F. Gao, G. Lewes-Malandrakis, M. T. Wolfer, W. Müller-Sebert, P. Gentile, D. Aradilla, T. Schubert and C. E. Nebel, “Diamond-coated silicon wires for supercapacitor applications in ionic liquids,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 51, pp. 1–6, 2015.
- [134] D. Aradilla, F. Gao, G. Lewes-Malandrakis, W. Müller-Sebert, P. Gentile, S. Pouget, C. E. Nebel and G. Bidan, “Powering electrodes for high performance aqueous micro-supercapacitors: Diamond-coated silicon nanowires operating at a wide cell voltage of 3 V,” *Electrochim. Acta*, 2017.
- [135] A. Soam, N. Arya, A. Kumbhar and R. Dusane, “Controlling the shell microstructure in a low-temperature-grown SiNWs and correlating it to the performance of the SiNWs-based micro-supercapacitor,” *Appl. Nanosci.*, vol. 6, no. 8, pp. 1159–1165, 2016.
- [136] A. Soam, N. Arya, A. Singh and R. Dusane, “Fabrication of silicon nanowires based on-chip micro-supercapacitor,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 678, pp. 46–50, 2017.
- [137] A. Soam, P. Kavle, A. Kumbhar and R. O. Dusane, “Performance enhancement of micro-supercapacitor by coating of graphene on silicon nanowires at room temperature,” *Curr. Appl. Phys.*, 2017.
- [138] A. Soam, K. Parida, R. Kumar, P. kavle and R. O. Dusane, “Silicon-MnO<sub>2</sub> core-shell nanowires as electrodes for micro-supercapacitor application,” *Ceram. Int.*, 2019.
- [139] Y. Bencheikh, M. Harnois, R. Jijie, A. Addad, P. Roussel, S. Szunerits, T. Hadjersi, S. El Hak Abaidia and R. Boukherroub, “High performance silicon nanowires/ruthenium nanoparticles micro-supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 311, pp. 150–159, Jul. 2019.
- [140] S. W. Kang, W. Jevasuwan, N. Fukata and J. Bae, “Novel Silicon Nanowire Electrodes Grown by Chemical Vapor Deposition Method for High-Performance Electrochemical Capacitors,” *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 38, no. 9, pp. 1047–1051, 2017.



- [141] D. Gaboriau, D. Aradilla, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse, G. Bidan, P. Gentile and S. Sadki, “Silicon nanowires and nanotrees: elaboration and optimization of new 3D architectures for high performance on-chip supercapacitors,” *RSC Adv.*, 2016.
- [142] D. Gaboriau, D. Aradilla, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse, G. Bidan, P. Gentile and S. Sadki, “Silicon Nanowires and Nanotrees : elaboration and optimization of new 3D architectures for high performance on-chip supercapacitors,” *soumis à Nano Energy*, vol. 6, pp. 81017–81027, 2015.
- [143] B. Tao, J. Zhang, F. Miao, S. Hui and L. Wan, “Preparation and electrochemistry of NiO/SiNW nanocomposite electrodes for electrochemical capacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 18, pp. 5258–5262, 2010.
- [144] J. P. Alper, M. Vincent, C. Carraro and R. Maboudian, “Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode material for aqueous micro-supercapacitor,” *Appl. Phys. Lett.*, 2012.
- [145] F. Konstantinou, A. Shougee, T. Albrecht and K. Fobelets, “TiO<sub>2</sub> coated Si nanowire electrodes for electrochemical double layer capacitors in room temperature ionic liquid,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, no. 41, 2017.
- [146] W. Zheng, Q. Cheng, D. Wang and C. V. Thompson, “High-performance solid-state on-chip supercapacitors based on Si nanowires coated with ruthenium oxide via atomic layer deposition,” *J. Power Sources*, vol. 341, pp. 1–10, 2017.
- [147] P. Lu, P. Ohlckers, L. Müller, S. Leopold, M. Hoffmann, K. Grigoras, J. Ahopelto, M. Prunnila and X. Chen, “Nano fabricated silicon nanorod array with titanium nitride coating for on-chip supercapacitors,” *Electrochem. commun.*, vol. 70, pp. 51–55, Sep. 2016.
- [148] B. Wei, H. Liang, Z. Qi, D. Zhang, H. Shen, W. Hu and Z. Wang, “Construction of 3D Si@Ti@TiN thin film arrays for aqueous symmetric supercapacitors,” *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 10, pp. 1402–1405, 2019.
- [149] N. binti Hamzan, M. M. bin Ramly, N. M. Huang, S. A. Rahman and B. T. Goh, “Growth of high density NiSi/SiC core-shell nanowires by hot-wire chemical vapour deposition for electrochemical applications,” *Mater. Charact.*, vol. 132, no. August, pp. 187–198, 2017.
- [150] N. R. Chodankar, I. V. Bagal, S. W. Ryu and D. H. Kim, “Hybrid material passivation approach to stabilize the silicon nanowires in aqueous electrolyte for high-energy efficient supercapacitor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 362, no. October 2018, pp. 609–618, 2019.
- [151] J. W. Choi, J. McDonough, S. Jeong, J. S. Yoo, C. K. Chan and Y. Cui, “Stepwise Nanopore Evolution in One-Dimensional Nanostructures,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1409–1413, Apr. 2010.
- [152] L. Sun, X. Wang, K. Zhang, J. Zou, Z. Yan, X. Hu and Q. Zhang, “Bi-functional electrode for UV detector and supercapacitor,” *Nano Energy*, vol. 15, pp. 445–452, 2015.
- [153] P. Lu, E. Halvorsen, P. Ohlckers, L. Müller, S. Leopold, M. Hoffmann, K. Grigoras, J. Ahopelto, M. Prunnila and X. Chen, “Ternary composite Si/TiN/MnO<sub>2</sub> taper nanorod array for on-chip supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 248, pp. 397–408, Sep. 2017.
- [154] Q. Zhou, Y. Zhou, M. Bao and X. Ni, “Modified silicon nanowires@polypyrrole core-shell nanostructures by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for high performance on-chip micro-supercapacitors,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 487, pp. 236–243, Sep. 2019.
- [155] J. Lee, C. Y. Yoo, Y. A. Lee, S. H. Park, Y. Cho, J. H. Jun, W. Y. Kim, B. Kim and H. Yoon, “Single-crystalline Co<sub>2</sub>Si nanowires directly synthesized on silicon substrate for high-performance micro-supercapacitor,” *Chem. Eng. J.*, pp. 973–979, Aug. 2019.
- [156] C. Zhang, S. Tian, L. Li, J. Zhou, F. Xue and C. P. Wong, “Silicon Nanowires Passivated by TiO<sub>2</sub> Layer for Supercapacitors in Aqueous Electrolyte,” in *Proceedings - 2018 19th International Conference on Electronic Packaging Technology, ICEPT 2018*, 2018, pp. 195–199.
- [157] J. Li, N. Van Toan, Z. Wang and T. Ono, “Metal-assisted-chemical-etching of silicon nanowires for templating 3D graphene growth towards energy storage in microsystems,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 29, no. 5, 2019.
- [158] F. Moulai, T. Hadjersi, M. Ifires, A. Khen and N. Rachedi, “Enhancement of Electrochemical Capacitance of Silicon Nanowires Arrays (SiNWs) by Modification with Manganese Dioxide MnO<sub>2</sub>,” *Silicon*, 2019.
- [159] G. S. Gund, D. P. Dubal, D. Aradilla, W. Mueller-Sebert, G. Bidan, D. Gaboriau, P. Gentile, T. J. S. Schubert, J. Wimberg, S. Sadki and P. Gomez-Romero, “Diamond-coated silicon nanowires for enhanced micro-supercapacitor with ionic liquids,” in *2015 International Conference on Industrial Instrumentation and Control, ICIC 2015*, 2015, pp. 1125–1128.
- [160] D. Gaboriau, M. Boniface, A. Valero, D. Aldakov, T. Brousse, P. Gentile and S. Sadki, “ALD Alumina Passivated Silicon Nanowires: Probing the Transition from Electrochemical Double Layer Capacitor to Electrolytic Capacitors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.7b01574, 2017.
- [161] F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse and S. Sadki, “Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications,” *Electrochem. commun.*, vol. 25, no. 1, pp.

- 109–111, 2012.
- [162] F. Thissandier, L. Dupré, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, D. Buttard and S. Sadki, “Ultra-dense and highly doped SiNWs for micro-supercapacitors electrodes,” *Electrochim. Acta*, 2014.
- [163] F. Thissandier, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan and S. Sadki, “Are tomorrow’s micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees?,” *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 740–746, 2014.
- [164] D. Aradilla, P. Gentile, G. Bidan, V. Ruiz, P. Gomez-Romero, T. J. S. Schubert, H. Sahin, E. Frackowiak and S. Sadki, “High performance of symmetric micro-supercapacitors based on silicon nanowires using N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide as electrolyte,” *Nano Energy*, vol. 9, pp. 273–281, 2014.
- [165] D. Aradilla, P. Gentile, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, J. Wimberg, B. Iliev, T. J. S. Schubert, S. Sadki and G. Bidan, “SiNWs-based electrochemical double layer micro-supercapacitors with wide voltage window (4 V) and long cycling stability using a protic ionic liquid electrolyte,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, p. 015004, 2014.
- [166] D. Aradilla, G. Bidan, P. Gentile, P. Weathers, F. Thissandier, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, T. J. S. Schubert, H. Sahin and S. Sadki, “Novel hybrid micro-supercapacitor based on conducting polymer coated silicon nanowires for electrochemical energy storage,” *RSC Adv.*, 2014.
- [167] D. Aradilla, D. Gaboriau, G. Bidan, P. Gentile, M. Boniface, D. Dubal, P. Gomez-Romero, J. Wimberg, T. J. S. Schubert and S. Sadki, “An innovative 3-D nanoforest heterostructure made of polypyrrole coated silicon nanotrees for new high performance hybrid micro-supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 3, no. 26, pp. 13978–13985, 2015.
- [168] D. Aradilla, F. Gao, G. Lewes-Malandrakis, W. Müller-Sebert, D. Gaboriau, P. Gentile, B. Iliev, T. Schubert, S. Sadki, G. Bidan and C. E. Nebel, “A step forward into hierarchically nanostructured materials for high performance micro-supercapacitors: Diamond-coated SiNW electrodes in protic ionic liquid electrolyte,” *Electrochem. commun.*, vol. 63, pp. 34–38, 2016.
- [169] A. Platek, J. Piwek, K. Fic, T. Schubert, P. Gentile, G. Bidan and E. Frackowiak, “Electrochemical performance of silicon nanostructures in low-temperature ionic liquids for microelectronic applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 43, pp. 22708–22716, 2017.
- [170] R. B. Ambade, S. B. Ambade, R. R. Salunkhe, V. Malgras, S.-H. Jin, Y. Yamauchi and S.-H. Lee, “Flexible-wire shaped all-solid-state supercapacitors based on facile electropolymerization of polythiophene with ultra-high energy density,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 19, pp. 7406–7415, May 2016.
- [171] S. R. P. Gnanakan, N. Muruganathan and A. Subramania, “Organic acid doped polythiophene nanoparticles as electrode material for redox supercapacitors,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 6, pp. 788–793, Jun. 2011.
- [172] Y. Yang, L. Zhang, S. Li, Z. Wang, J. Xu, W. Yang and Y. Jiang, “Vapor Phase Polymerization Deposition Conducting Polymer Nanocomposites on Porous Dielectric Surface as High Performance Electrode Materials,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 40–46, Mar. 2013.
- [173] N. Berton, M. Brachet, F. Thissandier, J. Le Bideau, P. Gentile, G. Bidan, T. Brousse and S. Sadki, “Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte,” *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 31–34, Apr. 2014.
- [174] P. Huang, C. Lethien, S. Pinaud, K. Brousse, R. Lalloo, V. Turq, M. Respaud, A. Demortiere, B. Daffos, P. L. Taberna, B. Chaudret, Y. Gogotsi and P. Simon, “On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors,” *Science (80-. )*, vol. 351, no. 6274, pp. 691–695, Feb. 2016.
- [175] E. Eustache, C. Douard, A. Demortière, V. De Andrade, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse and C. Lethien, “High Areal Energy 3D-Interdigitated Micro-Supercapacitors in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 2, no. 10, pp. 1–11, 2017.
- [176] A. Ferris, D. Bourrier, S. Garbarino, D. Guay and D. Pech, “3D Interdigitated Microsupercapacitors with Record Areal Cell Capacitance,” *Small*, vol. 1901224, pp. 1–8, 2019.

## Chapitre II

# Etude des propriétés électriques de l'interface silicium/diélectrique high-k nanométrique sur nanofil unique

---

Ce chapitre se propose d'étudier l'impact à l'échelle nanométrique du dépôt d'un oxyde par ALD sur une nanostructure de silicium. Par des mesures électriques en température et des modélisations des mécanismes de conduction, le comportement électrique d'une couche diélectrique sur un matériau d'électrode de micro-supercondensateur est sondé à l'échelle nanométrique. Il s'agit donc d'un chapitre présentant des éléments de matériels et de méthodes novatrices pour le domaine de l'énergie ainsi que des exemples de résultats pouvant en être tirés. Les conclusions de cette étude fondamentale serviront de socle au travail expérimental déployé tout au long de cette thèse.

---

<b>Chapitre II - Etude des propriétés électriques de l’interface silicium/diélectrique high-k nanométrique sur nanofil unique .....</b>	<b>64</b>
<b>I. Motivation et enjeux de l’étude.....</b>	<b>66</b>
I.A. Contexte scientifique .....	66
I.A.1. Diélectrique et électrochimie.....	66
I.B. L’interface alumine/silicium dopé type-n – comportement électrique.....	66
I.B.1. Modélisation électrique de l’ajout d’un diélectrique.....	66
I.B.2. Le cas de l’alumine nanométrique sur silicium .....	68
<b>II. Techniques de mesures électriques sur nanofil unique.....</b>	<b>70</b>
II.A. Isolation et prise de contact .....	70
II.A.1. Matériaux et méthodes d’élaboration .....	70
II.A.2. Procédés de microfabrication – Prise de contact sur nanofil unique.....	73
II.A.3. Matériels et méthodes – mesures électriques .....	76
II.A.4. Résultats mesures 2 et 4 points.....	77
II.B. Comportement électrique de l’interface alumine/nanofil de silicium .....	82
II.B.1. Conduction par effet tunnel – Modèles .....	82
II.B.2. Conduction par effet tunnel – Détermination électrique.....	89
II.B.3. Conduction par effet tunnel – Impact de la température .....	91
II.C. Impact sur le stockage de l’énergie et applications envisageables :.....	95
II.C.1. Les diélectriques à l’échelle nanométrique.....	95
II.C.2. Les diélectriques en solutions ioniques .....	96
<b>III. Références .....</b>	<b>98</b>

## I. Motivation et enjeux de l'étude

### I.A. Contexte scientifique

La partie matériels et méthodes pour l'analyse électrochimique et la croissance de nanostructures a été couverte en détails dans de multiples thèses précédentes sur le sujet à travers les travaux de F. Oehler, [1] F. Thissandier [2] et D. Gaboriau. [3] Le choix est donc fait de ne pas inclure une telle discussion, bien qu'omniprésente dans le stockage de l'énergie, dans ce manuscrit même si un rappel des outils sera tout de même incorporé en Annexe I et II. Ce chapitre se concentre davantage sur les méthodes de caractérisation innovantes, pour le stockage de l'énergie, mises en place lors de ce travail de thèse afin d'étudier l'interface entre un nanofil de silicium dopé unique et un diélectrique nanométrique, l'alumine. Des outils et des concepts empruntés à la physique du solide, à la physique des semi-conducteurs et à la microélectronique ont permis de répondre à des questions de fond posées par les interfaces et interphases électrodes électrolytes. Ce travail est un exemple de collaboration entre des domaines trop souvent éloignés qui pourraient pourtant grandement bénéficier l'un de l'autre. A titre d'exemple, les méthodes et modèles de mesures électriques ainsi que les possibilités apportées par la microfabrication sont des instruments clés pour la réalisation de micro-dispositifs de stockage de hautes performances.

#### I.A.1. Diélectrique et électrochimie

L'adjonction d'une protection par un diélectrique high-k (matériau à forte constante diélectrique) déposé par ALD a été une avancée majeure pour le sujet des nanostructures de silicium à applications micro-supercondensateurs. La stabilité électrochimique atteinte par ce matériau d'électrode fait d'ailleurs office d'étalon dans le domaine (jusqu'à 6,5 V en liquide ionique et 99 % de rétention après 1 million de cycles). Néanmoins, l'utilisation d'un diélectrique polarisable et isolant électrique pour une application supercondensatrice (où bonne conductivité électrique rime avec puissance spécifique cf. chapitre I – équation **I-9**) est sujet à débats parmi les électrochimistes. Dans ce domaine, de tels matériaux sont associés à la protection d'électrodes ou de structures métalliques principalement pour leurs propriétés d'isolation électrique (cf. condensateur diélectrique Chapitre I – Figure **I.A.3**). Aussi, il n'est pas étonnant qu'une fonctionnalisation par de l'alumine, couvrante et sans défaut car déposée par ALD, qui ne diminue que de très peu les performances d'énergies spécifiques d'une électrode capacitive paraisse singulière au premier abord. À partir de ce constat et dans le but de garantir la crédibilité scientifique des travaux menés précédemment au laboratoire, il paraît nécessaire d'investiguer les propriétés électriques de cette couche nanométrique. Pour cela, un angle original est choisi avec la mise à profit des compétences de spécialistes en physique du solide et des semi-conducteurs afin de répondre aux interrogations posées par leurs pairs du domaine de l'énergie.

### I.B. L'interface alumine/silicium dopé type-n - comportement électrique

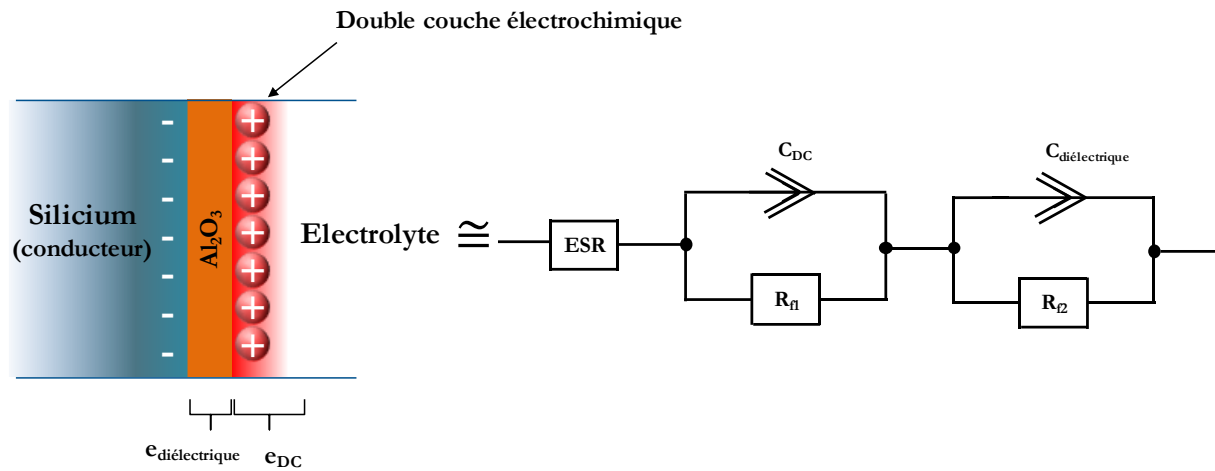
#### I.B.1. Modélisation électrique de l'ajout d'un diélectrique

Dans cette étude, on s'intéresse au rôle de l'interface alumine nanométrique/silicium dopé sur les propriétés électriques d'un nanofil de silicium de caractéristiques standards. L'ajout d'une couche de diélectrique high-k isolante par définition devrait, a priori, augmenter la résistivité du nano-objet étudié diminuant ainsi son intérêt pour applications supercondensateurs. De plus, d'après le modèle de double couche électronique EDLC donné en **Figure I.C.6** du chapitre précédent, une interphase isolante (même si polarisable) entre électrolyte et matériau d'électrode est défavorable pour la mise en place de la double couche électrochimique. En effet, le stockage EDLC est par essence électrostatique : une couche isolante sur une électrode purement capacitive diminue l'intensité de l'interaction électrostatique

subie par les espèces ioniques de l’électrolyte par augmentation de la distance entre les deux phases (cf. équation **I-2** du chapitre I). Il ne paraît alors pas judicieux de couvrir un matériau d’électrode EDLC par un diélectrique. Pourtant, des résultats surprenants en milieu liquide ionique ont été obtenus durant les travaux de thèse précédents de D. Gaboriau (cf. chapitre IV- *Fonctionnalisation des nanostructures*). [3] L’ajout d’une couche nanométrique d’alumine, diélectrique high-k (communément appelé diélectrique high-k, de l’anglais) sur une électrode de micro-supercondensateur faite de nanoarbres optimisés a fortement impacté ses performances. Sa capacité n’a étonnamment que relativement peu diminuée (passant de  $350 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $110 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) alors que sa stabilité électrochimique a été démontrée comme largement supérieure (fenêtre électrochimique augmentée de 4 V à 6,5 V en liquide ionique EMI-TFSI avec une rétention de 99 % de la valeur initiale de capacité après un million de cycles galvanostatiques). Ainsi, l’énergie spécifique d’un dispositif supercondensateur protégé par alumine se maintient par maximisation de la fenêtre de stabilité alors que sa résilience au cyclage est largement améliorée. Les résultats majeurs obtenus en aval de cette avancée sont résumés en **Figure III.C.18** de l’état de l’art précédent. La fonctionnalisation par diélectrique high-k déposé par ALD représente donc un moyen efficace de protéger un matériau d’électrode et d’améliorer sa stabilité. D’autres applications de ce traitement de surface pourraient émerger.

La source de la capacité observée par les travaux précédant après protection par alumine a été sujette à débat au sein de la communauté d’électrochimistes français. Le dépôt d’un diélectrique même nanométrique impliquerait une capacité purement diélectrique selon certains chercheurs. Il n’y aurait pas ou peu d’établissement de double couche électrochimique sur les électrodes des micro-dispositifs. La dénomination de supercondensateur n’aurait alors pas lieu d’être utilisée. Le comportement électrochimique mis en valeur serait donc celui d’un condensateur électrolytique avec anode et cathode symétriques. Il reste néanmoins que les valeurs de capacité spécifique mesurées sont de l’ordre de celles observées pour des électrodes non protégées. Un comportement de condensateur électrolytique pur paraît donc peu probable.

À l’inverse, les arguments démontrés par les équipes du laboratoire penchent en faveur d’un comportement mixte entre capacité issue du diélectrique et capacité engendrée par une double couche (avec une prédominance majeure de la double couche). Si l’on revient à la modélisation électrique de la double couche d’une électrode super-capacitive, on a déjà noté qu’une très bonne approximation peut être faite avec la mise en parallèle d’une capacité de condensateur diélectrique avec une résistance de fuite (cf. **Figure I.C.7** de l’état de l’art). L’ajout d’une couche à comportement diélectrique d’épaisseur  $\epsilon_{\text{diélectrique}}$  peut être modélisé par une capacité classique de condensateur diélectrique ( $C_{\text{diélectrique}}$ ) shuntée par la résistance de fuite du diélectrique ( $R_{\text{f}}$ ) en série avec la capacité de la double couche ( $C_{\text{DC}}$ ) elle-même shuntée par une résistance de fuite ( $R_{\text{f2}}$ ). Ces impédances combinées à l’ESR englobent les résistances internes à l’alumine et aux interfaces. En définitive, l’interphase électrolyte/électrode de travail se modélise par le circuit électrique donné **Figure I.A.1** ci-dessous.



**Figure I.A.1** Modélisation électrique d’une anode super-capacitive, faite de silicium dopé et protégé par une d’oxyde couche d’épaisseur nanométrique, sur la base d’une double couche électrochimique. Schéma tiré et adapté de [3]

### I.B.2. Le cas de l’alumine nanométrique sur silicium

À partir de la modélisation mise en place précédemment, on peut modéliser l’impédance totale de l’électrode comme une série de circuits RC, de capacités  $C_{DC}$  et  $C_{diélectrique}$ , chacun avec sa résistance de fuite respective. En considérant une surface d’électrode  $S$ , la capacité de la couche de diélectrique et celle de la double couche s’explicitent respectivement par :

$$C_{diélec} = \frac{\epsilon_{Al_2O_3} S}{e_{Al_2O_3}} \quad (\text{I-1})$$

$$\text{et} \quad C_{DC} = \frac{\epsilon_{DC} \cdot S}{d_{DC}} \quad (\text{I-2})$$

Afin de comparer les valeurs des expressions (I-1) et (I-2), celles-ci peuvent être calculées selon les matériaux et les milieux considérés tels que :

- Les propriétés électriques de l’alumine déposée par ALD sont largement connues en microélectronique avec une constante diélectrique  $\epsilon_{Al_2O_3} = 3,5$  pour une épaisseur inférieure à 100 nm. [4] L’épaisseur optimisée d’alumine  $e_{Al_2O_3}$  pour la protection de nanoarbres de silicium a été démontrée à 3 nm. [5]
- Pour un liquide ionique comme EMI-TFSI utilisé dans les études précédentes mettant en jeu de l’alumine par ALD, on a  $\epsilon_{DC} = 15$ . [6] Pour l’EMI-TFSI, la distance entre les centres électriques de charge opposée s’approche au rayon ionique des cations et anions, on a  $d_{DC} \approx 4 \text{ \AA}$  [7], [8]
- La surface spécifique est supposée égale pour les deux condensateurs (fixée à  $1 \text{ cm}^2$  à titre de comparaison).
- On suppose ici que la capacité de la double couche est indépendante de l’addition d’une couche d’oxyde, hypothèse qui sera rediscutée ultérieurement.

Il vient alors que les capacités théoriques maximales des deux couches sont :  $C_{diélec} \approx 0,10 \text{ mF.cm}^{-2}$  et  $C_{DC} = 3,31 \text{ mF.cm}^{-2}$ . Les valeurs des deux capacités théoriques des matériaux ont donc au

moins un ordre de grandeur d’écart avec une capacité de double couche largement supérieure. Avant de les comparer directement, il faut considérer qu’elles sont chacune shuntées par des résistances qui leur sont propre,  $R_{f1}$  et  $R_{f2}$ . Ces résistances parallèles conditionnent leur comportement électrique lors de l’application d’une différence de potentiel aux bornes du système complet. Les résistances de fuite  $R_{f1}$  et  $R_{f2}$  sont toutefois extrêmement élevées : la résistance de fuite de 10 nm d’alumine sur un nanofil de silicium dopé est de  $2,9 \times 10^{14} \Omega$  et la résistance de fuite entre électrolyte et silicium est considérée comme quasi-infinie. [4] Aussi, en régime transitoire lors de l’application d’une différence de potentiel aux bornes du matériau de l’électrode en solution, le courant alimente en priorité les condensateurs  $C_{diélec}$  et  $C_{DC}$  jusqu’à leur chargement. En s’appuyant sur l’hypothèse que les courants de fuite sont négligeables devant la charge des condensateurs, on peut légitimement comparer les deux valeurs de capacités entre elles bien qu’elles soient shuntées par des résistances différentes.

La capacité de double couche théorique maximum est estimée à  $3,31 \text{ mF.cm}^{-2}$  lorsque couverte d’alumine. En pratique, il est prouvé qu’une électrode de nanoarbres de silicium fonctionnalisée par 3 nm d’oxyde d’aluminium démontre une capacité réelle de  $0,50 \text{ mF.cm}^{-2}$  à une vitesse de balayage de  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$  (thèse D. Gaboriau, chapitre IV Fonctionnalisation des Nanostructures). [3] Même si la capacité théorique maximum ne peut être atteinte par mesures de voltampérométrie cyclique, l’ordre de grandeur mesuré est tout de même proche de la théorie. Pour comprendre cette variation, il faut revenir à l’hypothèse prise lors du calcul théorique des capacités de chaque matériau.

On a supposé que l’addition de la couche diélectrique n’impacte pas la mise en place de la capacité de double couche électrochimique du silicium dopé. Néanmoins, si on considère la vision d’un diélectrique comme isolant quelle que soit son épaisseur, la faible distance entre les centres électriques de charges opposées (à l’origine de la forte capacité d’un matériau EDLC) sera modifiée avec l’adjonction de l’alumine ALD non conductrice. En effet, la distance entre le silicium dopé se chargeant en électrons ou en trous et l’électrolyte augmente avec l’ajout d’alumine. Les interactions électrostatiques subies par les espèces ioniques de l’électrolyte lors de l’imposition d’une différence de potentiel aux bornes des électrodes supercapacitives seront largement diminuées par augmentation de la distance entre les deux phases (cf. équation **I-2** du chapitre I). Pour que la capacité de la double couche d’une électrode silicium couverte d’alumine se maintienne au niveau de la capacité théorique maximale mesurée (comme observé pour l’alumine sur silicium), il est nécessaire que le contact entre couche d’alumine et silicium ne soit pas totalement isolant. L’épaisseur nanométrique semble donc impacter les propriétés d’isolation électrique de l’alumine diélectrique.

Ce chapitre propose donc de mettre en place une analyse électrique de l’interface alumine nanométrique/silicium à l’aide d’outils de mesures de la physique des semi-conducteurs pour caractériser l’interface.



## II. Techniques de mesures électriques sur nanofil unique.

L’étude de l’interface alumine nanométrique/nanofil de silicium dopé type-n est menée par mesures électriques avec prise de contacts directs sur nanofil de silicium unique. Le recours à des techniques peu communes en stockage de l’énergie est choisie afin de répondre à des questions fondamentales sur nano-objet unique.

### II.A. Isolation et prise de contact

#### II.A.1. Matériaux et méthodes d’élaboration

La fabrication des micro-dispositifs pour la caractérisation électrique de l’impact de l’alumine sur nanofils est fruit d’un savoir-faire en matière d’élaboration de matériau et de microfabrication en salle blanche. Les étapes principales pour l’obtention du dispositif sont décrites dans ce paragraphe.

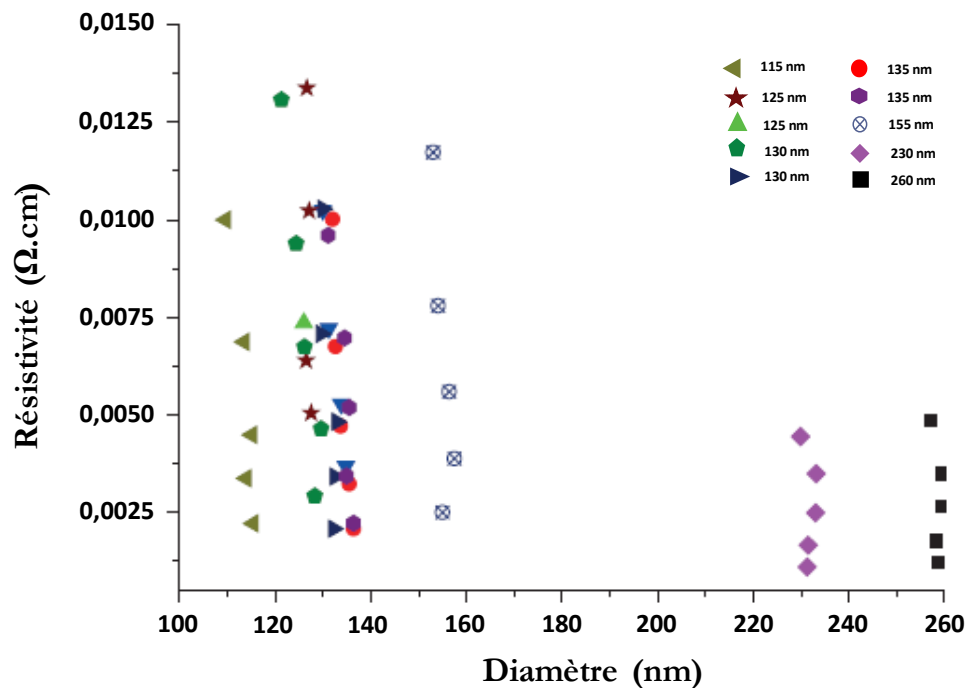
##### *Croissances des nanofils par CVD*

L’étude se concentre sur la caractérisation électrique de silicium sous forme de nanofils en tant que nano-objets les plus élémentaires obtenus par croissance avec contrôle 1D (en opposition aux nanoarbres par exemple). Les nanofils de silicium sont crus sur wafers de silicium préalablement nettoyés selon les procédés CVD classiques mis au point au laboratoire lors des travaux précédents. [1], [2]. En résumé, une nanostructure dense est crue dans un réacteur CVD (EasyTube 3000 first Nano, CVD Equipment Corporation) selon la méthode VLS (cf. Etat de l’art du silicium au chapitre I). La réaction de dismutation du précurseur silane en silicium solide et dihydrogène à haute température et basse pression est catalysée par l’or selon la réaction suivante :



L’ajout de catalyseur or préalable se fait par dépôt en présence d’acide fluorhydrique d’une solution colloïdale de nano-particules d’or sous forme colloïdale d’un diamètre constant de 50 nm. Le dopage est réalisé *in situ* par l’ajout de phosphine, dopage de type-n donc, durant la croissance du matériau jusqu’à ce que les impuretés dopantes atteignent des concentrations volumiques autour de  $1 \times 10^{19}$  dopants par  $cm^{-3}$  de matériau, correspondant à une résistivité d’environ  $6 m\Omega.cm$ . La croissance est classiquement opérée à  $650^\circ C$  pour une vitesse de croissance d’environ  $50 \mu m.h^{-1}$  à une pression partielle en silane de 0,13 mbar. Une description en détails du savoir-faire et des procédures typiques en matière de croissances du laboratoire est disponible dans la littérature notamment à travers les ressources suivantes : [2], [9], [3] et [10]. Les nanofils finalement obtenus en sortie du bâti de croissance ont des dimensions de 50 nm de diamètre et 20  $\mu m$  de long. Il est intéressant de noter que des phénomènes liés au dopage de surface d’un fil apparaissent au cours de la croissance : le pied d’un fil sera plus dopé que son sommet en raison d’un temps de séjours plus grand de la base dans le milieu de croissance. D’autre part, un phénomène complémentaire de compensation des dopants par les défauts de surface commence à se faire sentir pour les petits diamètres de nanofils : la résistivité apparente augmente quand le diamètre diminue et ce malgré une concentration d’impuretés dopantes constante entre fils de diamètres différents. Pour des diamètres inférieurs à la centaine de nanomètres par exemple, la répartition des dopants et leur activité réelle est moindre. Les dopants surfaciques sont ineffectifs pour la conduction électronique car piégés. Lorsque le diamètre du nanofil est réduit, le ratio atomes de surface/atomes de volume augmente rapidement aux dimensions nanométrique et avec lui l’importance des effets de surface. Une étude poussée a été menée en 2013 au laboratoire sur l’évolution du dopage des nanofils de silicium selon leur diamètre avec les travaux de A. Solanki. [11] La Figure II.A.2, avec le cas du dopage type-p, est tirée et adaptée de ces travaux (le comportement est identique

pour des nanofils dopés n). La résistivité maximum mesurée pour un fil donné augmente lorsque le diamètre moyen du fil décroît. Celle-ci décroît de plus légèrement au sein du même fil lorsque l'on se rapproche de la base de diamètre légèrement plus grand.



**Figure II.A.2** Résistivité apparente de nanofils de silicium dopé type-p selon leur diamètre. Dopage par diborane ( $B_2H_6$ ) à pression relative  $\frac{P_{B_2H_6}}{P_{SiH_4}} = 1 \times 10^{-3}$ . Les symboles identiques représentent des mesures sur un nanofil identique à des distances axiales différentes. Figure tirée des travaux de A. Solanki. [11]

#### *Protection par dépôt par couche atomique.*

La protection des nanofils de silicium dopés par diélectrique high-k est effectuée par la technique de dépôt de couche atomique (ou ALD de l'anglais Atomic Layer Deposition). Le procédé d'ALD est un dérivé uniquement en phase gazeuse de la méthode CVD. [12] Le dépôt utilise une succession de réactions autolimitées de précurseurs gazeux saturant l'interface solide/vapeur du substrat à couvrir. L'alternance d'injections et de purges de précurseurs permet un dépôt couche par couche du matériau souhaité.

Le mécanisme ALD choisi pour la déposition de l'oxyde d'aluminium diélectrique est appelé communément « dépôt thermique » par couche atomique. Par opposition aux procédés améliorés énergétiquement, un dépôt thermique signifie que la seule énergie apportée aux réactifs l'est sous forme thermique. Des techniques comme la croissance accélérée par plasma sont plus rapides mais de moindre conformité. Cette étape de protection du silicium dopé a été démontrée comme cruciale par les travaux précédents afin d'améliorer sa stabilité pour application supercondensateur. [5] Le contrôle de l'état de surface du silicium passe par la suppression de son oxyde natif fragile et de faible intérêt pour le stockage de l'énergie. Bien que la déposition par couche atomique en phase gazeuse soit relativement récente, l'étude de la réaction autolimitée successive des précurseurs triméthylaluminium (TMA) et eau ( $H_2O$ ) est un cas d'école et a permis de poser les bases de la technique. Les travaux pionniers menés par R. L. Puurunen sur les mécanismes réactionnels ont largement contribué à la démocratisation de la déposition par couche atomique. [13]

L’intérêt principal de la technique d’ALD face à d’autres méthodes de croissance est résumé ici : elle permet la déposition contrôlée de couches minces de haute qualité et cela même sur des structures complexes. On parle plus souvent de « protection » par ALD que de croissance pour la très grande conformité des couches déposées sur substrat et surtout pour leur faible épaisseur en opposition à des méthodes plus rapides comme la CVD par exemple. D’abord cantonnée à des applications en microélectronique (oxyde de grille, diélectrique, ...), [14], [15] l’ALD attire depuis l’attention de domaines variés tels que le photovoltaïque avec la passivation de cellules, [16], [17], [18] la catalyse [19] et pour des dispositifs de stockage électrochimique de l’énergie. [20], [21], [22], [23] Des couches ultra-minces d’alumine (de 0,5 à 1,5 nm) ont été développées pour passiver des électrodes positives et négatives de batteries lithium ion. Le but est d’augmenter leur résistance à l’expansion volumique lors des phénomènes de lithiation/dé-lithiation des porteurs de charges ioniques à l’intérieur du matériau actif silicium tout en diminuant la dégradation de l’électrolyte au niveau de l’interface solide/électrolyte (plus communément appelé SEI pour Solide/Electrolyte Interface en anglais). [24], [25] La technique de dépôt par couche atomique constitue donc un outil de choix pour la fonctionnalisation fine de matériaux. Un lecteur intéressé pourra trouver une description exhaustive des mécanismes, possibilités et applications de l’ALD pour le stockage de l’énergie dans le manuscrit de D. Gaboriau (Chapitre IV *Fonctionnalisation de nanostructures*). [3]

Pour l’étude électrique sur nanofils de silicium, la protection par alumine est effectuée dans un réacteur commercial (Fiji 200), sur des échantillons préalablement désoxydés par traitement à l’acide fluorhydrique en phase vapeur. Les précurseurs utilisés sont classiques : Triméthylaluminium pour l’aluminium et l’eau qui vient oxyder celui-ci. La répétition de cycle injection TMA/purge/injection d’eau/purge (notée plus simplement ALD TMA/H<sub>2</sub>O) permet ainsi de déposer une quantité donnée d’oxyde d’aluminium de façon contrôlée et parfaitement conforme même sur des surfaces à fort facteur de forme. Il s’agit d’un procédé modèle car les réactions de surface utilisées sont extrêmement efficaces, rapides et autolimitées, la formation de la liaison forte Al-O étant thermodynamiquement très favorable.

La croissance est un enchaînement de cycles d’injection/purge de précurseurs à 250°C sous une pression de 10<sup>-2</sup> Torr avec purge à l’argon à la fin de chaque cycle. Pour obtenir l’épaisseur désirée, on répète les injections de manière cyclique alternant 4 étapes majeures selon la configuration suivante :

- i) Injection de 0,06 s de TMA
- ii) Purge Argon de 8 s.
- iii) Injection de 0,06 s d’eau.
- iv) Purge Argon de 8 s.

Il faut ainsi compter sur environ 30 min de croissance pour déposer 10 nm d’oxyde métallique. [26] Dans le cadre de l’étude menée dans ce chapitre, des épaisseurs de 1, 3 et 5 nm d’alumine sont déposées sur différents échantillons de nanostructures de fils de silicium afin de quantifier l’impact de l’épaisseur de diélectrique sur le comportement électrique de l’interface silicium/alumine. Le choix de quatre types d’échantillons différents (en incluant les nanofils nus c-à-d non oxydé) est conditionné par la quantité de travail que représente leur croissance, protection, isolation, prise de contacts en salle blanche et caractérisation électrique. Afin de simplifier l’identifications de chaque échantillon de nanofil unique protégé ou non par de l’alumine, une notation est mise en place : pour un nanofil fonctionnalisé par une épaisseur de 1 nm d’alumine on utilisera l’appellation « Al@<sub>1</sub>Si NW ». Ici « Al@ » représente la fonctionnalisation, l’indice de @ donne l’épaisseur d’oxyde d’aluminium en nanomètre et NW désigne le nanofil (tiré de l’anglais « nanowire »). Une épaisseur de 3 nm de matériau diélectrique sur silicium

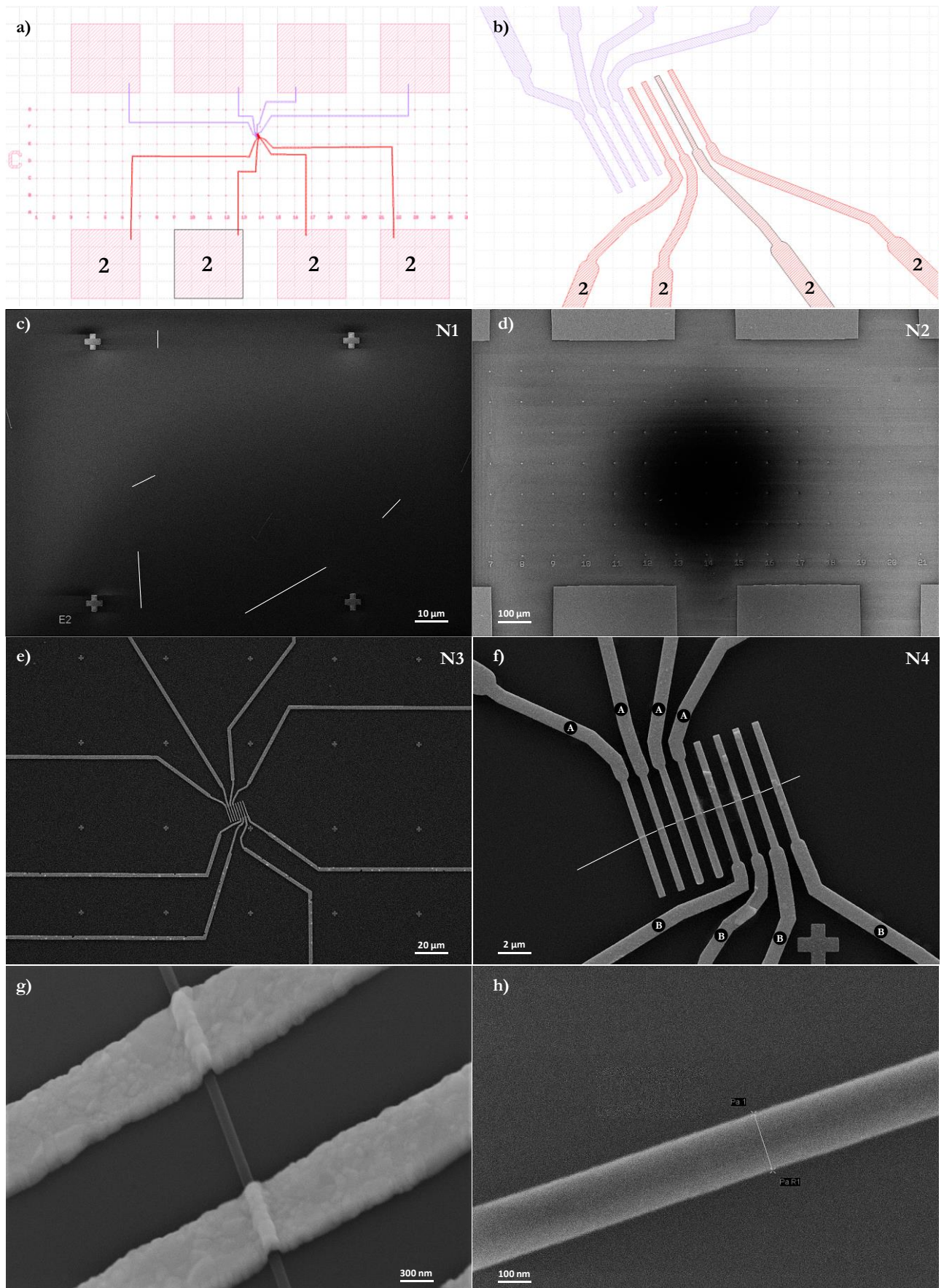
sera alors logiquement désignée par l’acronyme Al@<sub>3</sub>Si. Ce formalisme sera repris et adapté tout au long de la suite de cette thèse selon les modifications apportées aux matériaux.

## II.A.2. Procédés de microfabrication - Prise de contact sur nanofil unique

Afin de sélectionner un nanofil unique couvert d’alumine parmi la multitude crue sur wafer silicium, ceux-ci sont dispersés par sonication dans l’isopropanol pendant 1 min à faible puissance. Une goutte de solution est déposée sur un wafer de silicium dopé type-n préalablement préparé par microfabrication puis des contacts sont pris sur celui-ci. Les différentes étapes s’articulent comme suit :

- Une couche d’oxyde de silicium d’isolation électrique vient recouvrir le wafer de silicium par traitement thermique.
- Sur celle-ci, une goutte de solution alcoolique contenant les nanofils est déposée. Les nanofils isolés sont localisés par microscope électronique à balayage, **Figure II.A.3 c)**. La prise de contacts électriques sur chaque nanofil ciblé est faite par différents niveaux de lithographie avec masque numérique (cf. **Annexe II** pour la description des méthodes de dessin par insolation). A titre d’exemple, le masque numérique final pour l’isolation d’un nanofil couvert de 5 nm d’alumine est donné en **Figure II.A.3 a)**.
- Les emplacements de marqueurs d’alignement, sont définis grâce à un premier niveau de lithographie à faisceau d’électrons (ou lithographie e-beam de l’anglais Electron-beam lithography). Ils seront utilisés pour l’alignement de chacune des étapes d’expositions suivantes. La lithographie e-beam pilote un faisceau électronique, assimilable à la source d’un microscope à balayage, pour adresser précisément les zones à impressionner. La résolution des dessins par lithographie e-beam est inférieure à la dizaine de nanomètres environ. Une telle précision n’est pas concevable par photolithographie classique qui se voit limitée par les propriétés de diffraction de la lumière à quelques centaines de nm de résolution. De plus, le procédé de lithographie e-beam s’affranchit des contraintes liées à l’utilisation d’un masque solide, requis en photolithographie par exemple, par le recours à un faisceau d’électrons dirigé et permet ainsi la réalisation de motifs variés sans nécessité de masquage solide. [27] La morphologie des marqueurs d’alignement est donnée en **Figure II.A.3 c)** avec N1 le premier niveau de masque.
- Des dépôts successifs de 10 nm de chrome et 100 nm d’or par évaporation sont ensuite effectuées afin de réaliser les contacts métalliques sur lesquels viendront se poser les pointes de mesure pour l’analyse électrique. Un deuxième niveau de lithographie par faisceau d’électrons (niveau N2) permet de dessiner les contacts définitifs. Une étape de développement vient révéler les dessins conçus par lithographie et montrés en **Figure II.A.3 d)**.
- Un premier assortiment d’électrodes est déposé sur une partie du nanofil (notées A en **Figure II.A.3 e)** et **f)**) et fera office de contact électrique sur l’alumine protégeant le nanofil de silicium. Le dépôt est réalisé par évaporation métallique, adressé par un troisième niveau de lithographie puis révélé par développement. [11]
- Après suppression de l’alumine par acide fluorhydrique en phase vapeur pendant 20 s sur les surfaces du nanofil non-couvertes par les contacts A, un deuxième assortiment d’électrodes (notées B) est ensuite déposé afin de contacter les surfaces de silicium pur cette fois. Une dernière phase de développement dévoile le dessin des électrodes (N4), **Figure II.A.3 e)** et **f)**.

L’aspect final du micro-dispositif de mesure électrique sur un nanofil couvert par 5 nm d’alumine est donné par microscopie à balayage en **Figure II.A.3 e)**.



**Figure II.A.3** Microfabrication des contacts électriques par lithographie e-beam sur nanofil de silicium nu et couvert d'alumine. a) et b) Masques numériques des électrodes métalliques de contacts. c), d) e) et f) Différentes étapes de microfabrication jusqu'à la mise en place des électrodes sur un fil de silicium partiellement recouvert de 5 nm d'oxyde d'aluminium en g) et h).

Finalement, un assortiment de 4 électrodes métalliques connecte la partie non couverte d’alumine du nanofil (contacts « B » sur silicium nu en **Figure II.A.3 f**) et un autre assortiment vient contacter la protection diélectrique (contacts « A » sur alumine). La structure est dessinée de telle façon que l’écartement typique entre deux électrodes soit de 1  $\mu\text{m}$ . Pour chaque nanofil, il est ajouté 8 contacts différents afin de maximiser la reproductibilité et la qualité des mesures I-V (en physique de semi-conducteurs la terminologie « I-V » désigne la mesure d’un courant en fonction d’un potentiel appliqué). De plus, chaque micro-dispositif de mesures électriques contient 8 nanofils couverts d’une épaisseur identique d’alumine tel que 32 contacts sont pris sur silicium nus et 32 sur diélectrique high-k et cela pour chacune des épaisseurs étudiées (1, 3 et 5 nm d’oxyde). Les mesures électriques sont effectuées de façon systématique afin de caractériser une seule interface alumine/silicium à la fois alors que tout autre contact est pris sur silicium nu. L’aspect de la prise de contact par électrode métallique à l’échelle du nanofil est donné en **Figure II.A.3 g**).

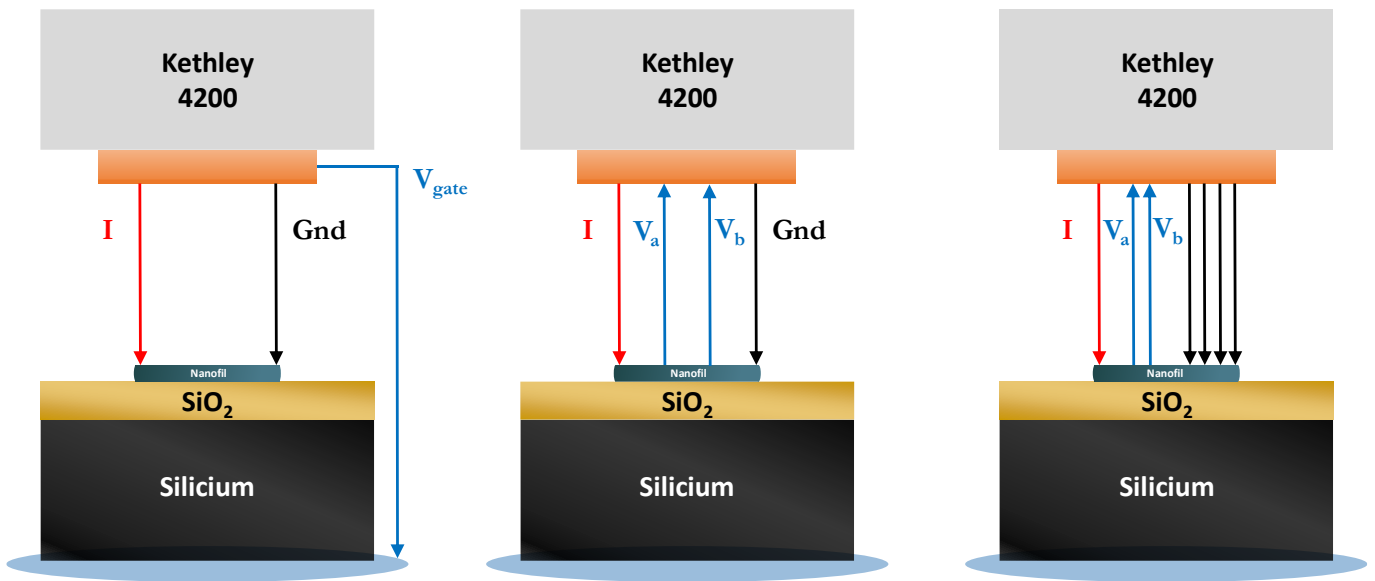
À la suite de l’isolation d’un nanofil de silicium unique et de l’adjonction de contacts par des procédés de microfabrication, ses propriétés de conduction électronique sont caractérisées par mesures électriques. L’étude de la conductivité de nanofils de silicium crus au laboratoire a été faite en détails à travers le sujet de thèse de A. Solanki en 2010. [11] A partir des mesures de résistivité, il est possible de corrélérer les taux de dopage des nanofils avec la concentration relative de précurseurs dopants gazeux. Ainsi, il a finalement été mis en place un abaque avec toutes les données nécessaires pour relier ratio de gaz précurseurs et densités de dopages des nano-fils à l’intérieur du réacteur de croissance utilisé.

Dans cette étude, on s’intéresse plutôt au rôle de l’interface alumine nanométrique/silicium dopé sur les propriétés électriques d’un nanofil de silicium de caractéristiques standards. On espère pouvoir ensuite généraliser les résultats de cette étude systématique sur un nano-objet unique à la nanostructure complète de nanofils denses en milieu électrolytique voire à la structure nanoarbre dite optimisée dans de prochains chapitres. L’ensemble des principes régissant le fonctionnement des supercondensateurs EDLC trouve son origine à l’interface entre une électrode et l’électrolyte (cf. modélisation de la double couche électronique EDLC donnée en **Figure I.C.6** du chapitre précédent). Aussi l’impact réel de l’addition d’une interface entre un diélectrique high-k et le matériau d’électrode est investigué par une étude fondamentale basée sur des méthodes de physique du solide. Ce chapitre tente de répondre à plusieurs interrogations découlant des travaux précédents sur l’utilisation d’un diélectrique pour applications supercapacitives, à savoir :

- Le caractère isolant du diélectrique impacte-t-il définitivement les propriétés de conduction des nanostructures de silicium nécessaires aux applications supercondensateurs ou son épaisseur nanométrique joue elle un rôle ?
- Si le comportement est purement diélectrique, comment s’explique le maintien de la capacité observée après ajout d’alumine sur nanoarbres optimisés en milieu liquide ionique ?
- Le comportement intermédiaire entre capacité de double couche et diélectrique défendu par les travaux précédents du laboratoire peut-il s’expliquer par des mesures électriques fondamentales ?
- Quel est l’impact de l’épaisseur de l’alumine déposée par ALD entre 1 et 5 nm ?
- Jusqu’à quel niveau les résultats sur un dispositif tout solide par contacts métal/silicium peuvent ils s’appliquer, ou du moins anticiper, le comportement en électrolyte organique et inorganique.

### II.A.3. Matériels et méthodes - mesures électriques

Les mesures des propriétés électriques de nanofils protégés par alumine sont effectuées à l’aide d’un banc de caractérisation de semi-conducteurs typiques, constitué d’un analyseur paramétrique Kethley 4200 monté sur une table stabilisée faite de marbre. Les nanofils de silicium utilisés dans cette étude sont fortement dopés de type-n (à hauteur de  $1 \times 10^{19}$  dopants par  $\text{cm}^3$ ). Ils suivent donc logiquement un comportement de semi-conducteurs extrinsèques et sont caractérisables sur banc d’analyse paramétrique. Les contacts électriques sont pris par le biais de pointes en tungstène connectées aux plots déposés à cet effet lors de la microfabrication. Une simple mesure électriques 2 points, comme illustrée en **Figure II.A.4 a)**, consiste à mesurer le courant traversant le circuit pour chaque point d’une rampe de tension appliquée aux bornes du composant. (le potentiel de l’électrode d’entrée du courant est noté  $V_{\text{pol}}$  ici)



**Figure II.A.4** Représentation schématique des mesures électriques 2, 4 et 16 points sur nanofil de silicium unique avec prise de contact par pointe, a), b), et c) respectivement.

La prise de 4 points de contact est essentielle pour obtenir une mesure précise de résistivité d’un matériau. La **Figure II.A.4 b)** illustre une prise de contact quatre points sur un nanofil de silicium. Cette méthode permet de s’affranchir de l’influence de la résistance des contacts par intégration d’une différence de potentiel au niveau des deux contacts internes du nanofil ( $V_a$  et  $V_b$  sur le schéma) par rapport à la masse (notée Gnd). Un balayage en courant est effectué sur les deux électrodes extérieures alors que la chute de potentiel est mesurée simultanément entre les deux électrodes internes. En supposant que l’objet étudié suit un comportement ohmique, c’est-à-dire qu’il est possible de relier linéairement le courant mesuré à la tension qui lui est appliquée selon une expression du type  $U = C.I$  avec  $C$  constant, sa résistance est facilement dérivable. La résistance du nanofil ( $R_{NW}$ ) par exemple est donnée par le rapport entre la différence de potentiel mesurée avec le courant mesuré, tel que :

$$R_{NW} = \frac{|V_A - V_B|}{I} \quad (\text{II-4})$$

La résistivité, que l’on notera  $\varphi$ , est ensuite obtenue en connaissant la section d’un nanofil  $A$  ainsi que la distance entre les contacts intérieurs :

$$\varphi = \frac{A.R_{NW}}{L} \quad \text{(II-5)}$$

Enfin, la mesure dite 16 points est une répétition de la mesure à 4 points de contacts avec chacun des contacts pris comme référence de masse successivement, s’affranchissant ainsi des variations entre les différents contacts métalliques. Afin de déterminer l’influence des résistances dues aux interfaces de contacts, entre aiguilles et plots métalliques fabriqués par lithographie par exemple mais également entre les aiguilles et l’analyseur paramétrique, des mesures 2 points puis 4 points peuvent être effectuées. La différence de résistance entre la méthode à 2 points et celle à 4 donne la résistance de contact au nanofil en configuration 2 points. Il a par exemple été observé au laboratoire que la résistance de contact sur des nanofils de silicium dopés type-n diminuait avec l’augmentation du taux de dopage. La conductivité des nanofils joue donc un rôle important, si elle est trop faible (à faible taux de dopage), le contact silicium/métal n’est plus ohmique mais se comporte comme une diode Schottky. Par conséquent, à faible taux de dopage, l’évolution de la réponse ampérométrique mesurée n’est pas linéaire avec le potentiel appliqué. Le silicium faiblement dopé ne peut donc être utilisé comme matériau de supercondensateur comme démontré par les travaux de F. Thissandier. [2]

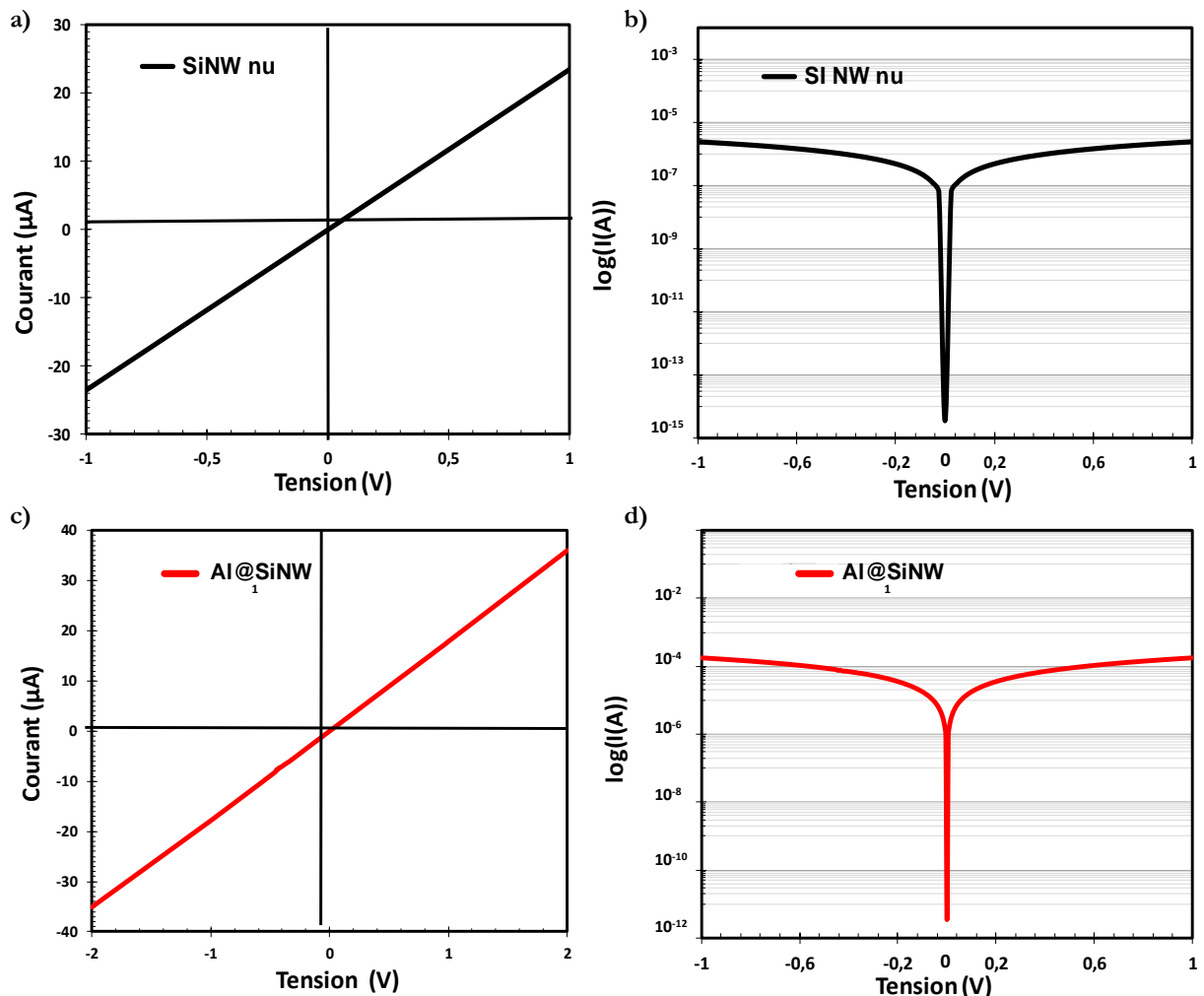
#### II.A.4. Résultats mesures 2 et 4 points

Pour caractériser l’interface alumine/nanofils de silicium dopés type n, des mesures 2 points et 4 points sont effectuées avec prise de contacts sur silicium recouvert d’alumine uniquement puis sur silicium seul et enfin sur les deux. Des nanofils couverts par ALD de 1, 3 et 5 nm d’alumine ont été isolés puis recouverts de contacts métalliques pour être testés sur banc d’analyse paramétrique. Les mesures sont répétées de manière systématique sur chaque nanofil ainsi que sur plusieurs nanofils différents afin de garantir leur validité et reproductibilité.

La réponse électrique à un balayage électrique à travers un contact pris sur un nanofil couvert par 1 nm de diélectrique donnée en **Figure II.A.5 c) et d)** est typiquement ohmique. Le courant mesuré évolue linéairement avec le potentiel à l’image de la réponse d’un nanofil nu en **Figure II.A.5 a) et b)** avec la prise de contact sur deux surfaces désoxydées. Les intensités ampérométriques mesurées sont de plus similaires et de l’ordre de la dizaine de microampères. Les différences entre une protection de 1 nm et un nanofil nu sont donc minimes. Il vient que la barrière diélectrique de cette épaisseur n’est pas conforme, comme attendu par une technique aussi couvrante et cohérente que l’ALD. La couche d’alumine contient au contraire des trous dans lesquels est venu se déposer le revêtement métallique lors de la microfabrication des dispositifs de caractérisation. La limite de la technique en terme de conformité du dépôt est approchée. Sachant que le courant choisit le chemin le moins dissipatif pour chacun des contacts, le signal résultant se doit de corrélérer avec celui d’un nanofil non protégé. Ces résultats peuvent paraître en contradiction avec les standards de qualité démontrés par l’ALD. Les défauts dans la protection diélectrique s’expliquent néanmoins par le mode de croissance de l’alumine avec le TMA et l’eau pour précurseurs de la déposition par couches atomiques. Le mode de croissance initial de l’alumine par ce procédé sur des surfaces présentant des hydrogènes terminaux (cas du silicium après traitement par HF [28]) suit un mode de croissance par îlots décrit par Volmer et Weber jusqu’à l’obtention d’une couche continue d’oxyde de métal. [29] Selon le mode de croissance par îlots, les nouvelles unités de matériaux crus le sont préférentiellement sur les unités déjà déposées par ALD jusqu’à la terminaison de la couche. Le mode de croissance redevient alors celui promis par la technique de déposition de couche atomique c’est-à-dire une croissance 2 D couche par couche. D’après les études menées par Puurunen et al sur le procédé ALD TMA/H<sub>2</sub>O, l’alumine déposée contient de faibles porosités jusqu’à une épaisseur de 1 nm ± 2 Å ce qui correspond dans le cadre de cette étude à 11 ± 2 cycles ALD de précurseurs/purges. [30] La présence de porosités, même limitée, explique donc le



comportement ohmique observé. Pour des applications de stockage électrochimique en solution ionique, l'ajout d'un diélectrique d'une épaisseur inférieure au nanomètre par ALD semble peu intéressant. La protection chimique est mauvaise à cause des défauts et la résistivité de l'interface augmente.



**Figure II.A.5** Caractérisation électrique par mesure 2 points d'un nanofil de silicium dopé type-n nu ou recouvert d'une couche d'alumine de 1 nm d'épaisseur avec un contact sur celle-ci et contact sur directement sur le nanofil. **a)** et **b)** Caractéristiques I-V et log(I)-V respectives pour un nanofil nu. **c)** et **d)** Caractéristiques I-V et log(I)-V à l'interface d'un nanofil de silicium couvert de 1 nm d'alumine par ALD.

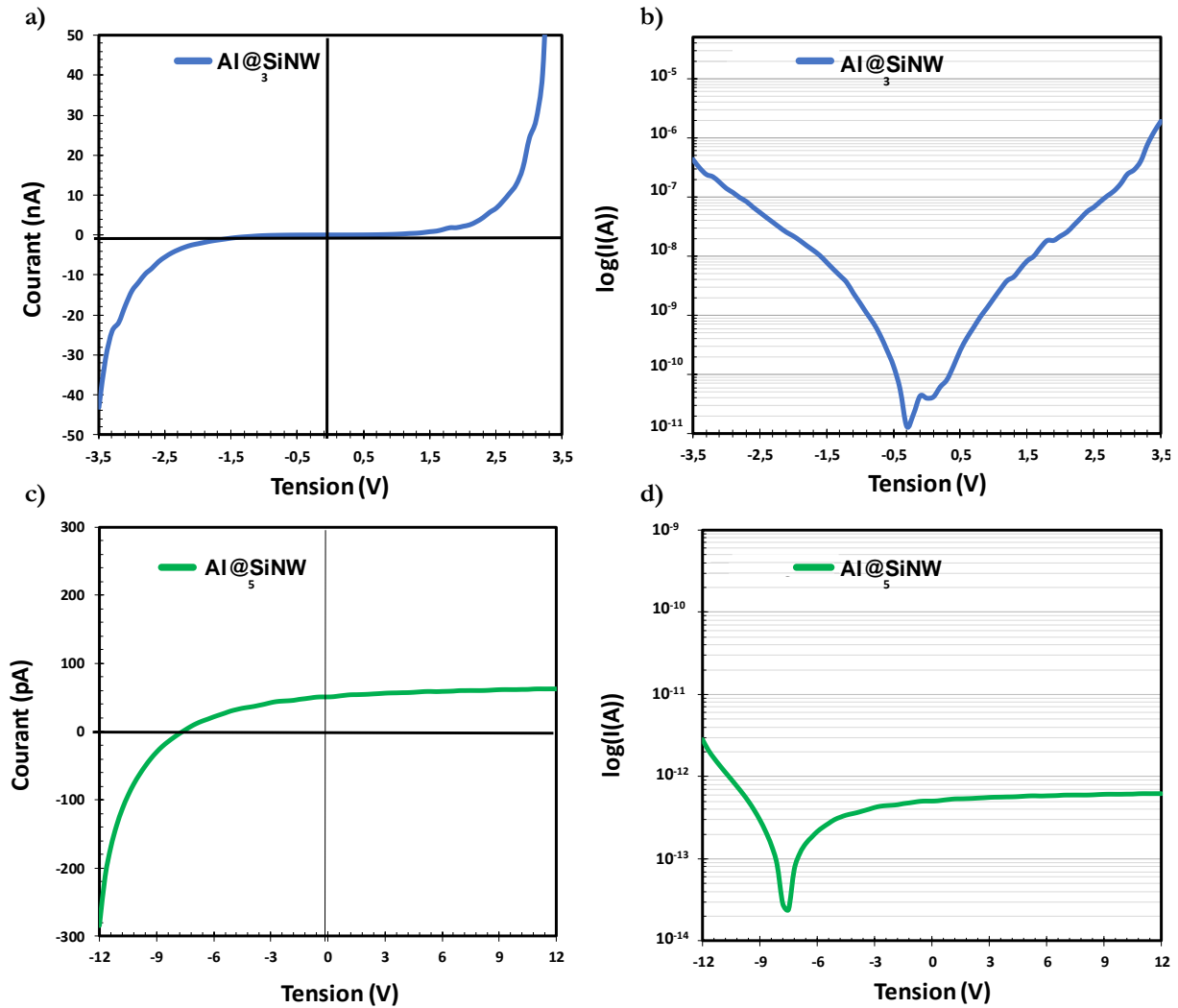
Une mesure par prise de contact 4 points est ensuite effectuée sur le système précédent avec 1 nm d'alumine. La résistivité mesurée pour un nanofil de 50 nm de diamètre à travers une couche poreuse de 1 nm d'oxyde d'aluminium est d'environ 37 mΩ.cm<sup>-1</sup> et correspond à un peu moins de deux fois la résistivité d'un fil de silicium nu et hautement dopé type-n (cf. *Electrical measurements* Chapitre I thèse A. Solanki). [11] La mesure confirme les conclusions émises précédemment.

Pour sa part, l'interface nanofil de silicium/alumine 5 nm se comporte électriquement de manière totalement opposée. La mesure 2 points avec prise de contacts directement sur le nano-objet démontre un signal de très faible intensité en **Figure II.A.6 c)** et **d)**, ne dépassant pas 100 pA à haute polarisation positive. La réponse observée est en fait typique d'un matériau diélectrique. La barrière est

isolante sur toute la fenêtre de potentiel de -10 à 12 V selon le potentiel de l’électrode d’entrée. Les valeurs de courant mesurées atteignent d’ailleurs la limite de précision de l’appareil d’analyse paramétrique autour du picoampère. Dans de telles conditions, la couche d’alumine ALD est bien totalement couvrante et exempte de trous. Elle peut être considérée d’un point de vue électrique comme une couche isolante avec une barrière de stabilité d’environ 12 V avant claquage de l’oxyde. Seules les polarisations supérieures à 10 V entraînent un léger début de conduction avec des courants supérieurs à la centaine de picoampère. Le comportement diélectrique de l’interface est retrouvé pour une épaisseur d’au moins 5 nm. La qualité de l’oxyde, donc de la déposition par couche, est confirmée par sa grande stabilité en potentiel.

Le cas de la prise de contact sur une couche de 3 nm d’épaisseur en **Figure II.A.6 a) et b)** est singulier. Le courant mesuré est inférieur au nanoampère jusqu’à un potentiel de grille supérieur à 1 V où il croît exponentiellement pour atteindre 50 nA autour de 3 V. De plus, le logarithme du courant démontre un comportement exponentiel quasi-symétrique pour les polarisations positives et négatives. Ces évolutions sont classiques d’un transport par effet tunnel d’électrons à travers une barrière de potentiel pourtant supérieur. À partir d’une valeur seuil, identique en polarisation directe ou inverse, la conduction de porteurs de charge est possible à travers l’interface entre oxyde et silicium dopé. Une couche d’alumine de 3 nm d’épaisseur est donc bien couvrante, car isolante sur une large plage de potentiels, mais permet tout de même la traversée d’électrons en son sein par mécanisme tunnel à partir d’un certain potentiel. Finalement, à l’échelle nanométrique et pour des épaisseurs spécifiques, un matériau comme l’alumine ne se comporte électriquement pas comme un diélectrique mais autorise le passage d’électrons à partir d’un certain potentiel. Ce constat a en réalité déjà été démontré en microélectronique sur une couche mince d’alumine déposée sur silicium pour applications transistor « CMOS » (de l’anglais complementary metal oxide semiconductor) mais demeure peu connu dans le stockage de l’énergie. [31], [32], [33] Il reste qu’il s’agit d’une première pour un matériau comme un nanofil de silicium protégé utilisé en stockage électrochimique et donc amené à être immergé dans un électrolyte.

La capacité d’une couche d’oxyde d’aluminium, censée être complètement isolante car diélectrique, à combiner une grande stabilité mécanique et chimique avec des propriétés de conduction électronique est précieuse pour le stockage de l’énergie. Cette nouvelle façon d’envisager la classe des diélectriques lorsque l’épaisseur est contrôlée à l’échelle nanométrique pourrait amener à des avancées dans le domaine de l’énergie. Dans le cadre plus restreint de l’étude menée à travers cette thèse, de telles propriétés seront à mettre à profit dans des milieux agressifs chimiquement.

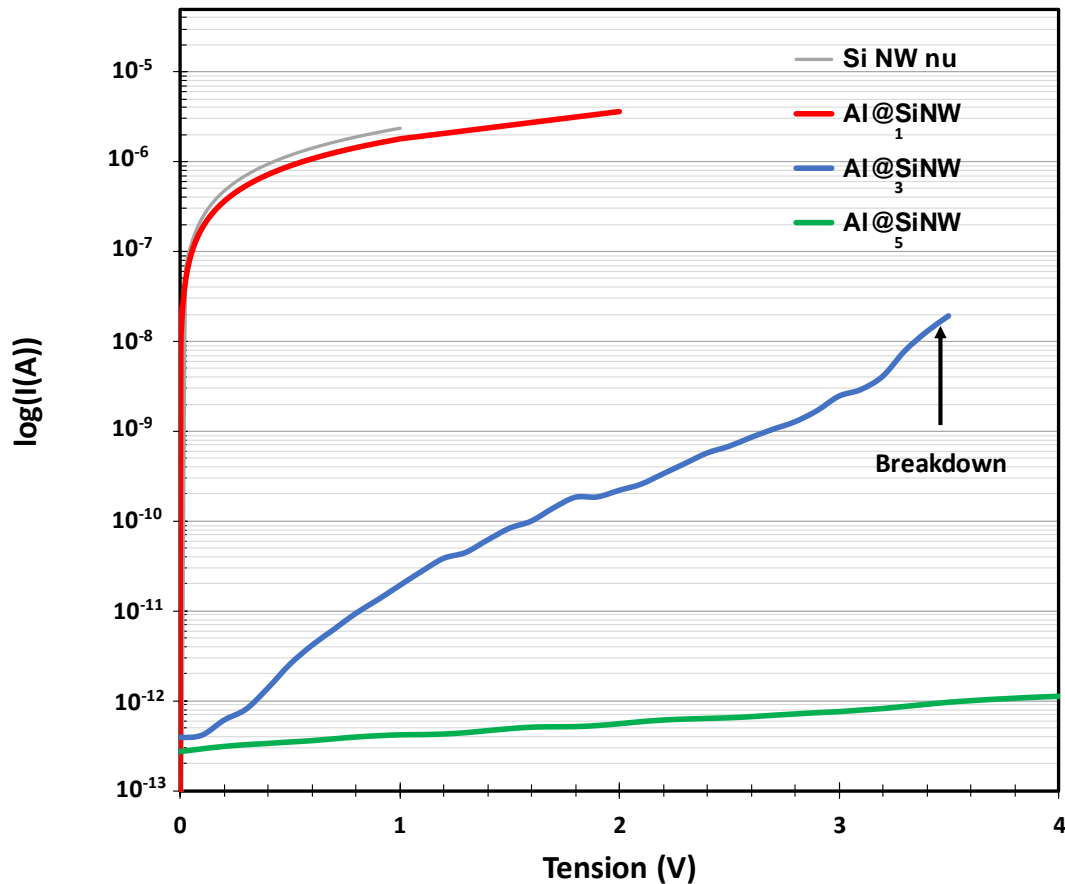


**Figure II.A.6** Caractérisation électrique par mesure 2 points d'un nanofil de silicium dopé type- n recouvert d'une couche d'alumine de 3 et 5 nm d'épaisseur avec contact sur celle-ci. **a)** et **b)** Caractéristiques I-V et log(I)-V respectives pour une interface de 3 nm d'alumine. **c)** et **d)** Caractéristiques I-V et log(I)-V pour 5 nm d'alumine. A noter le courant non nul mesuré à 0 V pour Al@<sub>5</sub>SiNW probablement dû à un courant de dépiégeage.

En conclusion, la **Figure II.A.7** propose une comparaison logarithmique de chacune des mesures avec prise de contact unique sur l'interface d'oxyde d'aluminium et directement sur silicium. La représentation logarithmique met en avant les variations d'intensité entre les signaux pour différentes épaisseurs d'interfaces. Les résultats suivant, présentés sous la forme d'une caractéristique I-V unique pour chacune des épaisseurs de travail, sont le fruit de mesures électriques multiples et répétées sur une période de deux mois

La corrélation entre prise de contact sur nanofil nu et contact sur nanofil avec 1 nm de silicium est bonne, comme observé plus haut. De plus, le potentiel de claquage de l'interface de 3 nm d'oxyde est visible à environ 3,5 V (valeur en accord avec la littérature sur le sujet qui définit une tension de claquage d'environ 1 V par nm d'alumine). [34] Selon un vocabulaire de physique des semi-conducteurs, on parle dans ce cas de claquage « mou » (ou soft-breakdown potential en anglais).[35] Le claquage mou intervient lorsque le potentiel appliqué atteint une valeur suffisante pour qu'un courant ohmique s'établisse à travers le diélectrique. Le contact n'est néanmoins pas détruit après le claquage et la

conduction électrique peut toujours se faire à travers l'interface. En opposition, le claquage dur (ou hard-breakdown) est complètement destructif et irrémédiable. Pour une interface de 3 nm d'alumine ALD, lorsque le claquage est atteint, le contact se comporte alors de manière ohmique (sans recouvrement de ses caractéristiques pré-claquage) tel qu'observé pour une épaisseur de 1 nm.



**Figure II.A.7** Comparaison des caractéristiques  $\log(I)$ -V selon l'épaisseur d'alumine déposée sur les nanofils. Mesures effectuées par prise de contacts deux points.

En définitive, une interface de 3 nm d'oxyde d'aluminium déposée par ALD sur un nanofil de silicium dopé type-n démontre un comportement électrique classique de conduction par effet tunnel avec un courant quasi-nul jusqu'à une valeur seuil de potentiel fixe (1,5 V) puis une augmentation exponentielle de celui-ci. La symétrie quasi parfaite avec l'axe d'abscisse nul est un autre argument en faveur de ce type de conduction (cf., *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques* chez les éditions Masson). [36] La conduction par effet tunnel implique la traversée d'une barrière de potentiel, ici l'isolant alumine de 3,5 V de potentiel de barrière environ, par un électron de potentiel inférieur. Un tel phénomène est du domaine de la physique quantique car probabiliste et interdit par principe selon la physique classique. La théorie de la physique des solides explore en détails ce phénomène. Il existe de nombreux modes de traversée de barrière de potentiel par des électrons conduisant à la signature d'un courant tunnel sur une mesure I-V. La qualité de l'isolant, sa nature, son épaisseur, la différence de potentiel imposée, la température du système aux bornes sont autant de facteurs qui entrent en jeu dans la détermination du mode de conduction par effet tunnel. Des modèles complexes ont d'ailleurs été mis en place par les services de contrôle de qualité des oxydes de grille pour transistor en microélectronique. Il reste toutefois ardu de déterminer avec certitude un modèle unique de conduction par effet tunnel. La démonstration complète de la validité d'un mécanisme de conduction nécessiterait

par exemple de dédier un travail de thèse complet à la question. Ce chapitre s’adressant plutôt à la communauté du stockage de l’énergie, il ne prétend pas conclure définitivement sur la question même si un début de réponse sera donné. L’étude électrique approfondie de l’alumine sur nanofil de silicium permettra néanmoins de valider et de justifier la protection des nanostructures pour application supercondensateurs spécifiques.

## II.B.Comportement électrique de l’interface alumine/nanofil de silicium

L’enjeu de cette deuxième partie de chapitre est d’explorer en détails un phénomène de conduction à travers un diélectrique pourtant isolant, phénomène qui pourrait être utile pour certaines applications dans le stockage de l’énergie nécessitant simultanément protection et conduction. Une introduction brève des mécanismes principaux de conduction d’un électron à travers une barrière de potentiel sera présentée initialement car nécessaire à la discussion. Il sera ensuite question d’essayer d’éliminer puis de se prononcer sur la prédominance d’un des modèles de conduction tunnel par l’analyse des mesures électriques effectuées précédemment et leur répétition à températures variables.

Afin de mieux comprendre le comportement électrique d’un isolant (comme l’oxyde d’aluminium) séparant un métal (électrode de contact en fait d’une superposition de couche mince de chrome/or) d’un matériau à comportement semi-conducteur (nanofil de silicium dopé type-n), une réflexion du point de vue de la physique des semi-conducteurs doit être menée. La mise en place des diagrammes de bandes d’énergie de l’interface considérée permet d’expliquer au moins schématiquement le caractère isolant mais conducteur par effet tunnel de l’alumine diélectrique d’une certaine épaisseur. Une description succincte des modèles de conduction par effet tunnel sera ensuite donnée, pour finir par la sélection du modèle le plus pertinent vis-à-vis des mesures effectuées.

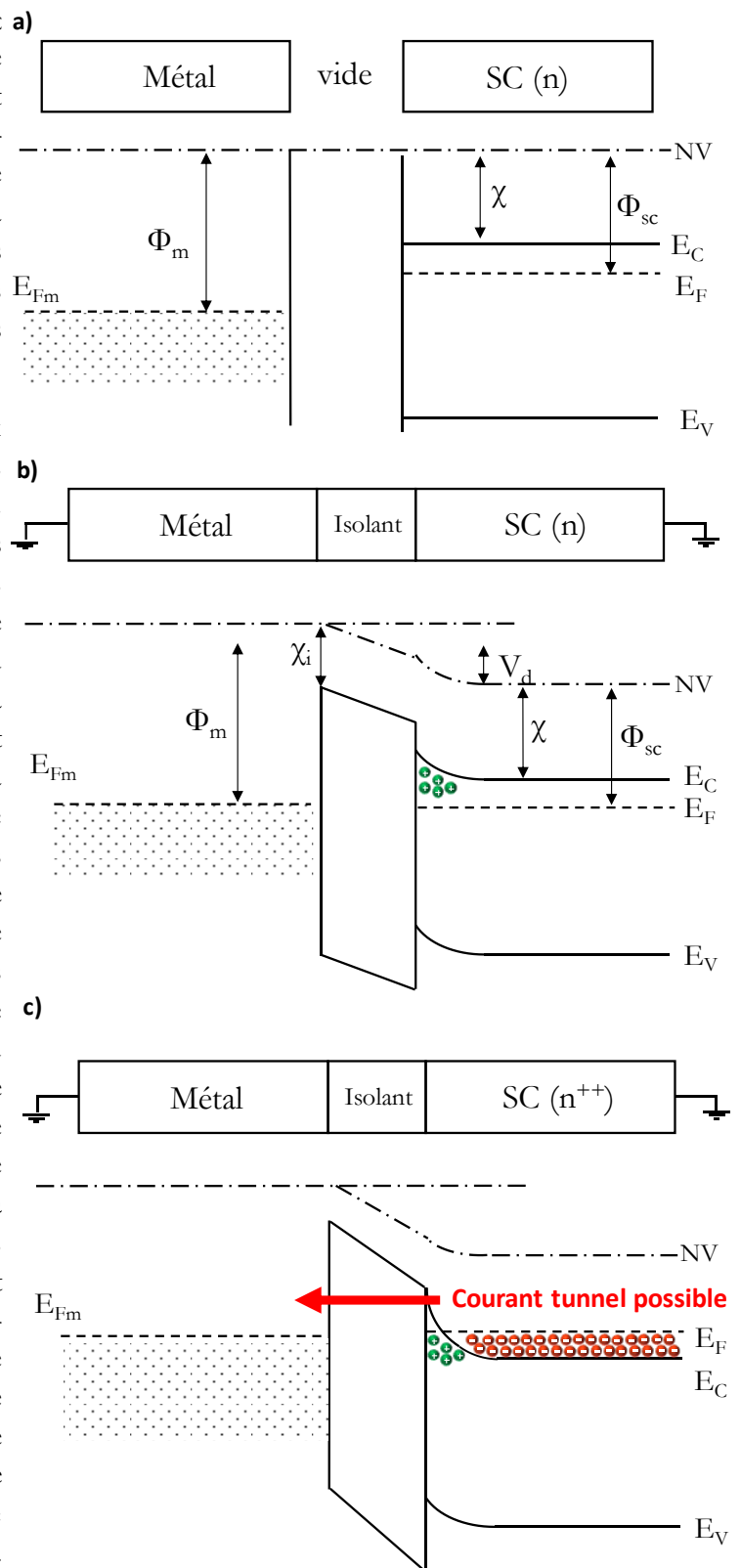
### II.B.1. Conduction par effet tunnel - Modèles

La conduction à travers un matériau sensé être isolant électrique ne paraît pas triviale au premier abord. Néanmoins, la faculté d’isolation mais aussi de conduction par effet tunnel d’un matériau comme l’oxyde d’aluminium s’explique commodément par la théorie des bandes. Une bande énergétique en physique du solide est une modélisation des niveaux d’énergie autorisés pour un électron à l’intérieur d’un solide. Selon leur architecture, répartition et quantification, les propriétés électriques d’un matériau pourront être prédites. Dans un matériau isolant, la largeur de bande interdite aux électrons est trop importante pour qu’un électron puisse quitter la bande occupée de plus grande énergie pour rejoindre la bande libre de plus faible énergie par exemple. Ainsi, les électrons du matériau sont emprisonnés en son sein, le milieu est isolant électrique. Dans le cas d’un courant par effet tunnel, les charges en mouvement ne proviennent pas de l’isolant mais des matériaux à son contact. La théorie des bandes permet cependant toujours de comprendre les phénomènes.

Considérons un système composé d’un métal et d’un semi-conducteur éloigné d’une distance telle qu’ils ne subissent pas d’interaction électrostatique entre eux. Cette distance que l’on appellera « vide » par commodité isole électriquement les deux matériaux et représente donc une modélisation d’un isolant électrique parfait. A partir de là on peut dessiner les diagrammes de bandes de chacun des matériaux comme illustré en **Figure II.B.8 a)**. Un métal est caractérisé par son niveau de Fermi ( $E_{Fm}$ ), niveau d’énergie maximum de ses électrons, et par son travail de sortie ( $\Phi_m$ ) énergie minimum nécessaire pour arracher un électron depuis son niveau de Fermi jusqu’à un point situé à l’infini (NV pour niveau d’énergie du vide). De son côté, le diagramme de bande d’un semi-conducteur est typique par son « gap », largeur de bande interdite aux électrons. Il est délimité par  $E_V$  le niveau d’énergie de

valence, dernier niveau d'énergie rempli et par  $E_C$  celui de conduction, premier niveau d'énergie libre pour les électrons. A l'image du métal, on peut définir un travail de sortie  $\Phi_{SC}$  pour un semi-conducteur mais également une affinité électronique  $\chi$ , quantité d'énergie émise par un électron lors de sa capture par le semi-conducteur. Dans les trois itérations de schéma de digramme de bandes d'énergie proposées en **Figure II.B.8**, les notations définies précédemment sont conservées.

Les bandes d'énergies pour les deux matériaux séparés par un vide suffisant sont plates car ne subissant pas d'interaction mutuelle. Rapprochons le métal du semi-conducteur et relient ces deux systèmes par un fil conducteur, ils échangent de l'énergie et constituent un seul système thermodynamique. Des charges apparaissent au voisinage de la surface du métal et au voisinage de la surface du semi-conducteur (cf. fonctionnement d'un condensateur diélectrique au chapitre I). La densité de charges étant bien supérieure dans le métal, elles y sont superficielles alors qu'elles s'étendent davantage dans le semi-conducteur. Une charge de polarité opposée au dopage se développe dans la zone de charge d'espace lorsque les porteurs libres désertent la zone pour laisser les impuretés ionisées et fixes. Selon la théorie de la physique du solide, une variation de la densité de porteurs de charges libres résulte en une variation de la distance entre niveau de Fermi et bande permise. Le système métal/semi-conducteur étant un système à l'équilibre thermodynamique, les niveaux d'énergies de Fermi s'alignent donc entre les deux matériaux et il en résulte une courbure des bandes du semi-conducteur. Selon son dopage, la courbure s'effectue vers le haut ou vers le bas. La **Figure II.B.8 b)** présente le cas d'un semi-conducteur dopé type-n à l'image des nanofils caractérisés dans cette étude. La courbure de ses bandes s'effectue vers le bas avec une accumulation de charges positives à l'interface avec le vide. L'intensité de la courbure des bandes et la longueur de la zone déplétée dépendent des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur, donc de la position des bandes d'un matériau par rapport à l'autre, mais aussi du taux de dopage moyen. La **Figure II.B.8 b)** est adaptée au



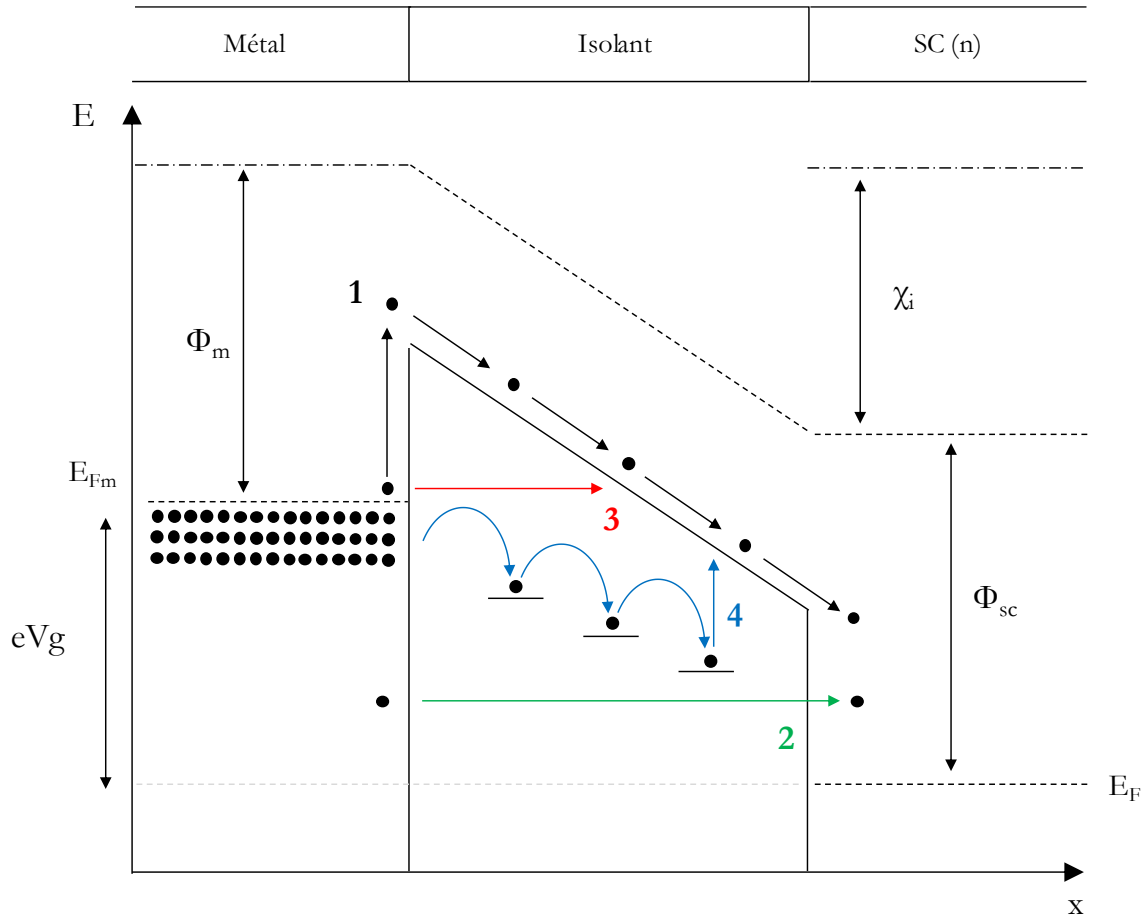
**Figure II.B.8** Diagrammes de bandes d'énergies d'un métal et d'un semi-conducteur type-n séparés par un milieu isolant (vide ou diélectrique). Mise en évidence du mécanisme de conduction par effet tunnel. Itération **a)** : deux matériaux isolés électriquement, **b)** connexion électrique et adjonction de l'isolant et **c)** cas d'un semi-conducteur en déplétion.

cas d'intérêt pour les mesures électriques effectuées dans ce chapitre avec l'or comme métal et le silicium dopé n pour semi-conducteur. Leurs travaux de sortie sont de 5,1 eV et de 4,1 eV respectivement. Cette faible différence induit une courbure légère des bandes du semi-conducteur comme représenté. Le semi-conducteur est dans un état dit de « déplétion » avec une inversion du signe de ces charges à l'interface seulement.

Le « vide » entre les deux matériaux peut être considéré d'un point de vue électrique comme un milieu isolant parfait. Aussi l'ajout d'un diélectrique isolant comme l'alumine ne change pas qualitativement la nature de la courbure des bandes du semi-conducteur, **Figure II.B.8 b**). On parle classiquement de liaison MIS pour Métal Isolant Semi-conducteur et sert de base à la technologie de transistor CMOS. Une couche isolante se représente sur un diagramme de bande comme une barrière en potentiel au niveau des deux interfaces. Lorsque que le système est relié par un fil conducteur, la barrière se courbe par égalisation des niveaux de Fermi de la même manière que le semi-conducteur type-n.

Le cas des nanofils de silicium étudiés dans ce chapitre est en fait plus spécifique que celui présenté en **Figure II.B.8 b**). Le taux de dopage des nanofils est supérieur à  $10^{19}$  dopant par  $\text{cm}^3$ , dans ces conditions le semi-conducteur n en silicium est dans un état dit « dégénéré ». Le niveau de dopage est tel que le niveau de Fermi traverse le bord de bande de conduction et sort du gap énergétique classique. La courbure des bandes d'énergies vers le bas est très importante et la largeur de la zone de charge d'espace positive à l'interface très faible (de l'ordre du nanomètre). Les électrons peuvent alors traverser la barrière isolante par conduction par effet tunnel.

La conduction à travers une barrière de potentiel peut se faire selon différents régimes conditionnés par les matériaux mis en contacts. Afin de confirmer ou d'infirmer un régime de conduction avec les mesures électriques réalisées, on pourra tracer la densité de courant mesurée en fonction du paramètre d'évolution principale des expressions linéarisées de chacun des modèles. La **Figure II.B.9** résume chacune des origines de courant dans une connexion MIS. Le cas d'un semi-conducteur fortement dopé type-n est choisi en analogie avec l'étude d'un nanofil de silicium dopé n. Les différents mécanismes se résument facilement sous la forme d'un schéma de la courbure des bandes aux interfaces du système MIS :



**Figure II.B.9** Illustration des différents mécanismes classiques de conduction par effet tunnel à travers une barrière isolante. 1 : Conduction par effet Schottky, 2 : Emission par effet de champ ou Fowler-Nordheim, 3 : Effet Tunnel direct et 4 : Courant Frenkel-Poole.

*Conduction par effet Schottky– émission assistée par énergie*

Dans les cas où les porteurs ont une énergie suffisante, ils peuvent passer par-dessus la barrière de potentiel lors de la courbure de celle-ci, **mécanisme 1 Figure II.B.9**. C’est le cas lorsque, par un processus quelconque, une énergie supérieure à celle de la barrière interfaciale est communiquée aux porteurs qui peuvent ainsi pénétrer l’isolant en tant que porteurs libres. [37] Cette émission est appelée thermoïonique par effet Schottky car favorisée par l’augmentation de température. Les électrons associés ont une énergie au moins égale à la hauteur de la barrière et sont appelés porteur « chauds » car possédant une température effective supérieure à la température du réseau. L’équation de l’émission thermoïonique pour une barrière isolante est la suivante :

$$J_{SC} = \frac{4\pi q m k^2}{h^3} T^2 \cdot \exp \left[ -\frac{\Phi_B - 2q \sqrt{\frac{qE}{4\pi d}}}{k_B T} \right] \quad (\text{II-6})$$

Avec :

- $J_{SC}$  : Densité de courant Schottky à travers l’isolant.
- $h$  : Constante de Planck.
- $k_B$  : Constante de Boltzmann.
- $T$  : Température absolue.



- $\epsilon_0$ : Permittivité du vide.
- $\epsilon_s$ : Constante diélectrique du milieu isolant.
- $q$ : Charge élémentaire.
- $d$ : Epaisseur de l'isolant.
- $\Phi_B$ : Potentiel de la barrière isolant/métal.
- $m$ : Masse effective du porteur de charge.
- $E$ : Champ électrique appliqué à l'interface.

Cette expression peut être écrite en définissant  $A_R$  comme la constante de Richardson telle que :

$$J_{SC} = A_R \cdot T^2 \cdot \exp \left[ - \frac{\Phi_B - 2q \sqrt{\frac{qE}{4\pi d}}}{k_B T} \right] \quad (\text{II-7})$$

On obtient une relation de proportionnalité entre le logarithme de la densité de courant mesurée et la racine carrée du potentiel appliqué tel que :

$$\Leftrightarrow J_{SC} = A_R \cdot T^2 \cdot \exp \left[ - \frac{\Phi_B - B\sqrt{E}}{k_B T} \right]$$

$$\Leftrightarrow \ln \left[ \frac{J_{SC}}{T^2} \right] = \ln A_R - \frac{\Phi_B - B\sqrt{E}}{k_B T}$$

A température constante on a :  $\ln[J_{SC}] \propto \sqrt{E}$  (II-8)

On montre de la même façon à potentiel constant que :

$$\ln \left[ \frac{J_{SC}}{T^2} \right] \propto \frac{1}{T} \quad (\text{II-9})$$

La probabilité d'émission par effet Schottky est non nulle dès que la température dépasse 0 K et augmente exponentiellement ensuite. Les dépendances du logarithme du courant par émission Schottky sont donc linéaires avec l'énergie à température fixe et avec la température à polarisation donnée.

#### *Courant Fowler-Nordheim - émission par effet de champ*

Contrairement à la conduction par effet Schottky, l'émission par effet de champ, aussi appelée courant Fowler-Nordheim, du nom des physiciens à l'origine de sa définition, est favorisée par l'application d'un champ électrique. [38] Lorsque la courbure des bandes du semi-conducteur est suffisante, du fait de la polarisation induite par le métal, la largeur de la barrière est assez diminuée pour que les électrons la traversent directement (cf. **mécanisme 2** en **Figure II.B.9**). L'émission tunnel par effet Fowler-Nordheim est généralement obtenue pour de fortes intensités de champ électrique (de l'ordre de 100 kV.mm<sup>-1</sup>). Comme le mécanisme est indépendant de la température, il est appelé émission froide en opposition avec l'émission par effet thermoionique. Une émission par effet de champ dans un système MIS nécessite une très haute qualité de matériaux et d'interface pour empêcher les électrons d'être piégés dans les défauts de l'isolant. L'émission par effet de champ est un mécanisme purement quantique sans équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde d'un porteur de charge incidente sur la barrière de potentiel ne s'annule pas après celle-ci mais décroît de manière exponentielle à l'intérieur de la barrière isolante. Il y a donc une probabilité non-nulle que l'électron traverse celle-ci, probabilité qui augmente avec la diminution de la largeur de la barrière.

La probabilité de traverser la barrière par un électron,  $\Theta_{FN}$ , peut être définie à partir de l'équation de Schrödinger et grâce à l'approximation WKB (pour Wigner, Kramers, Brillouin) telle que :

$$\Theta_{FN} = \exp \left[ - \frac{4}{3} \cdot \left( \frac{\sqrt{2qm^*}}{\hbar} \cdot \frac{\Phi_B^{\frac{3}{2}}}{E} \right) \cdot A_{FN} \right] \quad (\text{II-10})$$

La densité de courant issu de l'émission par effet de champ est alors donnée par l'expression suivante :

$$J_{FN} = E^2 q n_0 v_R \cdot \Theta_{FN} = E^2 q n_0 v_R \cdot \exp \left[ - \frac{4}{3} \cdot \left( \frac{\sqrt{2qm^*}}{\hbar} \cdot \frac{\Phi_B^{\frac{3}{2}}}{E} \right) \cdot A_{FN} \right] \quad (\text{II-11})$$

Avec :

- $J_{FN}$ : densité de courant Fowler-Nordheim à travers l'isolant.
- $v_R$ : Vitesse de Richardson.
- $A_{FN}$  : coefficient Fowler Nordheim issu de l'approximation WKB,  $A_{FN} = 1$  dans ce cas.

On peut en tirer une relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant mesurée et inverse du potentiel, à savoir :

$$\ln \left[ \frac{J_{FN}}{E^2} \right] \propto \frac{1}{E} \quad (\text{II-12})$$

La masse effective des porteurs de charge ( $m^*$ ) peut être extraite par ajustement de courbe de dépendance à la tension du courant Fowler-Nordheim.

#### *Effet Tunnel direct*

Si l'épaisseur de l'isolant est faible ( $< 5$  nm), les porteurs peuvent traverser directement la barrière de potentiel même non courbée comme décrit par le **mécanisme 3** de la **Figure II.B.9**. On parle alors d'effet Tunnel direct en opposition aux mécanismes présentés précédemment nécessitant un apport énergétique par température ou champ électrique. Les mémoires flashes et DTM (de l'anglais direct tunneling memory) utilisent cet effet pour de très faibles épaisseurs d'oxyde. L'épaisseur de diélectrique est le paramètre critique pour ce mécanisme et les tensions de fonctionnement nécessaires sont réduites. La vitesse des mémoires DTM est donc importante même à faible polarisation. L'effet Tunnel direct est très similaire à l'émission par effet de champ en cela que sa modélisation se définit à partir de l'équation de Schrödinger et l'approximation WKB. [39]

$$J_{TD} = \left( \frac{2\Phi_B}{V} - 1 \right) \left( \frac{\Phi_B}{V} \right) E^2 q n_0 v_R \cdot \exp \left[ - \frac{4}{3} \cdot \left( \frac{\sqrt{2qm^*}}{\hbar} \cdot \frac{\Phi_B^{\frac{3}{2}}}{E} \right) \cdot A_{TD} \right] \quad (\text{II-13})$$

Avec :

- $A_{TD}$  : coefficient Tunnel direct issu de l'approximation WKB,  $A_{TD} = 1 - \left( 1 - \left( \frac{V}{\Phi_B} \right)^{\frac{3}{2}} \right)$ .
- $J_{TD}$ : densité de courant Fowler-Nordheim à travers l'isolant.

En effectuant un développement limité du pré-facteur de l'exponentielle, on montre que l'expression de l'effet Tunnel direct peut se réduire à une proportionnalité entre densité de courant et épaisseur de barrière (à potentiel fixé), telle que :

$$J_{TD} \sim E^2 \cdot \exp \left[ -\frac{4}{3} \cdot \left( \frac{\sqrt{2qm^*}}{\hbar} \cdot \frac{\Phi_B^{\frac{3}{2}}}{E} \right) \cdot A_{TD} \right] \quad (\text{II-14})$$

La masse effective des porteurs de charge ( $m^*$ ) peut être extraite par ajustement de courbe de dépendance à l’épaisseur de l’isolant du courant Tunnel direct. [40]

#### *Courant Frenkel-Poole*

Le mécanisme Frenkel-Poole utilise les défauts de l’oxyde comme support à la traversée de la barrière par les porteurs de charges. Les électrons d’énergie suffisante traversent une partie de l’isolant pour se piéger dans ses défauts voisins. Sous l’effet d’un champ électrique ou de fluctuation thermique, les porteurs piégés se déplacent de défauts en défauts d’énergie inférieure et finissent par traverser la barrière par un mécanisme proche de l’émission thermoïonique décrit en processus 4 de la **Figure II.B.9**. [41], [42] Le mécanisme Frenkel-Poole est un dérivé de l’émission thermoïonique dans le cas d’un champ électrique important et/ou d’une barrière très fine, les porteurs de charges n’ont pas besoin d’une énergie aussi importante et se déplacent facilement sous l’effet de fluctuations thermiques. L’expression associée au courant Frenkel-Poole est donc logiquement dépendante de la température selon :

$$J_{FP} = qn_0\mu E \cdot \exp \left[ \frac{-q}{k_B T} \cdot \left( \Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_s(h)\epsilon_0}} \right) \right] \quad (\text{II-15})$$

- $J_{FP}$  : densité de courant Frenkel-Poole à travers l’isolant.
- $\mu$  : mobilité des porteurs.

On montre que :

$$J_{FP} = AE \cdot \exp \left[ \frac{q}{k_B T} \cdot \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_s(h)\epsilon_0}} \right] \cdot \exp [C] \quad (\text{II-16})$$

$$\Leftrightarrow J_{FP} = AE \cdot \exp [B \cdot \sqrt{E}] \cdot \exp [C]$$

$$\Leftrightarrow \ln \left[ \frac{J_{FP}}{E} \right] = \ln A' + B \cdot \sqrt{E} \quad (\text{II-17})$$

Par analogie avec l’émission Schottky, on a  $\ln \left[ \frac{J_{FP}}{E} \right] \propto \sqrt{E}$  à température constante et  $\ln \left[ \frac{J_{FP}}{E} \right] \propto \frac{1}{T}$  à potentiel constant.

Il existe d’autres modèles hautement complexes pour expliquer la conduction par effet tunnel à travers un isolant. Le modèle multi-sauts par exemple (MTAT de l’anglais Multi-Trap Assisted Tunneling) avec piégeages aléatoires des porteurs de charges dans les défauts de l’oxyde. Ce genre de régime permet d’expliquer en microélectronique les défaillances démontrées par une barrière d’oxyde de transistor lorsque fragilisée par exposition trop longue à un fort champ électrique (le lecteur intéressé pourra se référer aux articles scientifiques contemporains sur le sujet tel que [43], [44] et [45]). La littérature étudiant les mécanismes de conduction à travers des couches minces d’isolant se limite généralement aux quatre modèles présentés car correspondant aux conditions de fonctionnement normales des matériaux étudiés. Le **Tableau II.B-i** résume les caractéristiques des quatre mécanismes étudiés durant ce travail de thèse.

**Tableau II.B-i** Résumé des mécanismes de conceptions classiques à travers une barrière isolante et de leurs dépendances caractéristiques.

Mécanisme de conduction	Comportement caractéristique	Dépendance en température	Dépendance en tension
Effet Tunnel direct	$J_{TD} \sim E^2 \cdot \exp \left[ -\frac{4d(\sqrt{2m}\Phi^{3/2})}{3q\hbar} A_{TD} \right]$	Aucune	$\ln \left[ \frac{J_{TD}}{E^2} \right] \propto \sqrt{E} \cdot A_{TD}$
Frenkel Poole	$J_{FP} \sim E \cdot \exp \left[ \frac{q}{k_B T} \cdot \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_s(h)\epsilon_0}} \right]$	$\ln \left[ \frac{J_{FP}}{E} \right] \propto \frac{1}{T}$	$\ln \left[ \frac{J_{FP}}{E} \right] \propto \sqrt{E}$
Fowler Nordheim (Emission par effet de champ)	$J_{FN} \sim E^2 \cdot \exp \left[ -\frac{4d(\sqrt{2m}\Phi^{3/2})}{3q\hbar V} A_{FN} \right]$	Aucune	$\ln \left[ \frac{J_{FN}}{E^2} \right] \propto \frac{1}{E}$
Schottky (Effet thermoélectronique)	$J_{SC} \sim T^2 \cdot \exp \left[ -\frac{\Phi - q\sqrt{qV/4\pi\epsilon d}}{kT} \right]$	$\ln \left[ \frac{J_{SC}}{T^2} \right] \propto \frac{1}{T}$	$\ln[J_{SC}] \propto \sqrt{E}$

L'étude menée dans ce chapitre se propose de déterminer le mécanisme avec la plus grande corrélation avec les mesures démontrées en **Figure II.A.6**. Les dépendances linéaires en température et tension pourront être utilisées pour sélectionner le modèle le plus pertinent. Dans le cas de l'effet Tunnel direct, la dépendance en tension n'est pas linéaire à cause de la constante  $A_{TD}$  sous forme de somme. On utilisera donc également des méthodes d'ajustement de courbe par regression.

### II.B.2. Conduction par effet tunnel - Détermination électrique

Le tracé de l'expression de la densité de courant en fonction de la tension est entrepris pour chacun des mécanismes selon des coordonnées dérivés des dépendances présentées dans le **Tableau II.B-1** (excepté pour l'effet Tunnel direct). On parle plus simplement de tracés selon les coordonnées du modèle, coordonnées Schottky ou Frenkel-Poole par exemple. Les tracés des dépendances en tension sont effectués à température fixe (température ambiante, 25°C). De plus, les équations décrites dans la partie précédentes sont utilisées afin d'interpoler la mesure du courant en fonction de la tension appliquée pour une épaisseur de 3 nm d'alumine. Les résultats sont présentés en **Figure II.B.10** pour chacun des modèles. L'ajustement de courbe n'est pas donnée pour le mécanisme de Fowler-Nordheim sachant que le tracé selon les coordonnées Folwer-Nordheim n'est pas concluant avec un coefficient de corrélation limité à 0,1439, cf. **Figure II.B.10 b**). Ce mécanisme est donc à éliminer pour expliquer la conduction à travers alumine observée dans ce chapitre. À l'inverse, les modèles de Frenkel-Poole et de Schottky semble valables avec une très bonne dépendance linéaire de la densité de courant avec la racine carrée de la tension en **Figure II.B.10 c**) et **d**) respectivement. Le mécanisme de Frenkel-Poole étant un dérivé de l'émission thermoionique pour un champ électrique important, il n'est pas étonnant que les deux soient valables simultanément selon une considération en potentiel. Seule une analyse en température de la densité de courant mesurée à travers la barrière d'alumine 3 nm permettra de choisir entre ces mécanismes.

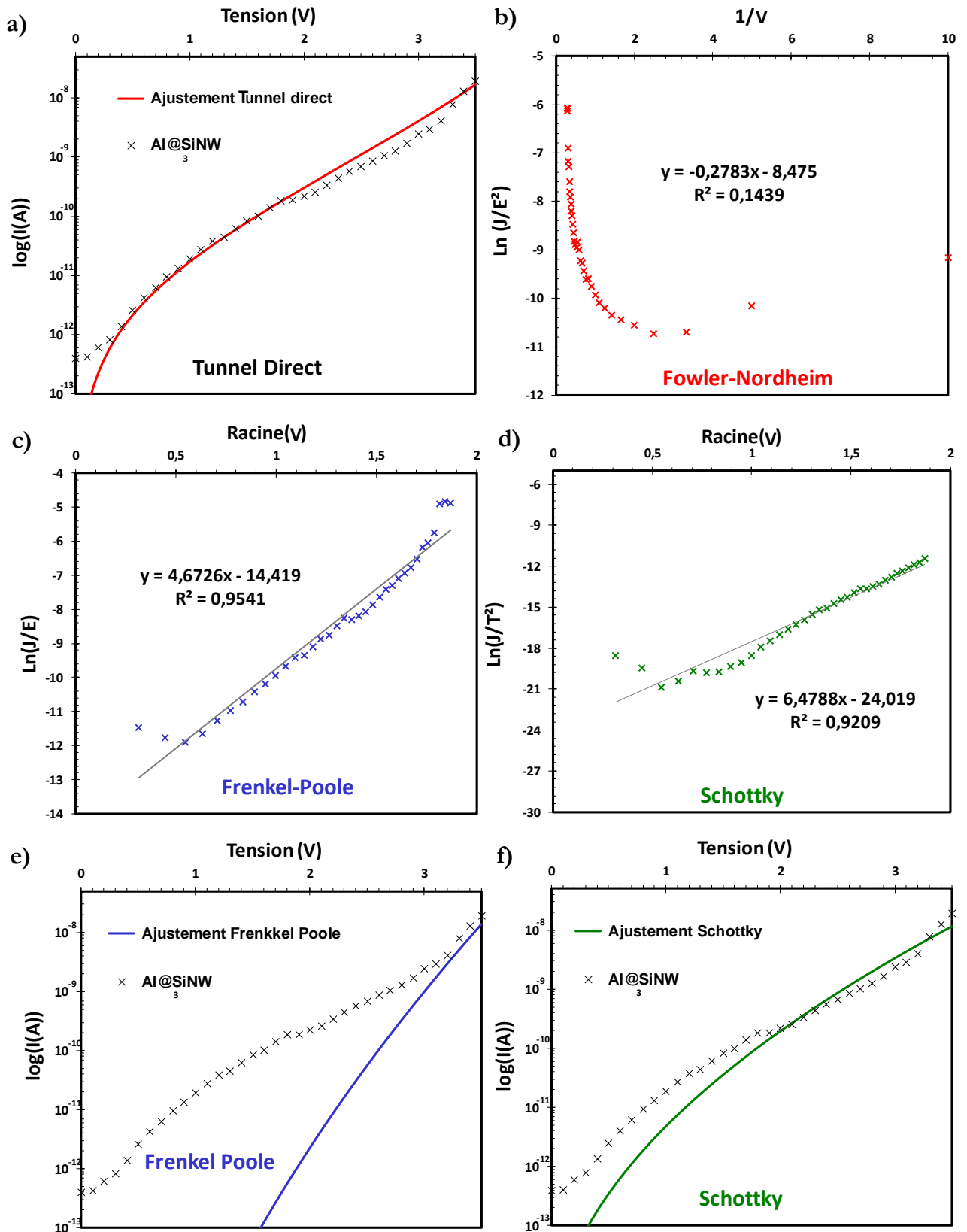


Figure II.B.10 a) Caractéristiques I-V à température fixée pour une barrière de 3 nm d'alumine et ajustement de courbe selon le modèle de Tunnel direct. b), c) et d) Etudes de la dépendance en potentiel selon les coordonnées de Fowler-Nordheim, Frenkel-Poole et Schottky respectivement. e) et f) Ajustement de courbe selon le modèle de Frenkel Poole et Schottky respectivement.

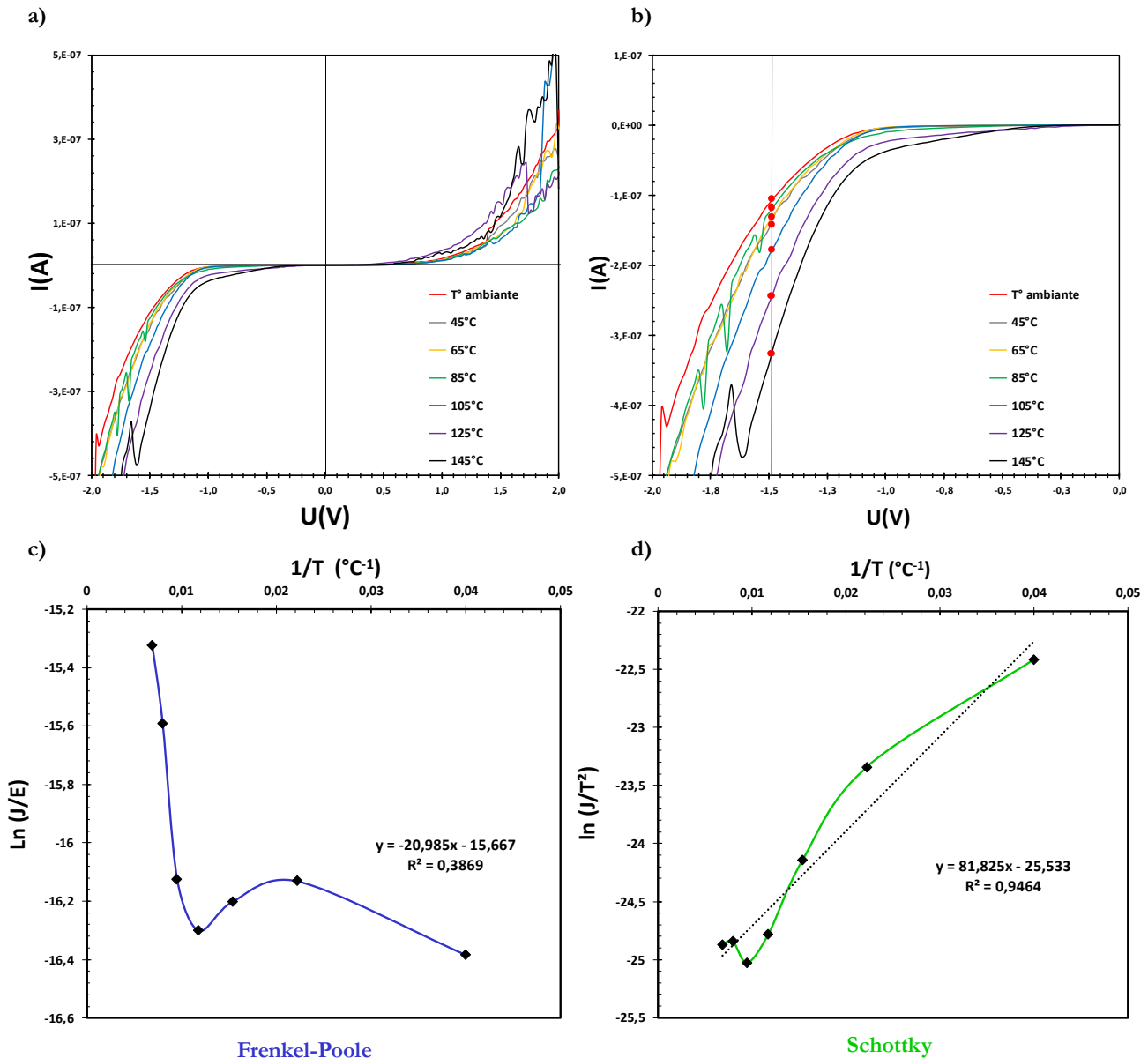
Un tracé des dépendances linéaires selon les coordonnées spécifiques à chaque modèle ne suffit pas à discriminer entre Frenkel-Poole, Schottky et Tunnel Direct. On tente donc d’interpoler les mesures  $I(V)$  avec les équations non simplifiées des différents mécanismes. En **Figure II.B.10 a)**, l’ajustement de courbe des mesures électriques pour une barrière de 3 nm d’alumine avec le mécanisme de Tunnel Direct présente une très bonne corrélation. Pour vérifier la validité de cette modélisation, on peut dériver les valeurs de masse effective des porteurs de charge et de la hauteur de barrière de potentiel. Ces données sont caractéristiques du matériau diélectrique et peuvent être comparées à la littérature sur le sujet. [40] On effectue une régression sur le domaine de [0,1 ; 1,8] V à partir du mécanisme Tunnel direct décrit par l’équation **(II-13)**. On obtient des valeurs expérimentales des paramètres de barrière diélectrique très proche de la littérature, à savoir :

- Masse effective des électrons :  $m_e = 0,10 m_0$  (avec  $m_0$  masse des électrons aux repos).
- Hauteur de barrière expérimentale :  $\Phi_{TD} = 3,66$  eV.

Pour une conduction électronique à travers de l’alumine diélectrique par ALD, la littérature donne une masse effective des électrons de  $0,20 m_0$ . [40] De plus, si l’on compare les diagrammes de bandes pour une liaison MIS faite d’un métal or en contact avec de l’oxyde d’aluminium diélectrique et du silicium dopé n, la hauteur de barrière théorique est sensée être dans la gamme 3,0- 4,0 eV. La régression est donc cohérente avec les valeurs attendues. Les deux modes de conduction Frenkel-Poole et de Schottky ont la particularité de d’évoluer exponentiellement avec la température du système. On effectue donc des mesures à potentiel fixe et températures variables pour quantifier la dépendance en température selon les coordonnées spécifiques des modèles Schottky et Frenkel-Poole afin de confirmer ou infirmer un mécanisme de transport tunnel direct à travers la barrière.

### II.B.3. Conduction par effet tunnel - Impact de la température

En définitive, afin d’éliminer définitivement les deux mécanismes favorisés avec l’augmentation de la température, il est nécessaire de réaliser des mesures électriques à polarisation constante aux bornes du système MIS en variant sa température. Le contrôle précis de la température d’un objet comme un nanofil sur un micro-dispositif de mesure s’avère ardu. En effet, la totalité du système, même de taille nanométrique, se doit d’être à la même température tout au long de la mesure électrique. Des mesures ont pu être tout de même mises en place par l’intermédiaire du CEA-LETI à l’aide d’un banc de mesure 4 points automatisé dans une enceinte thermostatée (Kethley). L’accès à ce matériel de pointe a néanmoins été difficile (premières mesures après une période de quasiment 1 an après la réalisation du micro-dispositif) et peu de mesures concluantes ont pu être finalement recueillies. La **Figure II.B.11 a)** reporte les mesures I-V, pour une interface de 3 nm d’alumine sur nanofil, effectuées en variant la température du système de 25°C à 145°C selon un pas de 20°C. La réponse typique de conduction par effet tunnel obtenue à l’ambiante est conservée avec la montée en température. La **Figure II.B.11 b)** propose une mise en évidence des mesures aux potentiels négatifs. Il est à noter que la valeur de polarisation seuil pour l’effet tunnel diminue globalement avec l’augmentation de la température, signe de la dépendance du mécanisme de conduction à celle-ci. Une polarisation de -1,5 V par rapport à l’électrode d’entrée est choisie comme potentiel fixe notre étude en fonction de la température. Il s’agit de se placer à une polarisation telle que l’évolution de l’intensité du courant soit exponentielle (cf. **Figure II.B.11 b)**). Les intensités des densités de courants mesurés évoluent peu avec la température, les modèles Schottky et Frenkel-Poole dépendant de façon exponentielle de la température sont donc à éliminer.



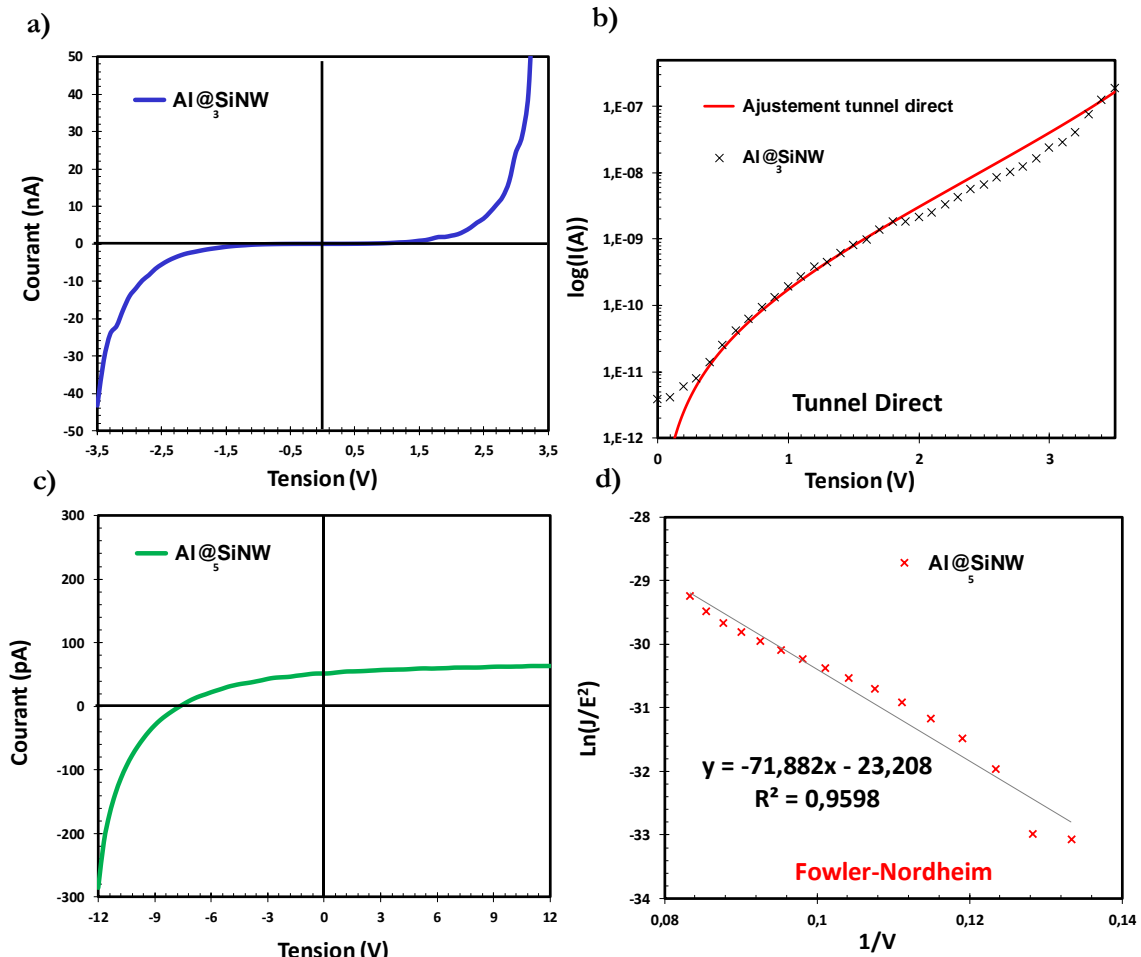
**Figure II.B.11** Etude de la dépendance en température des mesures I-V 2 points d’un nanofil de silicium recouvert de 3 nm d’alumine. Contact pris sur silicium et interface oxyde. **a)** Caractéristiques I-V à températures variables de 25°C à 145°C par palier de 20°C. **b)** Mise en évidence des I-V pour les polarisations négatives. **c)** et **d)** Etudes respectives de la dépendance en température du modèle linéarisé de Frenkel-Poole et de l’émission Schottky à une polarisation de -1,5 V.

Les **Figures II.B.11 c)** et **d)** donnent l’évolution des dépendances avec la température selon les coordonnées spécifiques des modèles de Frenkel-Poole et de Schottky. Les corrélations de chacun des modèles sont assez peu concluantes même si le coefficient de corrélation  $R^2$  est supérieur à 0,946 pour l’émission thermoionique. Le modèle de conduction par effet Tunnel direct est donc bien le plus à même d’expliquer la conduction électrique à travers une barrière observée pour une couche diélectrique de 3 nm.

Si l’on revient sur le signal I-V obtenu pour une barrière de 5 nm d’épaisseur en **Figure II.A.6 c)**, et rappelé en **Figure II.B.12 c)** par la courbe verte, on avait noté un début de conduction aux potentiels très élevés ( $> -12$  V) même si la barrière est isolante sur tout le reste de la plage de potentiel.

Ce phénomène a déjà été observé en physique des semi-conducteurs. Lorsque la polarisation de la barrière est importante, ses niveaux d'énergies se courbent vers le bas comme décrit dans la théorie précédente en **Figure II.B.10 c)**. Lorsque la courbure de bande est suffisante, un courant tunnel de type Fowler-Nordheim est souvent mesurable. On peut alors tenter le tracé en coordonnées Fowler-Nordheim pour des potentiels supérieurs à -12 V dans le cas d'une barrière de 5 nm d'épaisseur. Il est décrit en **Figure II.B.12 d)**, le logarithme népérien du courant mesurée divisée par le champ électrique de la barrière au carré démontre une dépendance linéaire avec l'inverse de la tension mesurée pour des potentiels élevés. Le coefficient de corrélation  $R^2$  est supérieur à 0,959. On a donc bien une conduction de type Fowler-Nordheim pour une barrière de 5 nm à partir d'un potentiel suffisant. Pour cette épaisseur, la couche de diélectrique est totalement isolante jusqu'à une tension seuil importante. La **Figure II.B.12** offre une comparaison des résultats électriques majeures démontrés dans ce chapitre :

- **Pour une barrière de 3 nm d'alumine** : Mesures électriques typiques d'une conduction par effet tunnel et corrélation avec le mécanisme de **Tunnel direct**.
- **Pour une barrière de 5 nm d'alumine** : Mesures électriques typiques d'un diélectrique isolant jusqu'à un certain potentiel élevé puis conduction tunnel par **mécanisme Fowler-Nordheim**.



**Figure II.B.12** Retour sur l'ajustement de courbe pour le modèle de Tunnel direct et Fowler-Nordheim. **a)** Caractéristiques I-V pour une barrière de 3 nm d'alumine. **b)** Ajustement de courbe d'après Tunnel direct. **c)** Caractéristiques I-V pour une barrière de 5 nm. **d)** Etudes de la dépendance en potentiel selon les coordonnées de Fowler-Nordheim pour des polarisations supérieures à -10 V pour 5 nm d'alumine.



La dépendance linéaire en coordonnées Fowler-Nordheim pour une épaisseur de 5 nm d'alumine aux polarisations importantes est intéressante. Elle doit cependant être validée par régression linéaire des propriétés de barrière diélectrique et corrélée aux données calculées pour une épaisseur de 3 nm d'alumine. Si l'on revient à l'expression complète du courant Fowler-Nordheim, à savoir :

$$J_{FN} = E^2 \cdot q n_0 v_R \cdot \exp \left[ -\frac{4}{3} \cdot \left( \frac{\sqrt{2qm^*}}{\hbar} \cdot \frac{\Phi_B^{\frac{3}{2}}}{E} \right) \cdot A_{FN} \right] \quad (\text{II-11})$$

Que l'on peut réécrire sous la forme :

$$J_{FN} = C \cdot E^2 \cdot \exp \left[ -\frac{B}{E} \right] \quad (\text{II-18})$$

Nous avons pour le cas d'une barrière de 5 nm d'épaisseur :

$$B_{5 \text{ nm}} = 34,15 \cdot (m_e)^{\frac{1}{2}} \cdot \Phi_B^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II-19})$$

Si l'on compare aux valeurs caractéristiques de barrière calculées grâce à la régression linéaire pour un courant Tunnel direct à travers une épaisseur de 3 nm d'alumine on a :

$$B_{3 \text{ nm}} = 75,62 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \quad (\text{II-20})$$

La régression menée sur le jeu de données de **Figure II.B.12 c)** sur le domaine [-12 ; -7] V avec la fonction II-11 donne un coefficient expérimental :

$$B_{exp5nm} = 71,89 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \quad (\text{II-21})$$

Le modèle de Fowler-Nordheim modélise donc bien la conduction électronique à travers une barrière d'oxyde d'aluminium de 5 nm déposée par couche mince lorsque le potentiel imposé est suffisant. En conclusion de ce chapitre, les résultats démontrés tout au long de l'analyse des phénomènes de conduction tunnel sont résumés dans le **Tableau II.B-ii** ci-dessous.

**Tableau II.B-i** Résumé des mécanismes de conduction pour une barrière de 3 et 5 nm d'alumine sur un nanofil unique.

Modèles de conduction	Barrière diélectrique de 3 nm d'alumine	Barrière diélectrique de 5 nm d'alumine
Dépiégeage de porteurs	Non-observable.	Faibles polarisations : $V_{pol} \subset [-10 ; 10] \text{ V}$ .
Tunnel direct	$V_{pol} \subset [-1,8 ; 1,8] \text{ V}$ , $m^* = 0,10 m_0$ et $\Phi_{TD} = 3,66 \text{ eV}$ .	Non-observable.
Fowler Nordheim	Non-observable. $B_{3 \text{ nm}} = 75,62$ .	Fortes polarisations : $V_{pol} > -10 \text{ V}$ $B_{5 \text{ nm}} = 71,89$ .

La littérature offre peu de travaux sur des matériaux similaires même en physique des semi-conducteurs et aucun sur un nano-objet tel qu’un nanofil de silicium. Néanmoins, deux études de conduction par effet tunnel à travers une couche mince d’alumine sur silicium sont disponibles : d’après Gröner et *al.* le mécanisme prédominant pour une couche de 120 Å d’oxyde d’aluminium déposé à 177°C par ALD thermique sur un substrat de silicium conducteur serait du type Fowler-Nordheim. [4] La conclusion est la même pour P. Ma et *al.* avec l’étude de 10 nm d’alumine thermique par ALD. [46]. Au contraire, selon Altuntas et *al.* pour une couche mince de 17 nm d’alumine par ALD thermique à 200°C sur du silicium semi-conducteur de type p cet fois, le mécanisme serait alors l’émission thermoionique. [32] Ces différents travaux se concentrent sur des couches minces plutôt que des objets de dimensionnalité 1D comme les nanofils. Il n’existe pour l’instant pas d’étude systématique pour l’oxyde d’aluminium selon son épaisseur sur des nanofils et le manque de communication sur le sujet se fait patent.

En définitive, il reste que la mise en évidence d’un phénomène de conduction par effet tunnel est une première pour le matériau nanofil de silicium/alumine et une avancée non négligeable vers son application. Celui-ci est gouverné par différents modèles de conduction selon l’épaisseur de diélectrique et sa polarisation. Une étude plus détaillée pourrait par exemple permettre de définir avec haute précision l’épaisseur critique d’alumine entraînant le changement de mode ainsi que l’influence des conditions de dépôt ALD. La question nécessiterait un travail de thèse supplémentaire par un spécialiste de semi-conducteurs pour être totalement élucidée. Des investigations poussées peuvent impliquer par exemple des études de l’état *in-situ* du diélectrique avec la température, des analyses XPS (spectrométrie photoélectronique X) de l’alumine avant et après conduction par effet tunnel.

Les modes de conduction par Tunnel direct ou Fowler Nordheim sont indépendants de la température. Il s’agit d’un avantage non-négligeable pour des applications micro-supercondensateurs qui peuvent être amenés à fonctionner à de faibles températures. Une chute de température n’aura que peu d’effet sur la conductivité du matériau nanostructures de silicium couvert d’alumine, seul l’électrolyte verra ses propriétés modifiées.

## II.C.Impact sur le stockage de l’énergie et applications envisageables :

### II.C.1. Les diélectriques à l’échelle nanométrique

La protection par un diélectrique alumine a été l’une des avancées majeures de ces dernières années pour le sujet des nanostructures de silicium pour micro-supercondensateurs. Elle a néanmoins été difficilement acceptée par une partie de la communauté des électrochimistes plutôt habitués à la totale isolation électrique fournie par un matériau diélectrique high-k. Par cette étude électrique sur l’interface entre une couche d’alumine déposée par ALD et un matériau capacitif, il a été démontré la conduction à travers une barrière d’épaisseur optimisée pour le stockage de l’énergie. De plus, à l’échelle nanométrique, l’épaisseur du matériau sur nanofil est critique quant à l’émergence de conduction par mécanismes quantiques. Ces phénomènes sont bien maîtrisés dans l’industrie de la microélectronique pour la fiabilité des transistors mais restent peu connus en-dehors. Le manque de communication entre pairs de domaines différents et la protection intellectuelle sur des enjeux économiques importants en sont les causes principales. Aussi, pour le stockage de l’énergie, la vision des matériaux diélectriques comme totalement isolants car épais doit être complétée par les possibilités offertes par une structuration de ceux-ci au niveau nanométrique. Ainsi, des applications avancées combinant propriétés électriques spécifiques et protection électrochimique, comme démontré dans les travaux précédents par exemple, pourront émerger. Des outils de croissance versatiles comme la déposition par couche atomique et la microfabrication offrent de telles possibilités. Pour cela, la collaboration et l’inspiration

entre des milieux pourtant proches en théorie que sont le stockage de l’énergie, d’une part, et la physique du solide et des semi-conducteurs, d’autre part, sont à favoriser.

### II.C.2. Les diélectriques en solutions ioniques

La démarche menée dans ce chapitre a choisi de revenir sur l’étude d’un dispositif tout solide avec contacts métal/silicium ou métal/alumine sur un nanofil unique. Le sujet de cette thèse concerne l’étude d’une nanostructure capacitive complète amenée à être utilisée en milieux porteurs de charges ioniques. Jusqu’à quel niveau les résultats obtenus ici peuvent-ils s’appliquer, ou du moins permettent anticiper, le comportement de l’interface MIS sur une électrode de MSC complète en électrolyte ? Bien que les deux disciplines puissent se résumer à l’étude du comportement de charges à une interface, la différence majeure entre physique du solide et électrochimie, est l’adjonction d’un milieu conducteur de charges sous la forme d’espèces ioniques et non d’électrons/trous. D’après la théorie des bandes en physique du solide, un électrolyte peut se modéliser comme des bandes d’énergies continues qui seront occupées ou vacantes selon les niveaux d’énergie rédox des porteurs de charges. Il n’y a donc pas de niveaux d’énergie interdits à l’intérieur de ces bandes. De plus, la quantité nette de charges donneuses ou acceptrices d’une solution électrolytique est bien supérieure même au taux de dopage d’un matériau comme le silicium fortement dopé type-n utilisé en microélectronique. On peut alors se demander si l’influence électrostatique d’un tel milieu permettra la conduction électronique à travers la couche d’alumine diélectrique jusqu’à l’interface totalement isolant avec la solution ou si l’adjonction de l’alumine n’est juste bonne qu’à augmenter la résistivité du micro-supercondensateur. Enfin qu’en est-il de la réponse des MSCs à base de silicium protégés par de l’alumine diélectrique dans des milieux chimiquement agressifs ? La promesse d’adaptabilité totale des nanostructures de silicium pour applications MSCs en serait renforcée alors que la faiblesse des milieux aqueux pour le matériau de base de cette étude, le silicium, pourrait ici trouver un début de solution.

En définitive, cette étude électrique est un exemple de collaboration avec le domaine de la physique des semi-conducteurs par des chercheurs spécialisés dans le stockage de l’énergie. Les avancées démontrées pourront servir à tout le domaine.

———— CONCLUSION CHAPITRE II ————

Ce chapitre étudie une interface faite d'un d'oxyde d'aluminium diélectrique, censée être totalement isolante, et d'un matériau d'électrode capacitive : un nanofil de silicium unique dopé type-n. Un dispositif de mesure par contacts électriques directs sur nano-objet a été réalisé par des techniques de microfabrication poussées, avec lithographie à faisceau d'électrons notamment. Il a été mis en évidence une conduction électrique à travers la barrière d'alumine gouvernée par des mécanismes quantiques dépendant de son épaisseur à l'échelle nanométrique. Afin de se prononcer définitivement sur les modes de conduction privilégiés à travers la barrière d'oxyde d'aluminium, une réflexion sur les modèles classiques d'effet tunnel a été menée. Des mesures électriques avec variations de températures ont été entreprises afin de quantifier l'impact de la température sur la conduction par effet tunnel. Il a été mis ensuite en évidence qu'un dépôt de 1 nm d'alumine n'assure pas de protection électrique ou chimique par la présence de pores dus à la méthode même de dépôt. Au contraire une barrière de 3 nm de diélectrique alumine sur un nanofil de silicium est totalement couvrante mais également conductrice électronique par mécanisme « Tunnel Direct » à tout potentiel. Enfin, pour une épaisseur 5 nm, le caractère diélectrique isolant est total jusqu'aux polarisations fortes où une conduction peut s'établir par mécanisme Fowler-Nordheim. L'étude démontre donc que contrairement aux a priori répandus en électrochimie, un diélectrique d'une épaisseur nanométrique peut fournir une couverture totale d'un matériau tout étant conducteur sous certaines conditions. Ce comportement sera exploité dans la suite de ce travail pour adapter les nanostructures de silicium aux différents milieux largement utilisés en applications micro-supercondensateurs.

---

### III. Références

- [1] F. Oehler, "Etude et compréhension des mécanismes de croissance catalysés des nanofils de silicium obtenus par Dépôt Chimique en phase Vapeur," 2010.
- [2] F. Thissandier, "Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : Des nanomatériaux aux dispositifs," p. 359, 2013.
- [3] D. Gaboriau, "Nanostructures de silicium par croissance chimique catalysée : une plate-forme pour des applications micro-supercondensateurs," Université Grenoble Alpes, 2016.
- [4] M. D. Groner, J. W. Elam, F. H. Fabreguette and S. M. George, "Electrical characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates," *Thin Solid Films*, vol. 413, no. 1–2, pp. 186–197, 2002.
- [5] D. Gaboriau, M. Boniface, A. Valero, D. Aldakov, T. Brousse, P. Gentile and S. Sadki, "Atomic Layer Deposition Alumina-Passivated Silicon Nanowires: Probing the Transition from Electrochemical Double-Layer Capacitor to Electrolytic Capacitor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, 2017.
- [6] H. Weingärtner, "The static dielectric permittivity of ionic liquids," *J. Mol. Liq.*, vol. 192, pp. 185–190, 2014.
- [7] K. Fujii, Y. Soejima, Y. Kyosholin, S. Fukuda, R. Kanzaki, Y. Umabayashi, T. Yamaguchi, S. I. Ishiguro and T. Takamuku, "Liquid structure of room-temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 14, pp. 4329–4336, 2008.
- [8] M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, "Ionic liquids at electrified interfaces," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 5, pp. 2978–3036, 2014.
- [9] D. Gaboriau, D. Aradilla, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse, G. Bidan, P. Gentile and S. Sadki, "Silicon Nanowires and Nanotrees : elaboration and optimization of new 3D architectures for high performance on-chip supercapacitors," *soumis à Nano Energy*, vol. 6, pp. 81017–81027, 2015.
- [10] P. Gentile, a Solanki, N. Pauc, F. Oehler, B. Salem, G. Rosaz, T. Baron, M. Den Hertog and V. Calvo, "Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 21, p. 215702, 2012.
- [11] A. Solanki, "Propriétés électriques et optiques des nanofils uniques de silicium," 2012.
- [12] S. M. George and Steven M. George, "Atomic Layer Deposition: An Overview," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, 2010.
- [13] R. L. Puurunen and R. L., "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 12, p. 121301, Jun. 2005.
- [14] R. L. Puurunen, J. Saarilahti and H. Kattelus, "Implementing ALD Layers in MEMS Processing," no. November 2014, pp. 3–14, 2007.
- [15] J. Sheng, J.-H. Lee, W.-H. Choi, T. Hong, M. Kim and J.-S. Park, "Review Article: Atomic layer deposition for oxide semiconductor thin film transistors: Advances in research and development," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 36, no. 6, p. 060801, Nov. 2018.
- [16] P. Poodt, A. Lankhorst, F. Roozeboom, K. Spee, D. Maas and A. Vermeer, "High-speed spatial atomic-layer deposition of aluminum oxide layers for solar cell passivation," *Adv. Mater.*, 2010.
- [17] J. A. Van Delft, D. Garcia-Alonso and W. M. M. Kessels, "Atomic layer deposition for photovoltaics: Applications and prospects for solar cell manufacturing," *Semicond. Sci. Technol.*, 2012.
- [18] V. Zardetto, B. L. Williams, A. Perrotta, F. Di Giacomo, M. A. Verheijen, R. Andriessen, W. M. M. Kessels and M. Creatore, "Atomic layer deposition for perovskite solar cells: Research status, opportunities and challenges," *Sustainable Energy and Fuels*. 2017.
- [19] B. J. O'Neill, D. H. K. Jackson, J. Lee, C. Canlas, P. C. Stair, C. L. Marshall, J. W. Elam, T. F. Kuech, J. A. Dumesic and G. W. Huber, "Catalyst design with atomic layer deposition," *ACS Catal.*, 2015.
- [20] X. Meng, X. Q. Yang and X. Sun, "Emerging applications of atomic layer deposition for lithium-ion battery studies," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 27. Wiley-VCH Verlag, pp. 3589–3615, 17-Jul-2012.

- [21] B. Zhu, X. Wu, W. J. Liu, H. L. Lu, D. W. Zhang, Z. Fan and S. J. Ding, "High-Performance On-Chip Supercapacitors Based on Mesoporous Silicon Coated with Ultrathin Atomic Layer-Deposited In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 1, pp. 747–752, Jan. 2019.
- [22] Y. Fan, G. Clavel and N. Pinna, "Effect of passivating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on MnO<sub>2</sub>/carbon nanotube composite lithium-ion battery anodes," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 20, no. 8, Aug. 2018.
- [23] A. S. Asundi, J. A. Raiford and S. F. Bent, "Opportunities for atomic layer deposition in emerging energy technologies," *ACS Energy Letters*, vol. 4, no. 4. American Chemical Society, pp. 908–925, 12-Apr-2019.
- [24] E. Eustache, P. Tilmant, L. Morgenroth, P. Roussel, G. Patriarche, D. Troadec, N. Rolland, T. Brousse and C. Lethien, "Silicon-microtube scaffold decorated with anatase TiO<sub>2</sub> as a negative electrode for a 3D lithium-ion microbattery," *Adv. Energy Mater.*, 2014.
- [25] E. M. Lotfabad, P. Kalisvaart, A. Kohandehghan, K. Cui, M. Kupsta, B. Farbod and D. Mitlin, "Si nanotubes ALD coated with TiO<sub>2</sub>, TiN or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as high performance lithium ion battery anodes," *J. Mater. Chem. A*, 2014.
- [26] E. L. Lakomaa, A. Root and T. Suntola, "Surface reactions in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth from trimethylaluminium and water by atomic layer epitaxy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 107, pp. 107–115, 1996.
- [27] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson and G. M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1171–1196, Apr. 2005.
- [28] H. Angermann, T. Dittrich and H. Flietner, "Investigation of native-oxide growth on HF-treated Si(111) surfaces by measuring the surface-state distribution," *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 59, no. 2, pp. 193–197, Aug. 1994.
- [29] M. V. Estermann, "Über den Mechanismus der Molekülabscheidung an Kristallen," *Zeitschrift für Phys.*, 1921.
- [30] R. L. Puurunen and W. Vandervorst, "Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 12, pp. 7686–7695, Dec. 2004.
- [31] L. A. Kasprzak, R. B. Laibowitz and M. Ohring, "Dependence of the Si-SiO<sub>2</sub> barrier height on SiO<sub>2</sub> thickness in MOS tunnel structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 10, pp. 4281–4286, 1977.
- [32] H. Altuntas and K. Kaplan, "Electrical conduction mechanisms and dielectric relaxation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by thermal atomic layer deposition," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 86, pp. 111–114, Nov. 2018.
- [33] K. B. Jinesh, J. L. Van Hemmen, M. C. M. Van De Sanden, F. Roozeboom, J. H. Klootwijk, W. F. A. Besling and W. M. M. Kessels, "Dielectric properties of thermal and plasma-assisted atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 2, pp. 21–26, 2011.
- [34] M. D. Groner, J. W. Elam, F. H. Fabreguette and S. M. George, "Electrical characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates," 2002.
- [35] A. Ghetti, "Gate Oxide Reliability: Physical and Computational Models," pp. 201–258, 2004.
- [36] F. H. Matthieu H, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 6ème édition," in *Masson, InTech*, 2016.
- [37] J. G. Simmons and G. W. Taylor, "Generalized theory of conduction in schottky barriers," *Solid State Electron.*, vol. 26, no. 7, pp. 705–709, 1983.
- [38] S. M. Sze, R. H. FOWLER and L. NORDHEIM, "Electron Emission in Intense Electric Fields," *Semicond. Devices Pioneer. Pap.*, vol. 14, no. 1923, pp. 683–691, 1991.
- [39] W. C. Lee and C. Hu, "Modeling CMOS tunneling currents through ultrathin gate oxide due to conduction- and valence-band electron and hole tunneling," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 48, no. 7, pp. 1366–1373, 2001.
- [40] S. Meng, C. Basceri, B. W. Busch, G. Derderian and G. Sandhu, "Leakage mechanisms and dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN-based metal-insulator-metal capacitors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 21, pp. 4429–4431, 2003.
- [41] J. Frenkel, "On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors," *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 8, pp. 647–648, Oct. 1938.

- [42] H. H. Poole, "VIII. On the dielectric constant and electrical conductivity of mica in intense fields," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 32, no. 187, pp. 112–129, Jul. 1916.
- [43] R. Entner, A. Gehring, H. Kosina, T. Grasser and S. Selberherr, "Impact of multi-trap assisted tunneling on gate leakage of CMOS memory devices," *2005 NSTI Nanotechnol. Conf. Trade Show - NSTI Nanotech 2005 Tech. Proc.*, vol. 3, no. 4, pp. 45–48, 2005.
- [44] P. Long, J. Z. Huang, M. Povolotskiy, P. Sarangapani, G. A. Valencia-Zapata, T. Kubis, M. J. W. Rodwell and G. Klimeck, "Atomistic modeling trap-assisted tunneling in hole tunnel field effect transistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 17, 2018.
- [45] B. Tunneling, P. Benko, O. Gallo and L. Harmatha, "A New Model of Multiphonon Excitation Trap-Assisted," vol. 21, no. 1, pp. 213–218, 2012.
- [46] P. Ma, W. Guo, J. Sun, J. Gao, G. Zhang, Q. Xin, Y. Li and A. Song, "Electron transport mechanism through ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown at low temperatures using atomic-layer deposition," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 10, p. 105004, 2019.

## Chapitre III

# Protection par diélectrique nanométrique des micro-supercondensateurs silicium pour les électrolytes aqueux

---

Après avoir démontré des propriétés de conduction par effet tunnel à travers de l'alumine diélectrique sur un nanofil unique en dispositif tout solide, ce chapitre confronte ces résultats au cas d'une électrode de micro-dispositif complète immergée dans un électrolyte. Une analyse électrochimique sera menée pour appréhender l'impact de l'alumine diélectrique sur le fonctionnement en milieu aqueux. La compréhension de l'interface silicium dopé/alumine en électrolyte utilisera des techniques d'impédances spectroscopiques approfondies comme la méthode Mott-Schottky afin d'obtenir des informations intrinsèques au matériau. Les résultats seront confirmés par la caractérisation en milieu aqueux de dispositifs micro-supercondensateurs complets à nanostructures de silicium fonctionnalisés par une épaisseur optimisée d'alumine nanométrique.

---



<b>Chapitre III - Protection par diélectrique nanométrique des micro-supercondensateurs silicium pour les électrolytes aqueux.....</b>	<b>101</b>
<b>I. Micro-dispositifs silicium et fonctionnement en électrolyte aqueux</b>	<b>103</b>
I.A. Les enjeux de l'étude en milieu aqueux .....	103
I.A.1. Définition du problème .....	103
I.B. Les diélectriques en électrochimie.....	104
I.B.1. Cadre de l'étude .....	104
I.B.2. Diélectriques et applications en électrochimie.....	104
I.C. Electrolytes aqueux et nanostructures de silicium .....	105
I.C.1. Enjeux et sélection.....	105
I.C.2. Protection par dépôt de couche atomique.....	106
I.C.3. Oxyde de silicium et alumine - comportement en milieu aqueux .....	107
I.C.4. Le cas des microscondensateurs à électrodes de silicium .....	110
<b>II. Etude des MSCs Al@Si NTs en électrolyte aqueux.....</b>	<b>112</b>
II.A. Vers l'ouverture au milieu aqueux .....	112
II.A.1. Etude préliminaire.....	112
II.A.2. Impact électrochimique de l'ajout d'une couche d'alumine .....	113
II.A.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance.....	118
II.B. Modélisation des mesures de spectroscopie d'impédance. ....	123
II.B.1. Modèle de Fletcher et comportement EDLC.....	123
II.B.2. Modélisation d'une électrode de Al@ <sub>3</sub> Si NTs.....	125
<b>III. Etude électrochimique de l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/silicium.....</b>	<b>127</b>
III.A. Méthode spectroscopie d'impédance électrochimique .....	127
III.A.1. Le Modèle Mott Schottky.....	127
III.A.2. Applications dans le stockage de l'énergie.....	130
III.A.3. Mise en place de la méthode Mott-Schottky.....	131
III.A.4. Caractérisation Mott-Schottky de l'interface .....	132
<b>IV. Fonctionnement des MSCs silicium fonctionnalisés par alumine</b>	<b>135</b>
IV.A. Caractérisations en micro-dispositifs complets.....	135
IV.A.1. Performances galvanostatiques.....	135
IV.A.2. Analyse des performances de stockage .....	137
IV.B. Résilience au cyclage électrochimique .....	139
IV.B.1. Etude galvanostatique longue durée.....	139
IV.B.2. Analyse « post-mortem ».....	142
IV.C. Impact des résultats en électrolyte aqueux.....	145
IV.C.1. Validation de concept.....	145
<b>V. Références .....</b>	<b>147</b>

## I. Micro-dispositifs silicium et fonctionnement en électrolyte aqueux

### I.A. Les enjeux de l'étude en milieu aqueux

#### I.A.1. Définition du problème

Les mesures électriques effectuées au chapitre 2 ont mis en évidence une conduction par effet tunnel à travers une couche nanométrique d'alumine déposée par ALD sur matériau capacitif, un nanofil de silicium. Bien qu'un résultat de ce type ne soit pas surprenant pour un micro-électronicien, son impact n'est pas négligeable dans un domaine comme le stockage de l'énergie. Si les propriétés de conduction électronique sont confirmées pour une électrode complète immergée dans un électrolyte, la vision des diélectriques à base d'oxyde métallique comme délétères pour le stockage de l'énergie car résistifs devra être modifiée à l'échelle nanométrique.

Le chapitre précédent s'est concentré sur l'étude du comportement d'un diélectrique nanométrique pour une jonction MIS constituée d'une interface entre diélectrique à base d'oxyde métallique et d'un milieu conducteur solide. Les nanostructures de silicium pour applications micro-supercondensateurs sont fonctionnelles au contact d'un milieu conducteur ionique. Il est légitime de se demander si les conclusions émises précédemment restent toujours applicables dans ce nouvel environnement. La discipline de l'électrochimie doit donc prendre le relais des analyses électriques à l'échelle du nanofil unique et caractériser un dispositif micro-supercondensateur complet. Ce chapitre a pour but de comprendre l'impact électrochimique de l'ajout de l'oxyde d'aluminium diélectrique sur les nanostructures de silicium par la réponse à plusieurs interrogations résultant des conclusions émises précédemment sur dispositif tout solide :

- Dans le cas des nanostructures de silicium protégées par un diélectrique alumine, qu'en est-il de la conduction à travers l'alumine lorsque que le matériau est en contact avec un milieu conducteur ionique ?
- Quel est le niveau de résistivité en milieu aqueux d'un MSC à base de silicium protégé par une barrière diélectrique démontrée conductrice électrique par effet tunnel pour certaines épaisseurs ?
- Quelle est l'impact de la variation d'épaisseur du diélectrique sur les performances de MSCs silicium en électrolyte aqueux ?
- Est-ce que l'optimum d'épaisseur d'alumine démontré par mesure de conductivité électrique au chapitre précédent est toujours valable en électrolyte aqueux ?

On peut aller plus loin dans la réflexion précédente et considérer les implications d'une conduction électronique du diélectrique en électrolyte. L'étude des faiblesses de la technologie des MSCs à nanostructures de silicium à rapidement mis au jour leur incompatibilité avec les milieux aqueux. L'alumine diélectrique sur nanostructures de silicium, d'abord démontrée comme une protection quasi infaillible en milieu liquide ionique par les travaux de thèse précédents, est maintenant capable de conduction électronique selon son épaisseur :

- Qu'en est-il de la stabilité des MSCs à base de silicium protégés par de l'alumine diélectrique dans des milieux chimiquement agressifs et oxydants ?
- Par la protection chimique offerte par une couche de diélectrique nanométrique, peut-on enfin ouvrir la technologie des MSCs à base de nanostructures de silicium au fonctionnement en milieu aqueux ?

L'alumine diélectrique est un matériau stable au contact avec des solvants aqueux, en témoigne son utilisation pour la protection de cellules solaires utilisées pour la conversion d'électricité en énergie chimique par décomposition de l'eau. [1] Conductrice électronique, elle pourrait constituer une réponse à l'inefficacité des MSCs à nanostructures de silicium aux électrolytes aqueux. La promesse d'adaptabilité totale des nanostructures de silicium pour applications MSCs en serait alors renforcée.

En préambule de l'étude électrochimique, on peut essayer d'anticiper de manière théorique le comportement électrique de l'alumine en solution ionique à l'aide des modèles de la physique des semi-conducteurs. D'après la théorie des bandes en physique du solide, un électrolyte peut se modéliser comme des bandes d'énergies continues qui seront occupées ou vacantes selon les niveaux d'énergies rédox des porteurs de charges. Il n'y a donc pas de niveaux d'énergies interdits à l'intérieur de ces bandes. De plus, la quantité nette de charges donneuses ou acceptrices d'une solution électrolytique est bien supérieure à celle du contact métallique utilisé lors de l'étude électrique. On peut alors se demander si l'influence électrostatique d'un tel milieu permettra la conduction électronique à travers la couche d'alumine diélectrique jusqu'à l'interface totalement isolant avec la solution ou si l'adjonction de l'alumine n'est juste bonne qu'à augmenter la résistivité du micro-supercondensateur.

## I.B. Les diélectriques en électrochimie

### I.B.1. Cadre de l'étude

Le choix est fait dans ce manuscrit de se concentrer sur l'oxyde d'aluminium comme représentant emblématique de la classe des oxydes métalliques. Les principaux oxydes issus de métaux et démontrant des propriétés diélectriques sont l'oxyde d'hafnium, d'aluminium, de titane, de zirconium, d'erbium, de silicium et d'yttrium. [2] Leurs propriétés électriques sont similaires exceptée la variation de leur constante diélectrique (donc de leur qualité diélectrique). L'étude de l'alumine dans ce manuscrit, souvent utilisée comme cas d'école par la communauté scientifique car peu chère, contrôlée et largement utilisée, est une première étape vers la généralisation des résultats pour la totalité de la sous-famille de matériaux. Un élargissement définitif nécessitera tout de même un travail de thèse supplémentaire sur le sujet et dépasse les prétentions de ce manuscrit. Dans la suite de cette étude, les diélectriques à base d'oxyde seront appelés matériaux diélectriques par commodité bien que ne représentant qu'une partie de cette grande famille. Les résultats présentés ne concernent néanmoins que cette catégorie spécifique de matériaux.

### I.B.2. Diélectriques et applications en électrochimie

Les matériaux diélectriques et plus spécifiquement les oxydes métalliques diélectriques sont connus et utilisés depuis longtemps en électrochimie. La perception par les électrochimistes des matériaux de la famille des diélectriques est néanmoins majoritairement limitée à leurs propriétés de polarisabilité et surtout de résistivité lorsque d'épaisseur supérieure à la centaine de nanomètres. Celles-ci sont utiles dans les dispositifs de stockage de types condensateurs électrolytiques où l'isolation électrique des électrodes est nécessaire pour permettre la ségrégation des porteurs de charges de l'électrolyte et ainsi le stockage de l'énergie. Il s'agit en fait de l'application historique des matériaux diélectriques en électrochimie, le premier condensateur électrolytique ayant été démontré en 1896 par Charles Polak et son « Elektrischer Flüssigkeitskondensator mit Aluminiumelektroden » (Condensateur liquide à électrodes d'aluminium). [3] L'impact de cette technologie a été immense puisque le marché des condensateurs électrolytiques aluminium représente toujours un chiffre d'affaires de 6 milliards de dollars en 2019 malgré les nombreuses alternatives démontrées depuis. Il n'est alors pas étonnant que le domaine de l'électrochimie ait été fortement influencé par cette invention spécifique. L'étude électrochimique des matériaux diélectriques s'est donc majoritairement cantonnée aux épaisseurs utiles

pour applications électrolytiques c'est-à-dire supérieures à la dizaine de nanomètres donc bloquant toute conduction tunnel. Le recours à des oxydes diélectriques épais est tout naturellement restreint dans les systèmes de stockage électrochimique où la puissance est critique tels les supercondensateurs (cf. théorie des supercondensateurs chapitre I, page 19 de ce manuscrit).

Au-delà de leurs propriétés électriques et électrostatiques, les matériaux diélectriques présentent des propriétés secondaires variées et séduisantes pour le stockage de l'énergie. La stabilité thermique, mécanique et chimique des diélectriques issus d'oxydation de métaux est souvent importante. Par exemple, la forme anastase du dioxyde de titane,  $\text{TiO}_2$ , est largement utilisée pour sa bonne stabilité chimique [4] et ses propriétés d'isolation thermique. [5], [6] L'alumine est le matériau céramique le plus utilisé car peu cher et présentant de superbes caractéristiques telles sa haute résistance mécanique et thermique (Module de Young de 370 GPa et stabilité jusqu'à 1750°C), [7], [8] grande résistance à l'usure et aux attaques chimiques (Dureté Vickers de 14,1 GPa et absorption d'eau quasi nulle sous forme amorphe) [9], et isolation électrique (résistivité de 100 GΩ.cm). [10]

Compte tenu des résultats démontrés en milieu liquide ionique, de la conduction électrique par effet tunnel aux dimensions nanométriques et des bonnes caractéristiques chimiques des diélectriques en milieu aqueux, notamment l'alumine, leur utilisation comme couche protectrice sur nanostructure de silicium laisse espérer un fonctionnement capacitif stable des électrodes de MSCs en électrolytes aqueux. Le propos de cette thèse est d'ouvrir une technologie mature à l'échelle du laboratoire vers des enjeux de plus grande échelle. La démonstration du fonctionnement en milieu aqueux est une première étape de cette démarche.

## I.C. Electrolytes aqueux et nanostructures de silicium

### I.C.1. Enjeux et sélection

Les liquides ioniques se sont imposés ces trente dernières années comme des électrolytes de premiers choix grâce notamment à leur stabilité électrochimique très importante (plus de 6V) et leur résilience à la température. [11] Les micro-dispositifs à nanostructure de silicium ont d'ailleurs largement prouvés leur fonctionnement capacitif dans ces milieux. [12], [13], [14] Cependant, les nouveaux enjeux de diminution de l'impact environnemental et de l'empreinte de l'activité humaine face aux changements climatiques importants qui s'annoncent ont remis au goût du jour les solutions historiques à base de dissolutions aqueuses d'ions. Les électrolytes aqueux sont en effet faciles d'usage, stables, peu chers, peu toxiques (relativement aux autres solutions organiques) et non inflammables. Pour les micro-dispositifs à nanostructures de silicium, l'enjeu de l'utilisation des solutions aqueuses d'ions est plus large que le simple fonctionnement capacitif dans de nouveaux milieux. De nombreux procédés de croissance, [15] polymérisations [16] ou dépositions directes de matériaux capacitifs [17] se font très simplement en milieu aqueux. Ces procédés sont commodes à mettre en place et les moyens techniques nécessaires sont moindres (manipulations en dehors de boîte à gants, produits non-toxiques et à faible coût). De telles problématiques sont critiques en milieu industriel où il est nécessaire de combiner sécurité et faibles dépenses.

La formulation d'un électrolyte aqueux est très simple et consiste en la dissolution du sel ionique choisi dans de l'eau désionisée. Dans le cadre, de l'étude des micro-supercondensateurs silicium couvert par de l'alumine, le choix du sel ionique est fait d'après la réactivité chimique de l'enveloppe protectrice. Les caractéristiques chimiques de l'alumine ainsi que son épaisseur nanométrique (nécessaire à la conduction par effet tunnel) orientent le choix du sel de l'électrolyte aqueux vers une solution ionique neutre. Parmi les sels ioniques solubles et actifs en milieu aqueux, les conductivités les plus importantes sont obtenues à partir des ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) ou hydroxyle ( $\text{HO}^-$ ) pour les anions et des

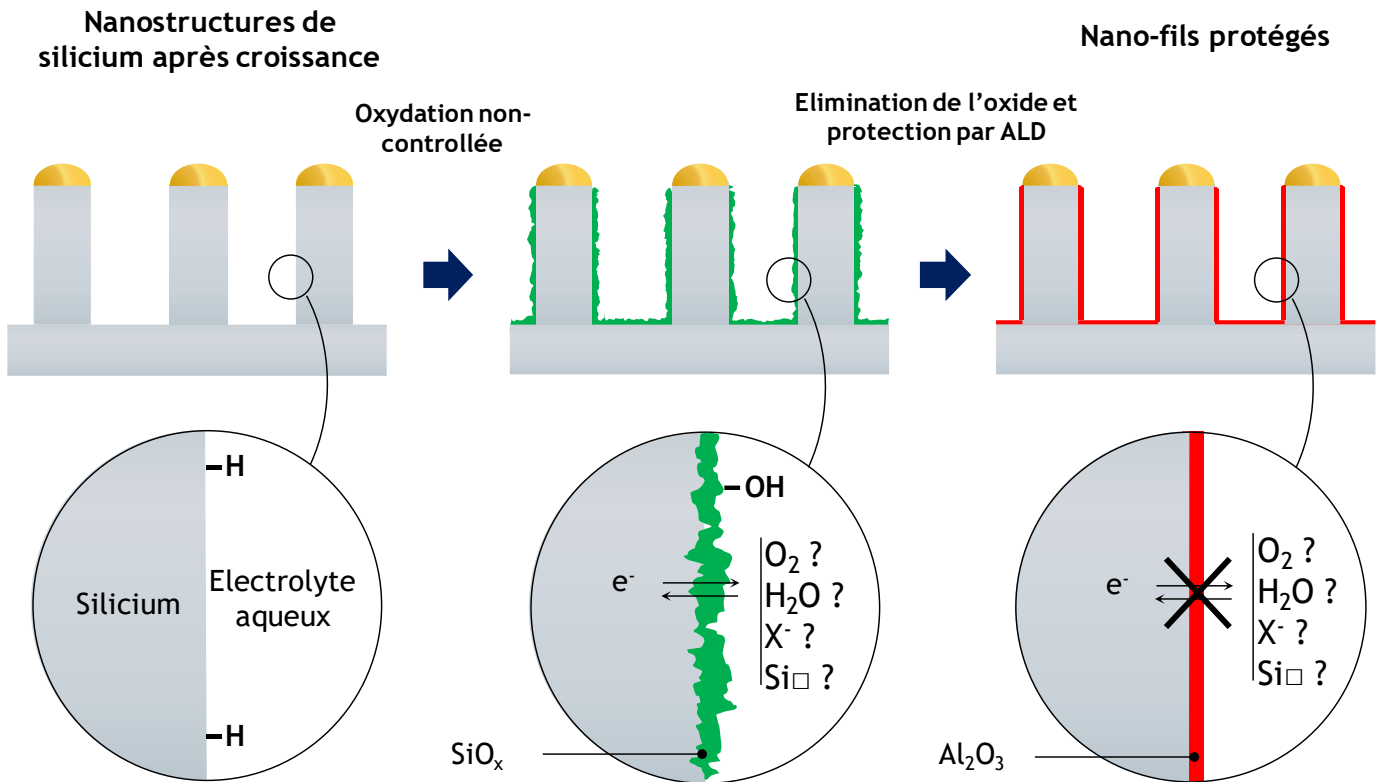
ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) potassium ( $\text{K}^+$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ) ou lithium ( $\text{Li}^+$ ) pour les cations. Après analyse de la littérature, le sel de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) est sélectionné car largement utilisé, [18], [19], [20], peu cher (seulement 40 euros le kilo pour une qualité électrochimique chez Sigma-Aldrich), bon conducteur ( $85 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  si concentré à 1 M) [21] et non toxique. [22] Le sulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) est un choix à priori tout aussi valable sachant que les propriétés de ces deux sels ioniques sont quasi identiques. Pour trancher équitablement il faut s'intéresser à la structure électronique des deux espèces cationiques. Le rayon de Pauling du cation potassium est plus important que celui du sodium, 133 et 95 pm respectivement. À taux d'adsorption équivalent, la densité d'énergie des dispositifs à sel de potassium est donc théoriquement plus faible que ceux à cations sodium. De plus, en milieu aqueux, le volume de la sphère d'hydratation du cation  $\text{K}^+$  est également supérieure à celle de  $\text{Na}^+$ . [23], [24] De façon plus significative, la réactivité chimique du cation  $\text{K}^+$  est supérieure à celle du cation  $\text{Na}^+$ , et est due à son potentiel d'ionisation plus faible. Des réactions parasites avec les impuretés du matériau actif sont donc davantage susceptibles de se produire et de dégrader les performances capacitives du dispositif global. Le sel de sulfate de sodium paraît l'option à privilégier. À noter que pour ces deux solutions aqueuses d'ions de pH neutres, des problèmes de corrosion au niveau des collecteurs de courant peuvent être causés par dissolution du dioxygène ambiant. [25] Un balayage à l'argon sera donc nécessaire avant toute manipulation.

### I.C.2. Protection par dépôt de couche atomique

En sortie de bâti de croissance CVD, le silicium s'oxyde en quelques dizaines de minutes au contact de l'air et de l'humidité ambiante, formant une couche d'oxyde natif de 1 à 2 nm d'épaisseur. [26] Cette couche d'oxyde recouvre relativement conformément la surface, mais est extrêmement dépendante des conditions expérimentales et ne permet en général qu'une passivation incomplète de la surface du silicium. Elle est de plus peu stable, inhomogène et comprend de nombreux défauts. Pour des nanostructures, il est très difficile de contrôler sa qualité même par des procédés de traitement par recuit thermique, et est difficilement reproductible du fait de sa faible épaisseur. De plus l'observation et la caractérisation de cette couche nanométrique reste difficile par des techniques tels que la microscopie en transmission ou l'ellipsométrie. Pour illustrer ce propos, la morphologie de la couche d'oxyde et ses effets sur une électrode native sont résumés en **Figure I.A.1**.

Pour des applications supercondensateurs, les précédents travaux menés au laboratoire ont permis d'observer que plusieurs cycles lents de voltampérométrie sont nécessaires à l'obtention d'électrodes stables en liquide ionique sous atmosphère inerte. L'hypothèse a été faite que la couche d'oxyde subit une stabilisation lente par voie électrochimique avant d'être utilisable. Le rôle exact de la couche d'oxyde dans ces phénomènes reste encore à clarifier, et l'étude précise de son influence sur l'électrochimie des nanofils et nanoarbres de silicium butte sur un manque de reproductibilité, une très grande réactivité de la surface et un manque de connaissances sur l'électrochimie du silicium en milieu organique et liquide ionique. Le faible contrôle de l'état de surface des électrodes pénalise les micro-supercondensateurs à nanostructure de silicium et rend leur étude électrochimique complexe. Face à ces difficultés, l'une des idées majeures développées au sein du laboratoire a été la suppression totale de la couche d'oxyde par traitement à l'acide fluorhydrique et son remplacement par une couche de diélectrique alumine par dépôt de couche mince.

L'interface d'oxyde natif peu stable et reproductible est ainsi substituée par une couche protectrice extrêmement stable et conforme d'alumine déposée par ALD, apportant un certain nombre de propriétés résumées sur la partie droite de la **Figure I.A.1**. Comme décrit plus haut, la modification de cette interface a permis la démonstration de stabilité sans précédent pour des MSCs à base de silicium.



**Figure I.A.1** Substitution de la couche native d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  des nanostructures de silicium par un diélectrique high-k. L'état de surface de l'électrode de micro-supercondensateur est contrôlé afin d'éviter toute réaction parasite avec l'électrolyte, néfaste pour les performances capacitives. Schéma repris et adapté du manuscrit de thèse du Dr. D. Gaboriau avec l'approbation de l'auteur. [27]

La procédure de dépôt d'alumine par couche atomique choisie dans cette thèse se base sur les méthodes mises en place précédemment au laboratoire et résumées au chapitre II. [14] Les précurseurs utilisés sont identiques (TMA et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Les paramètres de dépôt (temps de purge, pression des précurseurs, températures, temps d'injection) ont été finement optimisés par l'équipe de l'IRIG pour obtenir un dépôt conforme même sur des matériaux présentant des facteurs de forme importants.

Les micro-dispositifs à nanostructure de silicium ont été longtemps confinés seulement aux électrolytes liquides ioniques. [28] La question est alors de savoir si la protection chimique fournie par l'oxyde d'alumine peut remettre en balance cette faiblesse.

### I.C.3. Oxyde de silicium et alumine - comportement en milieu aqueux

Parmi les céramiques, l'oxyde d'aluminium est l'un des matériaux démontrant les meilleures propriétés relativement à son coût. [29] La stabilité chimique de l'alumine par ALD est encore supérieure à celle du matériau massif cristallin car amorphe, exempt de défaut et déposée couche par couche. [30] La pénétration des solvants potentiellement destructifs est ainsi diminuée (phénomènes d'hydratation en milieu aqueux). Dans la pratique, la résistance à des attaques acides ou basiques dépend énormément des précurseurs de dépôt choisis et de la température de croissance. Une étude au cas par cas est alors nécessaire pour chacun des paramètres employés. Il est néanmoins possible de recristalliser partiellement l'alumine amorphe pour obtenir l'un des matériaux usuels les plus résistants chimiquement. Des traitements par recuit à des températures variant de 400 à 900 °C sont courants pour améliorer la stabilité de films dans des milieux corrosifs ou acides forts tels que l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à 1 molaire utilisé en gravure en microélectronique. [31] Il a même été démontré qu'après une

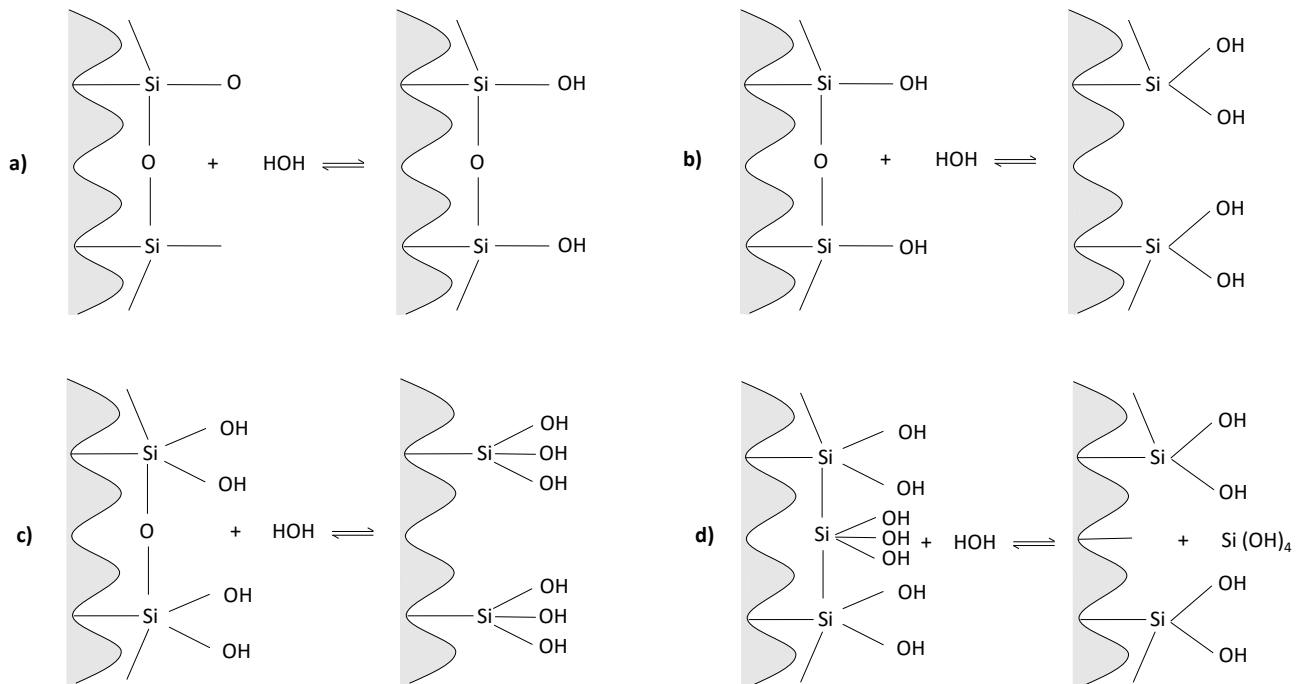
étape de recristallisation à 1000°C, une couche mince de 100 nm d'alumine par ALD est stable dans l'acide fluorhydrique à 50 % en masse pendant 1 heure avec modifications surfaciques mineures. [32]

En milieu neutre, telles l'eau ou l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilisé dans ce travail, la stabilité chimique de l'alumine par ALD même non-recuite est tout aussi importante. Le comportement en milieu aqueux de cet oxyde est largement étudié dans la littérature car important pour la protection des plomberies utilisées dans des applications de traitement de l'eau. [33]. Après une immersion de 60 jours dans de l'eau ultrapure (résistivité supérieure à 18 MΩ.cm) à température ambiante, une couche mince de 50 nm d'alumine thermique reste totalement stable. [34] Elle subit néanmoins une restructuration après 20 jours et voit sa rugosité s'accroître par réactions d'hydratations avec augmentation notable de l'épaisseur. [35] Ce procédé d'hydratation lente (adjonction de molécule d'eau sur un composé inorganique) finit par provoquer la cristallisation de l'alumine amorphe en bayerite et gibbsite, deux minéraux de composition Al(OH)<sub>3</sub> polymorphes de l'hydroxyde d'aluminium avec augmentation subséquente du volume molaire en aluminium. [36], [37] Les propriétés de stabilité chimique en milieu aqueux sont néanmoins conservées bien que diminuées. L'ajout d'un sel ionique neutre comme KCl 1 M permet de supprimer les phénomènes d'hydratation par stabilisation des sites réactifs aluminiums. La dissolution de couche mince d'alumine par ALD dans de l'eau ultrapure est tout de même possible si chauffée à partir de 90°C. [35] À cette température, les ions hydroniums de la solution d'eau vont finir par corroder le film inorganique après une exposition prolongée (supérieure à 30 min).

Au contraire de l'oxyde d'aluminium, le dioxyde de silicium est largement modifié en milieu aqueux même en potentiel hydrogène neutre. La **Figure I.C.2** présente les principaux mécanismes de dégradation sous l'action des molécules d'eau d'une surface de silicium préalablement oxydée à l'atmosphère. Les groupements SiO<sub>2</sub> de surface vont être hydrolysés par chemisorption des molécules d'eau **Figure I.A.2 a**). L'équation réactionnelle est la suivante :



Lorsque la silice est exposée longuement à l'eau, elle s'hydrolyse en profondeur pour former des groupements silanols (de formule Si(OH)<sub>2</sub>) **Figure I.C.2 b**). La formation de groupements silanols supplémentaires est possible particulièrement si la concentration en métaux alcalins du substrat est faible, ce qui est naturellement le cas des nanostructures de silicium crues par CVD dans cette thèse **Figure I.A.2 c**). Les alcalins métalliques comme le fluor vont en effet se complexer avec les molécules d'eau responsables de l'attaque. Une hydrolyse plus importante peut finalement conduire à la dissolution des espèces de surfaces pour former des composés d'acide silique (de formules [SiO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub>]<sub>n</sub>). De nouvelles surfaces de silicium sont alors exposées à la solution aqueuse augmentant encore les phénomènes d'hydrolyse destructif **Figure I.A.2 d**). Comme le processus est catalysé par l'adsorption des ions hydroxyde (HO<sup>-</sup>) sur les groupements silanol, le pH joue un rôle important dans la dissolution des espèces de surfaces dans le solvant et doit donc être supérieur à 11 pour permettre ces réactions. Hydrolyse de surface et dissolution vont continuer jusqu'à ce qu'un équilibre solide-solution soit atteint.)



**Figure I.C.2** Mécanisme d'hydrolyse de la surface de silice immergée dans l'eau. **a)** Première hydrolyse de la silice « native ». **b)** Longue exposition à l'eau et hydrolyse profonde du dioxyde de silicium en groupements silanol ( $\text{SiOH}_2$ ) **c)** Formation de groupements silanols supplémentaires **d)** Une hydrolyse plus importante provoque la dissolution des espèces de surface pour former des composés d'acide silicique (de formules  $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ . Exposition de nouvelles surfaces de silicium pure à l'environnement oxydant. Le schéma est adapté de [38].

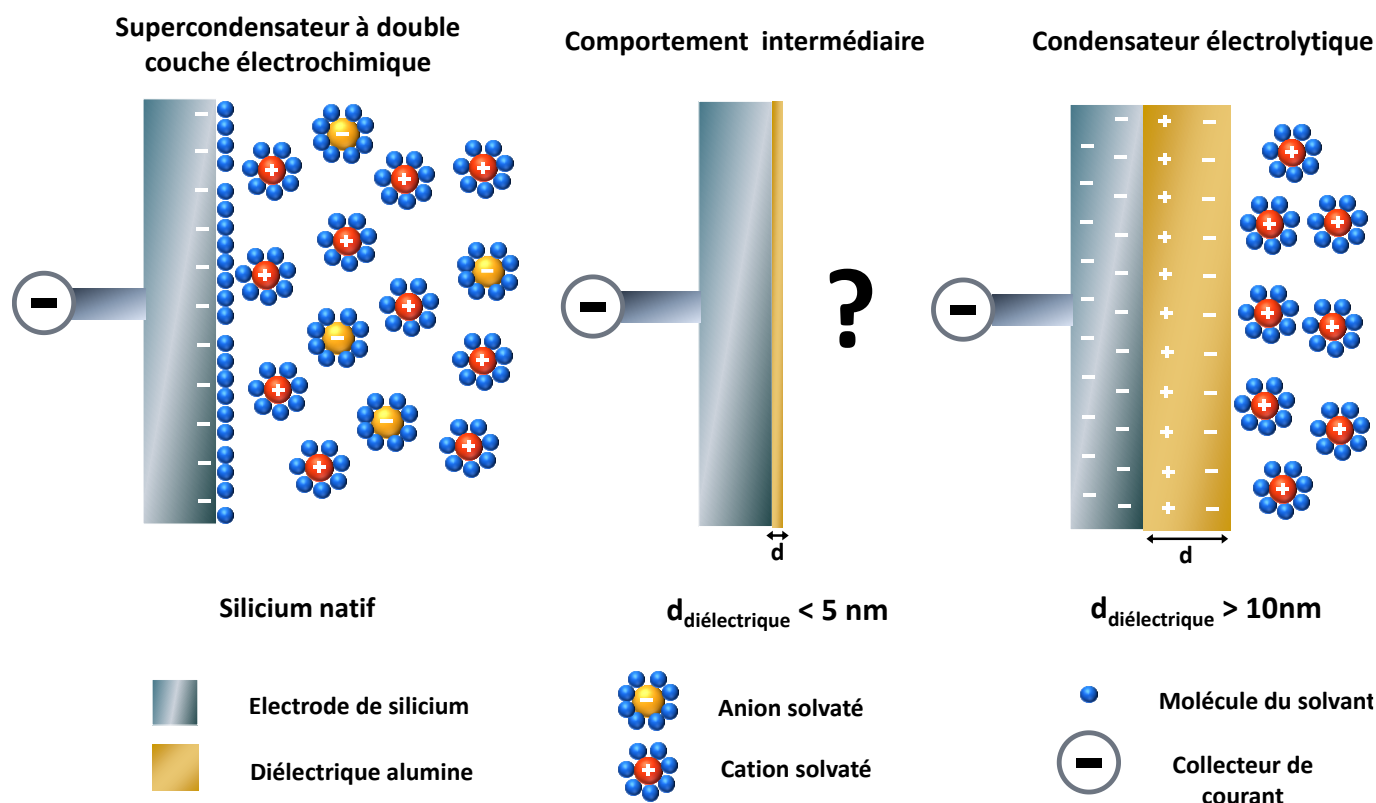
La stabilité d'une couche mince de silice dans une solution aqueuse neutre est donc limitée par chimisorption des molécules d'eau sur celle-ci. La cristallinité intervient également puisqu'une silice amorphe, proche de l'oxyde de silicium formé par oxydation native, est beaucoup plus soluble en milieu aqueux. Les composés d'acide silicique formés par cette dissolution prennent des formes variées : acide monosilicique (communément appelé silice dissoute), acide polysilicique (forme polymérique constituée de particules de silice de 50 Å de diamètre hautement solvatées) et silice colloïdale (forme hautement polymérisée composée de particules de silice de diamètre supérieur à 50 Å).

En définitive, le choix de l'alumine par ALD thermique amorphe même non recuit semble un bon compromis entre stabilité chimique et coût afin de protéger des structures inorganiques chimiquement instables. Dans le cadre de manuscrit, différentes épaisseurs de matériaux diélectriques seront étudiées : de 1, 3 et 5 nm correspondant respectivement à 11, 33 et 55 cycles d'injection de précurseurs et purge selon les recettes présentées au chapitre II. Le formalisme défini au chapitre II pour le cas de nanofils uniques est conservé pour la désignation des matériaux d'électrodes étudiés ici. De plus, dans la suite de ce manuscrit, la dénomination « silicium natif » désignera le silicium oxydé à l'air libre en dehors du bâti de croissance alors que « silicium nu » sera utilisé pour du silicium pur avant tout oxydation.



### I.C.4. Le cas des microsupercondensateurs à électrodes de silicium

Les mesures électriques effectuées au chapitre II ont mis en évidence une conduction par effet tunnel à travers une couche d'alumine fine pourtant sensée être un diélectrique isolant. Bien que ce résultat ne soit pas surprenant pour un microélectronicien, qu'en est-il de son impact dans le domaine du stockage de l'énergie ? Le schéma en **Figure I.A.3** propose une première approche des conséquences de la fonctionnalisation par couche atomique. Une réflexion théorique est proposée avant de se lancer dans des caractérisations électrochimiques poussées. Les différentes itérations d'électrodes de dispositifs de stockage sont discutées tout au long de cette réflexion.



**Figure I.C.3** Comportement électrochimique d'une électrode de silicium en électrolyte aqueux recouverte ou non de diélectrique. Le comportement potentiel d'une couche d'alumine nanométrique d'épaisseur inférieure à 5 nm laisse espérer une conduction électronique à travers celle-ci d'après les résultats des mesures électriques du chapitre 2.

Le fonctionnement d'une anode de supercondensateur donnée en partie gauche **Figure I.C.3** a été décrit en détail dans l'état de l'art au chapitre I avec la mise en place d'une double couche électrochimique par interactions électrostatiques compensatrices. La modélisation électrique de cette interface, modélisation simple mais pourtant précise, est basée sur celle d'une électrode de condensateur diélectrique (cf. **Figure I.C.8** du chapitre I). Bien-sûr, les nanostructures de silicium non protégées ont démontré ce comportement caractéristique en milieu liquide ionique depuis quelques années déjà. [39]

À l'opposé, le fonctionnement d'une anode de condensateur électrolytique est donné en partie droite de la **Figure I.C.3**. Sous l'application d'une différence de potentiel aux bornes du composant global, la couche de diélectrique se polarise localement et quasi-instantanément provoquant une accumulation de charges négatives à la surface de l'anode et le stockage de cations par celle-ci. Le

stockage d'ions de charge opposée est possible grâce à la propriété de polarisabilité du diélectrique qui se polarise en opposition à l'électrode, propageant ainsi son influence électrostatique. Le phénomène est inversé à la cathode ce qui crée une ségrégation des charges de l'électrolyte.

La différence principale entre une électrode de supercondensateur et de condensateur électrolytique est leur potentiel de fonctionnement variant de quelques Volts pour le premier jusqu'à des centaines de Volts pour le deuxième. Elle constitue la clé qui permet de dissocier ces technologies pourtant si proches. L'isolation électrique offerte par la couche de diélectrique permet des régimes de fonctionnement pouvant atteindre le millier de volts dans des condensateurs électrolytiques aluminium. [40] L'épaisseur et la qualité de celle-ci imposent le potentiel de travail maximum. Les phénomènes de stabilisation électrique à l'intérieur de l'électrolyte observés dans un supercondensateur et décrit par le modèle de Stern et Grahame n'ont pas lieu ici car la pression électrostatique exercée sur les ions de l'électrolyte est extrême. La capacité spécifique de ces dispositifs est donc plus faible que celles de supercondensateurs mais leur puissance est bien supérieure. Les deux modes de stockages de l'énergie sont complémentaires.

Le cas de l'adjonction d'une couche nanométrique de diélectrique tel l'oxyde d'aluminium sur une électrode de supercondensateur est alors intéressant. La question de la part du principe de fonctionnement de chacune des technologies dans le comportement électrochimique globale est légitime. Le fonctionnement de l'électrode de supercondensateur recouverte d'alumine diélectrique sera nommé « fonctionnement intermédiaire » par commodité de langage, il est illustré en partie centrale de la **Figure I.C.3**.

L'application visée pour un tel matériau reste tout naturellement les micro-supercondensateurs en tant que sujet principal de ce travail de thèse. Le potentiel imposé à l'électrode est principalement limité par la stabilité de l'électrolyte. Dans ces conditions la ségrégation complète des porteurs de charges ioniques n'a pas lieu et la double couche électrochimique devrait a priori se former (sous réserve du comportement capacitif de l'alumine diélectrique). Il reste alors à déterminer si les propriétés de polarisabilité et d'isolation électrique du matériau diélectrique impactent le fonctionnement capacitif en électrolyte ou si tout comme dans l'étude électrique du chapitre 2 le diélectrique se révèle conducteur par effet tunnel. En effet si la couche de diélectrique est résistive et non capacitive, elle est largement délétère pour la capacité spécifique totale de l'électrode. La force électromotrice subie par les espèces ioniques de l'électrolyte lors de l'imposition du potentiel aux bornes du dispositif sera donc plus faible car écrantée par l'épaisseur d'oxyde d'aluminium résistive. Ainsi la largeur de la double couche de Helmoltz et l'adsorption d'ions diminueront et avec elles la capacité de l'électrode. Au contraire si la couche d'alumine diélectrique se révèle conductrice et capacitive, l'impact sur la capacité totale sera assez faible du fait de son épaisseur nanométrique.

Une dernière interrogation demeure sur l'intérêt protecteur même d'une telle fonctionnalisation. Le but de l'adjonction de cette couche de diélectrique reste l'ouverture des nanostructures de silicium vers les applications en milieux aqueux. La stabilité et les performances électrochimiques devront donc être au rendez-vous.

## II. Etude des MSCs Al@Si NTs en électrolyte aqueux

### II.A. Vers l'ouverture au milieu aqueux

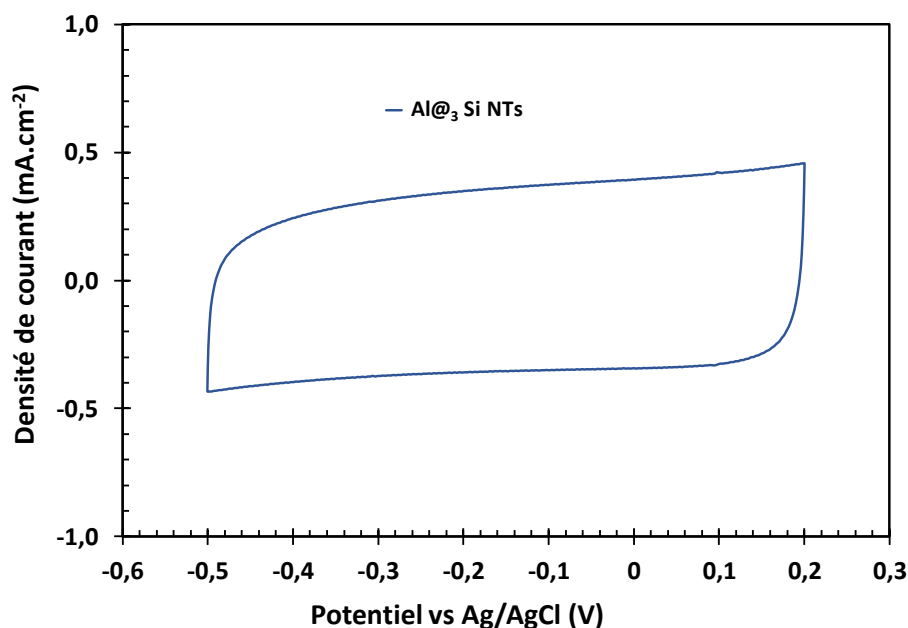
L'impact de la fonctionnalisation par une couche diélectrique sur des électrodes de MSCs à base de nanostructure de silicium est quantifié par une étude électrochimique en milieu aqueux. L'influence de l'épaisseur de celle-ci sera mesurée par l'étude de nanostructures natives et recouvertes d'épaisseurs d'alumine de 1, 3 et 5 nm. Dans la suite de cette étude électrochimique, les performances en fonctionnement des dispositifs MSCs seront caractérisées en dispositifs deux électrodes tandis que les matériaux d'électrode seront testés en cellule électrochimique standard à trois électrodes.

#### II.A.1. Etude préliminaire

Les nanoarbres de silicium dits « optimisés » par le travail du Dr. D. Gaboriau sont choisis comme substrat pour la fonctionnalisation par diélectrique d'oxyde métallique. Ils seront désignés par l'abréviation « NTs » pour plus de simplicité (de l'anglais « nanotrees » pour nanoarbres) Les longueurs des branches, des troncs et la densité des arbres ont été optimisées afin d'obtenir de meilleures performances électrochimiques (cf. Chapitre III thèse de D. Gaboriau). [27] Il s'agit de fournir ici une étude dont les conclusions peuvent facilement et directement être comparées aux précédents résultats obtenus en électrolyte liquide ionique. La complexité et le facteur de forme des structures nanoarbres sont les plus importants parmi les nanostructures inorganiques étudiées. Les résultats obtenus sur celle-ci pourront être logiquement généralisés à toutes autres structures à base de silicium hautement dopés développées dans cet institut. Sur cette base, les chapitres suivants de ce manuscrit pourront alors mettre en jeu des nanostructures de silicium différentes de nanoarbres dit « optimisés » dans le but de simplifier les études.

Le choix de l'électrolyte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  s'est fait précédemment selon des considérations de réactivité et de stabilité chimique en présence d'alumine amorphe par ALD. La conductivité de cette solution ionique est maximum pour des concentrations de 2 moles par litre. [41] Cependant les limitations d'isolation thermique des cellules électrochimiques disponibles au laboratoire et la cristallisation importante des solutions à fortes concentrations limitent leur utilisation. Dans le cas du sulfate de sodium, il n'est pas possible de dépasser une concentration de 0,7 M sans cristallisation avec les moyens techniques mis à disposition. De plus, les premiers tests fructueux de cyclage galvanostatique intensifs ont été réalisés à des concentrations en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 0,2 M. De telles expérimentations ayant une durée minimale de 3 mois, il a été décidé de conserver cette concentration pour tous les tests électrochimiques relatifs à l'impact de la couche de diélectrique pour supercondensateur. Cette valeur sera toutefois augmentée dans les études consécutives mettant en jeu des matériaux différents.

Les premiers tests électrochimiques sont des voltampérométries cycliques en demi-cellules. Il s'agit de rendre compte du caractère résistif ou non de la nanostructure recouverte de 3 nm de diélectrique, les résultats sont présentés en **Figure II.A.4**. Le voltampérogramme montre une réponse surprenante pour un matériau fonctionnalisé par un diélectrique. L'allure générale est caractéristique d'un supercondensateur à double couche électrochimique avec un signal rectangulaire et symétrique. Le comportement électrochimique mesuré est proche de celui d'un condensateur idéal. Les densités de courants sont du même ordre que les densités mesurées en milieu liquide ionique. [27] Le matériau d'électrode est donc bien capacitif et conducteur comme espéré.



**Figure II.A.4** Réponse en voltampérométrie cyclique en milieu aqueux d'une électrode de nanoarbres de silicium protégés par une couche d'alumine de 3 nm d'épaisseur à une vitesse de balayage de 200 mVs<sup>-1</sup>. Mise en évidence du comportement de type supercondensateur à double couche électrochimique pour une nanostructure de silicium en montage trois électrodes

## II.A.2. Impact électrochimique de l'ajout d'une couche d'alumine

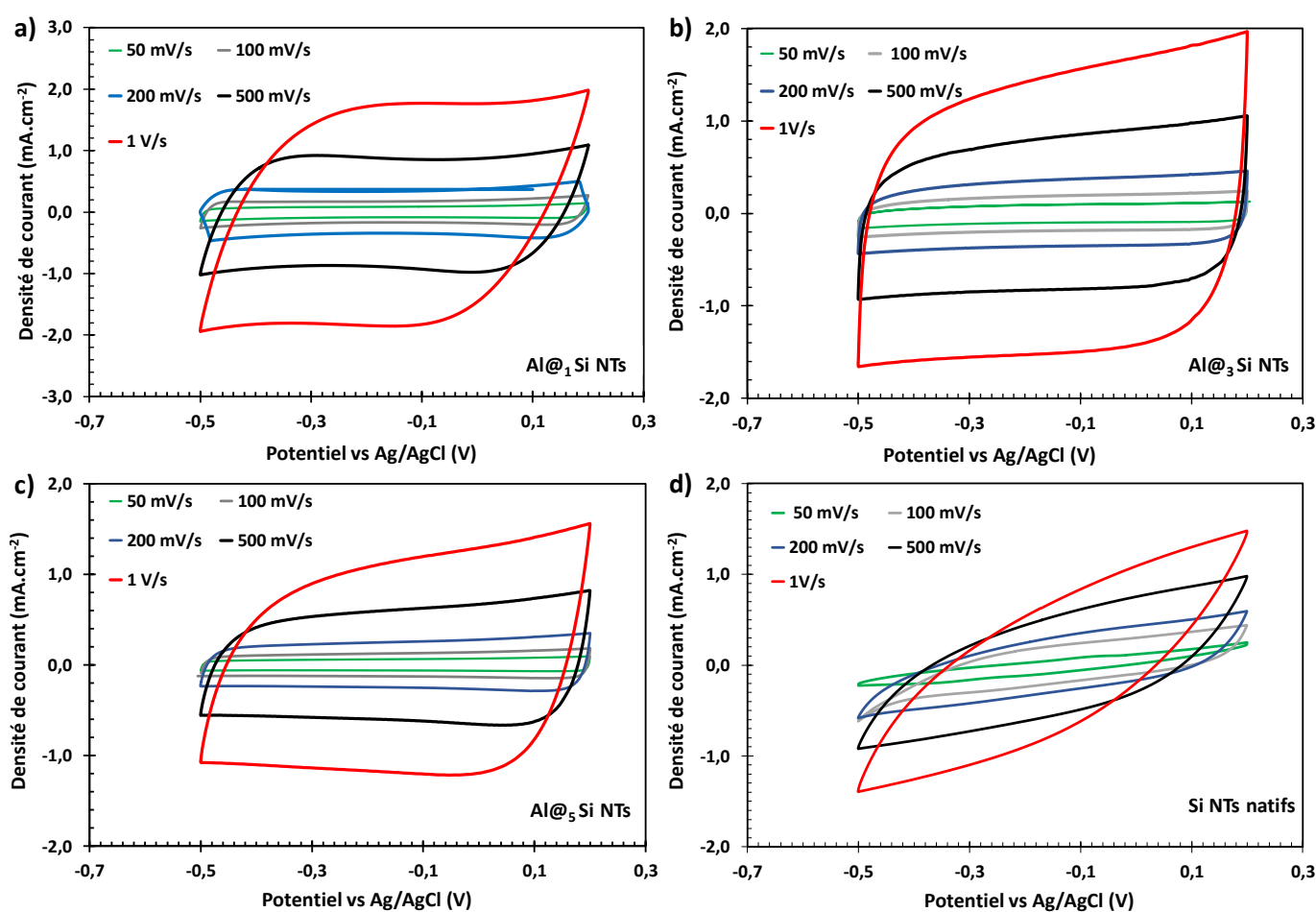
Une étude électrochimique approfondie est menée en milieu aqueux afin de vérifier l'hypothèse soulevée par l'analyse électrique d'un nanofil unique en chapitre II de ce manuscrit et consolidée par les caractérisations électrochimiques préliminaires. En avant-propos, il convient de rappeler que l'étude des nanostructures de silicium en électrolyte et en dispositif complet augmente sensiblement la complexité du système de travail par ajout d'interfaces matériau actif/électrolyte. Les résultats obtenus précédemment pour l'étude d'un système à nanofil unique pourront ne pas être complètement ou linéairement applicables au système micro-supercondensateur complet. L'étude s'efforcera néanmoins d'illustrer l'impact et les enjeux de l'ajout d'une couche de diélectrique alumine sur le fonctionnement de la technologie déjà mature des micro-supercondensateurs à nanostructures de silicium.

Les résultats de l'analyse électrochimique précédente en **Figure II.A.4** ont montré un comportement purement capacitif surprenant pour une électrode de nanoarbres optimisés couverts d'une couche d'alumine par ALD de 3 nm d'épaisseur. Les travaux préliminaires se sont basés sur les résultats du doctorant antérieur sur le sujet, à savoir la démonstration de la stabilité considérable des nanostructures de silicium couvertes par une couche d'alumine par ALD. En composant avec la perte de capacité due à l'ajout d'un matériau diélectrique l'épaisseur de ladite couche a été optimisée à 3 nm. Le glissement vers les électrolytes aqueux opéré dans ce manuscrit remet en balance le compromis démontré en milieu liquide ionique. L'impact de la variation de l'épaisseur de la couche de diélectrique sera naturellement examiné dans ces nouvelles conditions.

La **Figure II.A.5** reporte l'analyse en voltampérométrie cyclique à balayage d'électrodes de nanoarbres de silicium optimisés couverts d'une couche d'alumine à épaisseur variable : 1, 3 et 5 nm respectivement. L'étude est faite en demi-cellule avec variation de la vitesse de balayage afin de caractériser pleinement les matériaux d'électrode mis en jeu. La fenêtre de stabilité électrochimique définie plus tôt pour une épaisseur de 3 nm d'alumine (de -0,5 à 0,2 V vs Ag/AgCl dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,2 M) est conservée et permettra la comparaison effective de l'influence de l'épaisseur d'alumine sur le

signal mesuré. En **Figure II.A.5 b)**, le caractère dit de double couche électrochimique de la nanostructure de silicium couverte de 3 nm d'alumine est confirmé aux multiples vitesses de balayages choisies. La résistivité démontrée par les signaux cycliques est réduite même à fortes vitesses. La conduction par effet tunnel décrite dans le chapitre précédent semble donc effective à travers la couche d'alumine en électrolyte aqueux.

Le comportement électrochimique global du matériau, bien que moins capacitif est similaire à celui démontré par les matériaux carbonés majoritaires dans le domaine. [42] La couche d'alumine protège les nanostructures de silicium du milieu oxydant et permet à celle-ci de se comporter comme un matériau capacitif en électrolyte aqueux. Il s'agit au demeurant d'une première pour une électrode de micro-supercondensateur avec le silicium comme composé actif principal. [43]



**Figure II.A.5** Comparaison de la réponse en voltampérométrie cyclique à balayage de l'électrodes de nanoarbres de silicium recouverts de différentes épaisseurs d'alumine avec évolution de la vitesse de balayage. Etude d'épaisseurs de 1, 3, à 5 nm d'alumine et de nanoarbres natifs en **Figures II.A.5 a), b) c) et d)** respectivement. Caractérisation électrochimique en montage 3 électrodes sur une fenêtre de stabilité de -0,5 à 0,2 V vs Ag/AgCl dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,2 M dégazé.

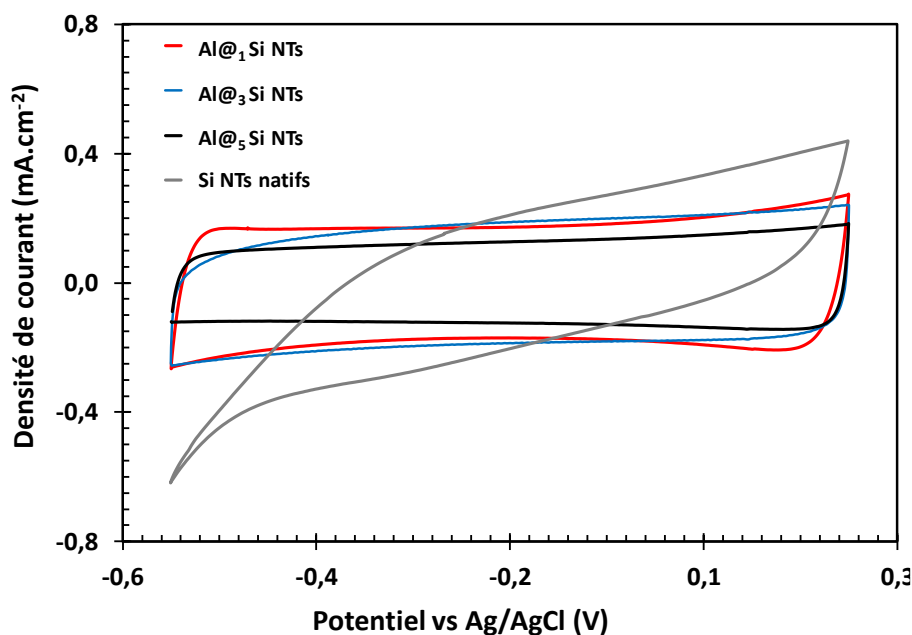
Le comportement d'une électrode de nanostructures protégées par une épaisseur de 5 nm d'alumine est similaire à son homologue recouvert de 3 nm, **Figure II.A.5 c)**. Contrairement à l'étude électrique présentée en chapitre 2, la frontière entre les deux épaisseurs est restreinte. La forme globale des signaux enregistrés se rapproche également de ceux d'un supercondensateur purement capacitif avec toutefois un début d'oxydation à la borne supérieure de l'étude de voltampérométrie. Cet artefact

particulièrement notable à haute vitesse de balayage est caractéristique de la présence d'un reste de dioxygène dissout malgré le dégazage de l'électrolyte. Un électrolyte aqueux totalement exempt de contamination dioxygène permettrait de le supprimer avec par exemple un investissement dans des boîtes à gants plastiques mobiles, bien que jetables. Au niveau des performances électrochimiques de l'électrode avec 5 nm d'alumine, les valeurs de densité de courant diminuent légèrement par rapport à sa semblable à 3 nm. Ce pourrait être le signe d'un impact résistif négatif de la couche d'alumine lorsque son épaisseur dépasse 5 nm. Cette hypothèse demande toutefois confirmation par analyse en spectroscopie d'impédance électrochimique.

À l'inverse, une électrode de nanoarbres natifs, présentée en **Figure II.A.5 d**), démontre un signal électrochimique résistif quelle que soit la vitesse de balayage. Ce comportement est typique du silicium en milieu aqueux. Le matériau d'électrode est de plus instable sur la fenêtre électrochimique précédemment établie avec des phénomènes d'oxydation et de réduction destructifs à ces potentiels extrêmes. Les intensités des densités de courant mesurées aux vitesses de balayage rapides sont logiquement les plus importantes des quatre matériaux étudiés car générées par réactions d'oxydo-réduction. Une étude par cyclage galvanostatique de longue durée viendra renseigner sur la résilience de l'électrode de nanoarbres natifs au fonctionnement en micro-dispositif complet. De son côté, l'électrode recouverte d'une alumine de 1 nm d'épaisseur présentée en **Figure II.A.5 a**), partage un comportement électrochimique similaire avec celui des nanostructures inorganiques natives : oxydation et réduction aux bornes de la fenêtre d'étude engendrant des densités de courants élevées ainsi qu'une résistivité globale plus importante. L'épaisseur de diélectrique ne semble donc pas être suffisante pour protéger la nanostructure du caractère oxydant de l'électrolyte.

En définitive, l'accroissement de l'épaisseur de matériau diélectrique alumine jusqu'à 3 ou 5 nm autorise un fonctionnement électrochimique plus stable en milieu aqueux. On parlera de « protection des nanostructures inorganiques » ou de « nanostructures protégées » dans la suite de ce manuscrit. La détermination définitive d'une épaisseur optimale de diélectrique protecteur demande toutefois une étude en dispositif micro-supercondensateur complet

La représentation précédente ne permet pas de comparer facilement l'allure des signaux voltampérométrique de chaque électrode entre eux à une vitesse de balayage donnée. Ainsi en **Figure II.A.6** sont regroupées les réponses obtenues à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pour chaque électrode. Les nanostructures natives se réduisent clairement aux faibles potentiels de la fenêtre d'étude choisie. L'allure globale du cycle présenté ici est résistif et relativement peu capacitif. Au contraire, les nanostructures protégées démontrent un comportement de double couche électrochimique quelle que soit l'épaisseur d'alumine utilisée. Bien que moins capacitif que ses homologues protégés, la nanostructure recouverte de 5 nm de diélectrique est la plus stable. Une étude plus approfondie avec analyse galvanostatique notamment viendra déterminer le bon compromis entre épaisseur et performances électrochimiques (stabilité, résistivité et capacité).



**Figure II.A.6** Réponse en voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage constante de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  des différentes nanostructures étudiées dans ce chapitre. Caractérisation électrochimique en montage 3 électrodes sur une fenêtre de stabilité de  $-0,5$  et  $0,2 \text{ V}$  vs Ag/AgCl.

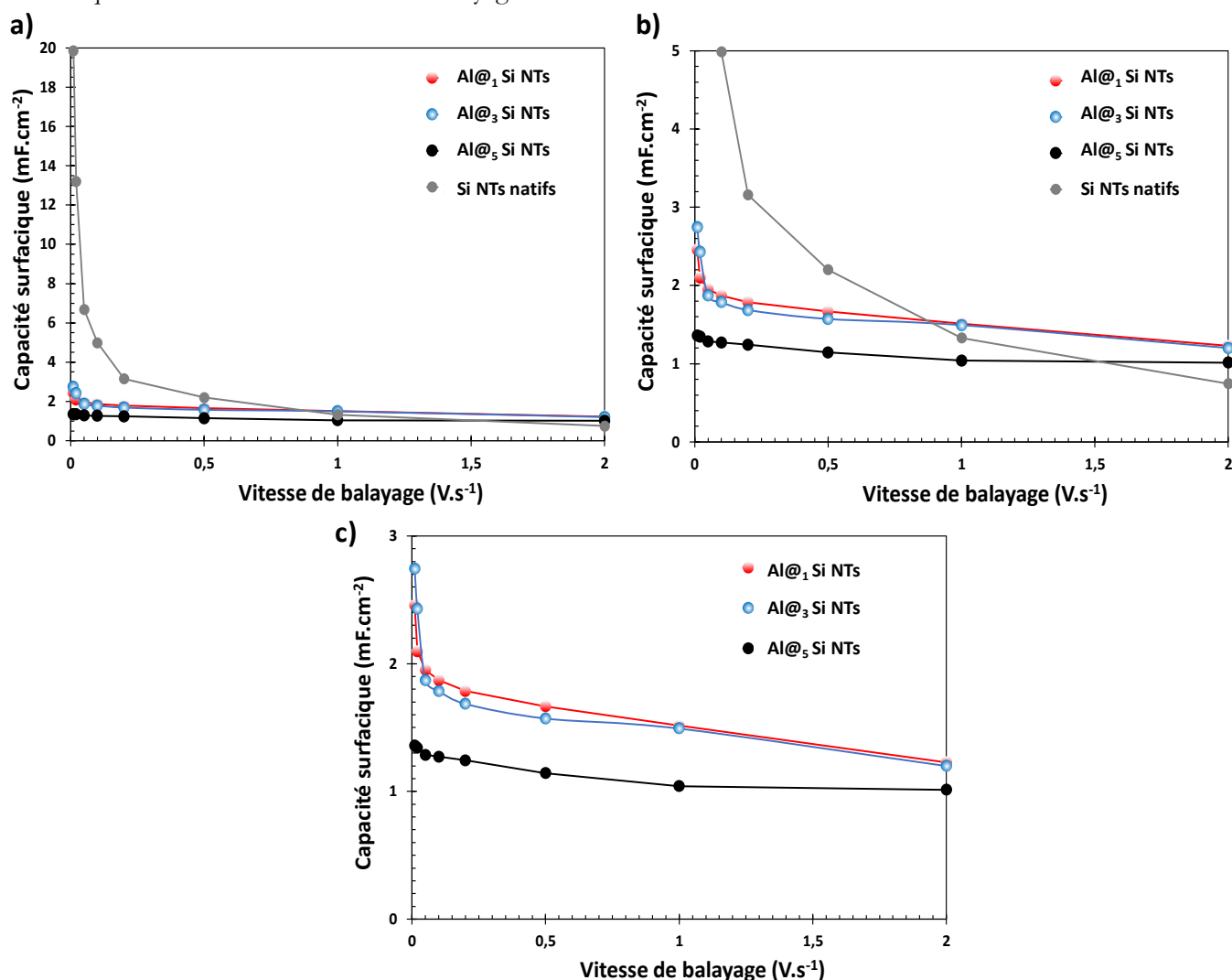
À partir des signaux voltampérométriques mesurés précédemment et décrits en **Figure II.A.5** les capacités surfaciques des électrodes étudiées dans ce chapitre sont reportées en **Figure II.A.7**. La représentation inclut initialement en **Figure II.A.7 a)** les mesures effectuées à toutes les vitesses de balayage et pour chacune des épaisseurs de matériaux. Comme supposé plus haut, la capacité des nanoarbres de silicium natifs est largement supérieure à celle des autres matériaux d'électrodes à faibles vitesses de balayage à cause des réactions d'oxydoréductions qui ont lieu aux bornes de la fenêtre d'étude. Aussi dans un souci de clarté et afin de mieux comparer l'incidence de l'augmentation de l'épaisseur de l'alumine par ALD un accent est mis sur les capacités surfaciques de moins de  $5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  en **Figure II.A.7 b)** puis seulement sur les nanostructures recouvertes d'alumine en **Figure II.A.7 c)**.

Les capacités surfaciques des nano-arbres protégés par 5 nm d'alumine seulement sont globalement plus faibles. L'épaisseur, et donc ici la résistivité, de la couche d'alumine semblent trop importante pour ne pas impacter le comportement électrochimique de l'électrode finale. Comme démontré en milieu liquide ionique, une épaisseur de plus de 3 nm d'alumine détériore les performances à fenêtre électrochimique égale. La stabilité électrochimique de structures protégées par 3 ou 5 nm de

diélectrique étant la même, le recours à une épaisseur supérieure est inutile en première approximation. Il ne faut toutefois pas laisser de côté les résultats de la couche 5 nm sachant que le fonctionnement en micro-dispositif symétrique complet peut s'affranchir des observations faites sur électrode unique.

Les nanostructures protégées par 1 et 3 nm montrent des performances capacitatives similaires avec des maxima à 2,52 et 2,77  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  respectivement. De telles valeurs restent relativement stables avec l'augmentation de la vitesse de balayage et se maintiennent à  $1,3 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les deux nanostructures. Les performances capacitatives d'électrodes couvertes de 1 et 3 nm d'alumine sont similaires en montage 3 électrodes, ce constat pourra varier en dispositif complet et en cyclage longue durée par asymétrie électrochimique. Les nanoarbres natifs sont au contraire clairement instables, leurs capacités surfaciques chutent de  $19,89 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $0,8 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

En accord avec les observations qualitatives effectuées directement sur l'allure des cycles de voltampérométrie, l'apport de la couche d'alumine nanométrique est manifeste. Les électrodes de silicium nanostructuré sont capables de performances capacitatives stables et importantes en milieu aqueux même à haute vitesse de balayage.



**Figure II.A.7** a) Performances capacitatives de nanoarbres de silicium protégés par une couche d'alumine d'épaisseur variable (1, 3 et 5 nm respectivement). Valeurs rapportées à la surface de l'électrode de micro-supercapaciteur et dérivées des mesures de voltampérométrie cyclique effectuées en demi-cellule en **Figure II.A.5** (fenêtre de stabilité de -0,5 à 0,2 V vs Ag/AgCl dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,2 M). b) Mise en évidence de la chute exponentielle de la capacité surfacique des nanoarbres natifs par suppression des vitesses de balayage inférieures

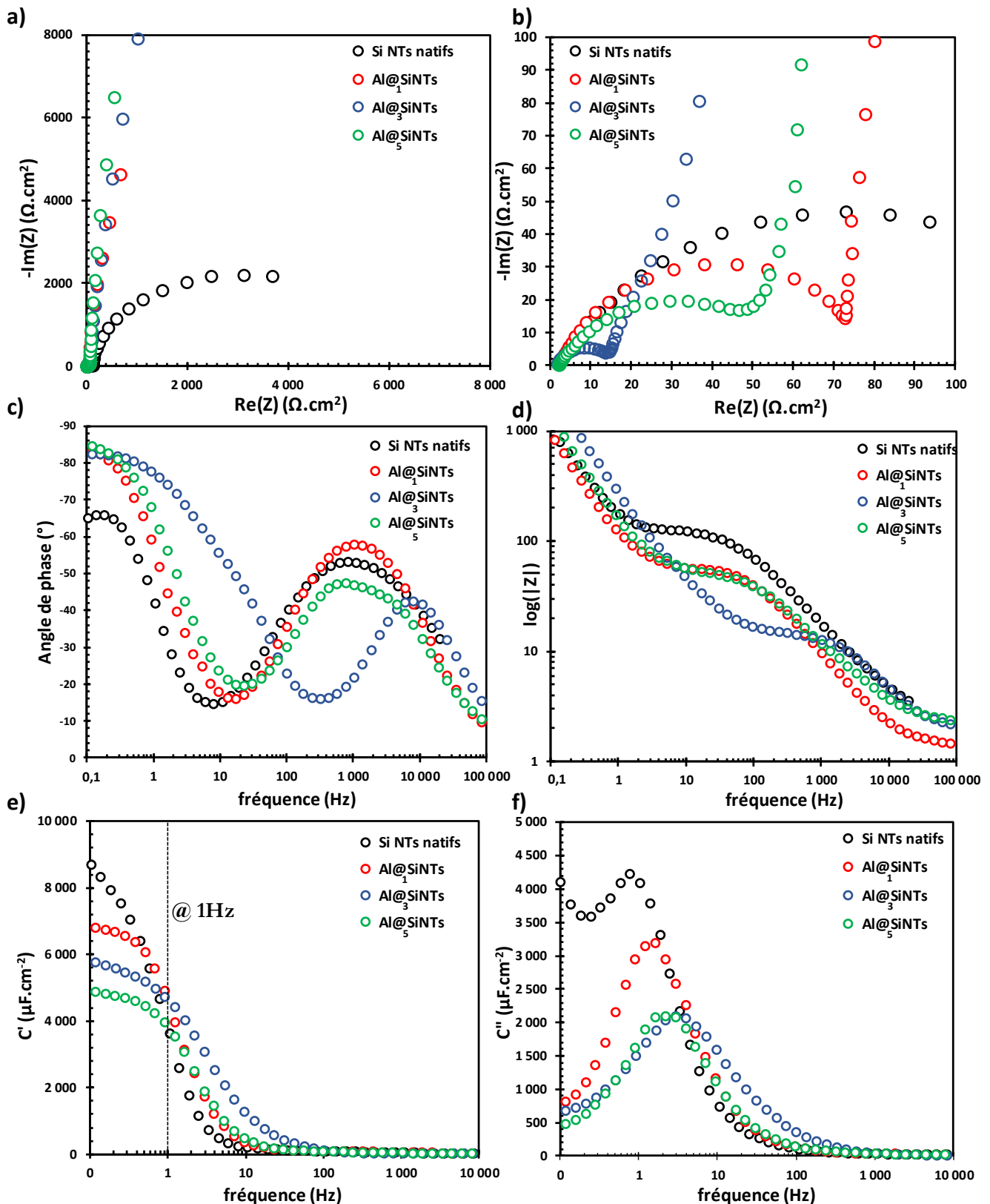


à 100 mV.s<sup>-1</sup>. c) Comparaison exclusive de l'impact de l'épaisseur d'alumine sur l'évolution de la capacité surfacique.

### II.A.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

L'analyse électrochimique par voltampérométrie cyclique effectuée en demi-cellule des électrodes de micro-supercondensateur a mis en évidence des comportements résistifs pour des nanoarbres natifs mais aussi protégés par de l'alumine selon l'épaisseur de diélectrique. La puissance est une caractéristique critique des supercondensateurs, aussi l'utilisation de diélectriques isolants lorsque massif n'est pas commune en stockage de l'énergie non-faradique. Comme démontré dans le chapitre précédent, un contrôle de l'épaisseur à l'échelle nanométrique pourrait permettre d'augmenter sensiblement leur conductivité par courants tunnels. L'ajout de l'interface électrode/électrolyte introduit un degré de complexité supplémentaire au système de stockage de l'énergie. Pour adresser cette question et en complément avec les études électriques menées dans le chapitre précédent, une analyse des propriétés de conduction des matériaux d'électrodes selon l'épaisseur de diélectrique est réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude se focalise sur le matériau d'électrode en demi-cellule sur une plage de fréquence de 10 mHz à 200 kHz dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M.

Les **Figure II.A.8 a)** présentent les diagrammes de Nyquist d'impédance électrochimique acquis à l'OCP de nanoarbres de silicium couverts par différentes épaisseurs d'alumine par ALD, respectivement 1, 3 et 5 nm. Les mesures sont comparées aux nanoarbres natifs notés Si NT's natifs. La **Figure II.A.8 b)** met en évidence les réponses en impédance aux fréquences élevées. La résistance au transfert de charge des différents systèmes est donnée par la largeur du demi-cercle d'impédance caractéristique à hautes fréquences, appelé demi-cercle de Warburg. Celle-ci quantifie la résistance induite par opposition au mouvement des ions à l'intérieur même de l'électrolyte et à l'interface matériau/électrolyte. L'épaisseur de diélectrique a un impact important sur la résistivité du matériau d'électrode globale. Une électrode nanoarbres natifs montre des résistivités très élevées en milieu aqueux avec une résistance au transfert de charges supérieure à 5000 Ω. Cette valeur n'est pas surprenante compte tenu de la stabilité chimique de l'oxyde de silicium en milieu aqueux et démontre bien l'impossibilité de recourir à des nanostructures de silicium natif avec des sels ioniques hydrosolubilisés. La résistivité des électrodes protégées est bien plus faible mais n'évolue pas linéairement avec l'épaisseur de la couche de diélectrique. Pour une épaisseur de 1 nm d'alumine, la résistance au transfert de charges est toujours proche de 90 Ω alors qu'elle réduit drastiquement à 18 Ω pour 3 nm de diélectrique, la plus faible des résistances observées. De plus, pour cette épaisseur, le comportement général est comparable à un supercondensateur idéal avec diagramme de Nyquist se rapprochant des imaginaires purs. Les propriétés de conductivité électrique des nanoarbres de silicium ne sont que peu altérées par la fonctionnalisation avec oxyde d'aluminium (cf. résultats électrochimiques précédents en milieu liquide ionique [27]). Le recours au milieu aqueux n'est plus proscrit pour ce matériau d'électrode. Lorsque l'épaisseur atteint 5 nm, la résistance est de nouveau importante avec 60 Ω. Le comportement de diélectrique isolant de l'alumine semble donc partiellement retrouvé. D'après les analyses par impédance électrochimique, le bon compromis entre protection chimique efficace et isolation électrique néfaste se trouve être obtenu pour une épaisseur proche de 3 nm de diélectrique équivalent donc à 33 cycles d'injections/purges. Une étude exhaustive se devrait de tester chacune des épaisseurs autour de ce nombre de cycles avec le pas minimum du procédé ALD, c'est à dire un cycle et un Angström d'épaisseur. Un tel travail demande des moyens humains énormes, aussi dans la suite de cette étude l'optimum atteint après analyse de quatre épaisseurs différentes sera retenu car jugé suffisant.



**Figure II.A.8** a) Diagramme de Nyquist des mesures de spectroscopie d'impédance des électrodes de MSCs à base Al@SiNTs protégés par différentes épaisseurs d'alumine respectivement 1, 3 et 5 nm. Comparaison avec les nanoarbres natifs. Mesures effectuées en montage 3 électrodes dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M sur une plage de fréquence de 10 mHz à 200 kHz. **b)** Mise en évidence du demi-cercle de Warburg aux hautes fréquences à chacune des épaisseurs de diélectriques déposées. **c), d), e)** et **f)** Diagramme de Bode représentant respectivement l'angle de phase, le module, la partie réelle et imaginaire de la capacité complexe de l'électrode étudiée en fonction de la fréquence et de l'épaisseur de l'alumine.

Les digrammes de Bode pour chaque épaisseur sont ensuite tracés à partir des mesures de spectroscopie. La **Figure II.A.8 c)** présente l'évolution de la phase des signaux sinusoïdaux en fonction de l'épaisseur d'alumine, la représentation est donnée selon la fréquence. Le domaine d'utilisation de chaque micro-dispositifs correspond à la zone en fréquence pour laquelle l'angle de phase mesuré est inférieur à  $-45^\circ$ . Cette zone est délimitée par des pulsations dites « de coupures » à basses et hautes fréquences. La plage de fonctionnement de l'électrode de dispositif couverte par 3 nm d'alumine est notablement supérieure à celle des autres électrodes. Elle démontre une fréquence de coupure haute de 25 Hz Cette valeur est du même ordre de grandeur que les 15 Hz démontrés par l'étude d'une demi-cellule faite de nanoarbres optimisés en liquide ionique. [27]

L'évolution du module de l'impédance des différents signaux mesurés est donnée en **Figure II.A.8 d)** en fonction de la fréquence. On note le décalage de la fréquence de coupure aux haute fréquences (autour de 2000 Hz) de l'électrode d'Al@<sub>3</sub>Si NTs comparée aux autres.

La **Figure II.A.8 e)** regroupe les évolutions de la partie réelle de la capacité complexe des électrodes testées. Les capacités maximales des nanoarbres natifs ou protégés par 1 nm d'alumine sont les plus élevés car partiellement issues de réactions d'oxydo-réduction avec l'électrolyte aqueux par mauvaise protection du silicium. La capacité maximale d'une électrode protégée par 3 nm d'alumine est donnée par l'intersection à basse fréquence avec la partie réelle de la capacité complexe et s'élève à 5,6 mF.cm<sup>-2</sup>. Cette valeur dépasse les 2,25 mF.cm<sup>-2</sup> pour des nanoarbres optimisés en liquide ionique. La conductivité supérieure de l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 80 mS.cm<sup>-1</sup> face au 6 mS.cm<sup>-1</sup> du liquide ionique EMI-TFSI explique les différences constatées.

L'analyse en spectroscopie d'impédance selon l'épaisseur d'alumine se termine par la **Figure II.A.8 f)** et le tracé de partie complexe de la capacité des électrodes étudiées avec la fréquence. La fréquence de l'extremum capacitif permet d'obtenir une des caractéristiques intrinsèques du système, la constante de temps. La **Figure II.A.8 f)** donnée ci-dessous illustre l'évolution des extremums de la capacité à basse fréquence en fonction de l'épaisseur de matériaux diélectriques (les valeurs de constante de temps pour chacun seront calculées plus loin dans ce chapitre). L'électrode d'Al@<sub>3</sub>S NTs s'illustre une nouvelle fois par la fréquence de coupure la plus élevée synonyme de constante de temps la plus faible. La vitesse de réponse du matériau à une excitation en potentiel est la plus faible et se rapproche donc le plus d'une application supercondensateur. Le **Tableau II.A-i** compare les résultats décrits précédemment, 3 nm d'alumine semble bien le meilleur compromis

**Tableau II.A-i** Résumé des propriétés fréquentielles d'une électrode de nanoarbres de silicium couverts d'alumine d'épaisseur variable.

Propriétés fréquentielles	Nanoarbres natifs	Al@ <sub>1</sub> Si NTs	Al@ <sub>3</sub> Si NTs	Al@ <sub>5</sub> Si NTs
Résistance au transfert de charges	5000 Ω	90 Ω	18 Ω	60 Ω
Capacité maximale théorique	(8,7 mF.cm <sup>-1</sup> )	6,8 mF.cm <sup>-1</sup>	5,7 mF.cm <sup>-1</sup>	4,8 mF.cm <sup>-1</sup>
Capacité à 1 Hz	3,5 mF.cm <sup>-1</sup>	4,4 mF.cm <sup>-1</sup>	4,35 mF.cm <sup>-1</sup>	3,6 mF.cm <sup>-1</sup>
Fréquence de coupure	1 Hz	1,5 Hz	25 Hz	2 Hz

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la plus grande résistivité d'une électrode couverte de seulement 1 nm de diélectrique par rapport à 3 et 5 nm. Le phénomène d'hydratation de l'alumine par l'eau discuté plus haut dans ce chapitre peut être à l'origine de la résistivité observée. Les molécules d'eau s'adsorbent sur l'oxyde, l'hydratent et finissent par en dissoudre une partie et précipiter différentes phases minérales d'hydroxyde d'aluminium en augmentant l'épaisseur de la couche. [35] Une épaisseur de dioxyde d'aluminium de 1 nm serait alors trop faible pour isoler les nanostructures de silicium. La validité de cette hypothèse est cependant compromise par la dynamique d'hydratation de l'alumine. Il faut en effet attendre 20 jours pour qu'une couche d'alumine par ALD voit son volume augmenter sous l'effet de l'hydratation par l'eau. [34] L'hydratation de dioxyde d'aluminium est donc un processus lent. L'électrode étudiée par impédance dans cette étude est préalablement soumise à un traitement d'homogénéisation de réponse électrochimique par voltampérométrie cyclique à balayage à vitesse lente ( $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) sur 100 cycles. Cette étape ne dure en général qu'une à deux heures en milieu aqueux, exposition insuffisante pour impacter l'oxyde par hydratation.

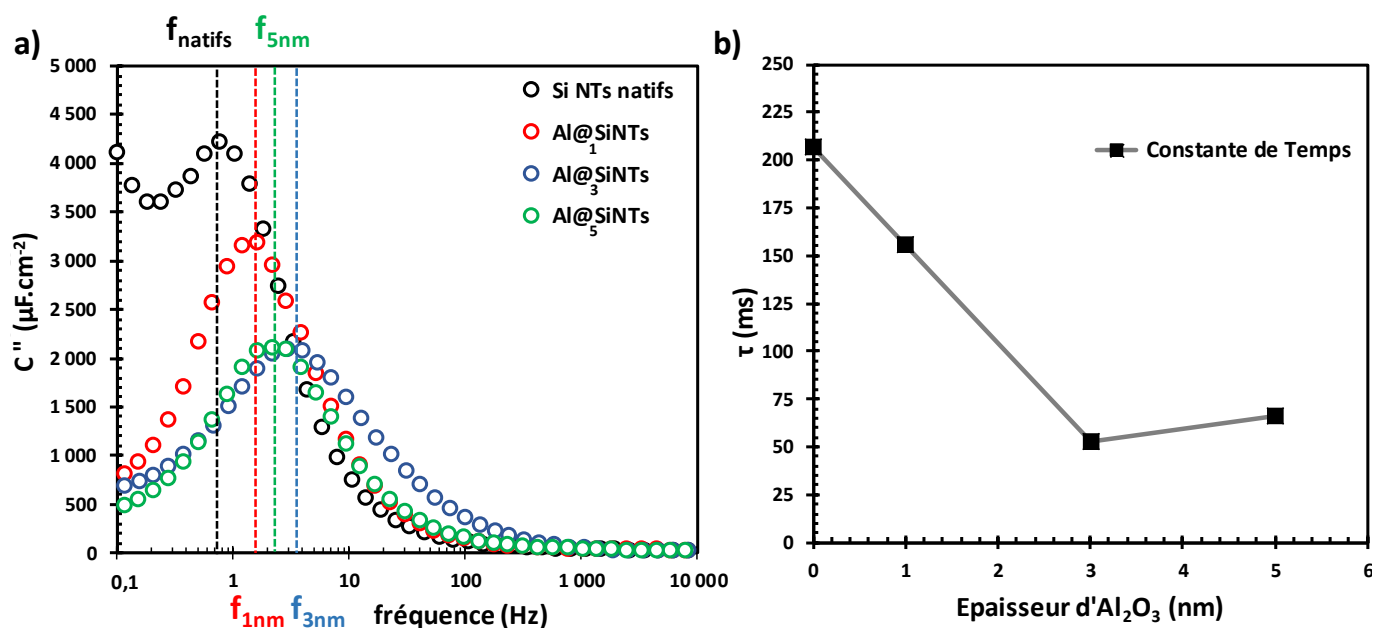
À l'image du chapitre précédent avec la conduction ohmique pour 1 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le principe de la croissance d'alumine par ALD avec précurseurs TMA et  $\text{H}_2\text{O}$  est à mettre en cause. Pour des épaisseurs d'alumine thermique inférieures à 1 nm, la couche déposée par ALD contient des défauts. Le silicium n'est donc pas totalement protégé de l'électrolyte et subit ses attaques chimiques. Les débuts d'oxydation et de réduction observés par analyse par voltampérométrie cyclique se voient également éclaircies. En définitive et comme suggéré par les premières analyses électriques du diélectrique une épaisseur de 1 nm d'oxyde d'aluminium n'est pas suffisante pour protéger efficacement une électrode de silicium en milieu aqueux.

La vitesse de réponse d'un matériau à une excitation en potentiel peut se dériver des mesures de spectroscopie d'impédance par calcul de sa constante de temps. Logiquement, plus elle sera faible, plus le matériau capacitif se chargera rapidement et plus son comportement sera idéal pour une application supercondensateur. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\text{coup}}} \quad (\text{I-2})$$

Avec  $f_{\text{coup}}$  la fréquence de l'extremum de la partie imaginaire de la capacité complexe à basse fréquence La constante de temps caractérise la vitesse de réponse du matériau au stimulus sinusoïdal lors de la mesure de spectroscopie d'impédance. Elle est principalement liée à sa morphologie, sa porosité et sa surface. Typiquement, des matériaux dont les propriétés de surface vont être favorables à la diffusion des ions et des électrons présenteront de faibles constantes de temps. Inversement, des matériaux avec des propriétés de surface défavorables (faibles tailles de pores) ou conductivité électronique limitée présenteront des constantes de temps élevées. D'une manière simpliste, plus la constante de temps est faible plus la charge du dispositif sera rapide et efficace. [44] Il s'agit au demeurant d'un des paramètres critiques pour la technologie des supercondensateurs qui se doit de fournir des puissances spécifiques importantes face à d'autres méthodes de stockage plus capacitives tels les accumulateurs rechargeables.

Les Figure **II.A.9 a)** et **b)** illustrent l'évolution de la constante de temps de chacune des électrodes de nanostructures de silicium :



**Figure II.A.9 a)** Diagramme de Bode tiré des mesures de spectroscopie d'impédance effectuées précédemment : évolution de la partie imaginaire de la capacité des dispositifs en fonction de la fréquence. Mise en évidence des fréquences de coupure aux extrema à basse fréquence. **b)** Calcul des constantes de temps des dispositifs étudiés d'après analyse en fréquence.

L'évolution des temps caractéristiques pour chacun des matériaux suit logiquement leur propriété de conduction électrique démontrée précédemment. Les nanoarbres natifs démontrent une vitesse de réponse relativement faible à l'excitation sinusoïdale avec un  $\tau$  de plus de 200 ms. À titre de comparaison, en liquide ionique EMI-TFSI pourtant largement moins conducteur, une électrode de nanoarbres optimisés et natifs démontre un temps caractéristique de seulement 83 ms. L'analyse des constantes de temps est une manière rapide d'attester le comportement résistif ou non d'une électrode de supercondensateur.

Pour une électrode d'Al@<sub>3</sub>Si, un temps caractéristique de 51 ms est mesuré et constitue la plus faible valeur parmi les différentes épaisseurs de matériaux diélectriques. Au regard des analyses en voltampérométrie cyclique effectuées en début d'étude et des investigations subséquentes par spectroscopie d'impédance, une épaisseur de 3 nm semble être le meilleur compromis entre capacité, conductivité et protection du matériau. L'étude des mesures d'impédance par des techniques avancées, telle que la méthode Mott-Schottky et les modélisations par l'outil Zfit, se concentrera sur ce matériau d'électrode comme optimum électrochimique. L'étude électrochimique se poursuivra alors par la caractérisation en montage micro-supercondensateurs complets. L'ajout d'interfaces électrode / électrolyte, donc de possibles surtensions, au système pourra amener à une rediscussion des conclusions données jusqu'ici.

Pour conclure l'analyse par spectroscopie d'impédance de l'impact électrochimique de l'épaisseur d'alumine en milieu aqueux, les données mesurées jusque-là sont répertoriées dans le **Tableau II.A-ii** et comparées aux résultats précédents en liquide ionique EMI-TFSI.

**Tableau II.A-ii** Résumé des propriétés fréquentielles d'une électrode de nanoarbres de silicium couverts d'alumine d'épaisseur variable (\*électrolyte aqueux).

Propriétés fréquentielles	Nanoarbres natifs *	Al@ <sub>1</sub> Si NTs *	Al@ <sub>3</sub> Si NTs *	Al@ <sub>5</sub> Si NTs *	Nanoarbres natifs-EMI-TFSI
Résistance au transfert de charges	5000 Ω	90 Ω	18 Ω	60 Ω	150 Ω
Capacité maximale théorique	(8,7 mF.cm <sup>-1</sup> )	6,8 mF.cm <sup>-1</sup>	5,7 mF.cm <sup>-1</sup>	4,8 mF.cm <sup>-1</sup>	2,25 mF.cm <sup>-1</sup>
Capacité à 1 Hz	(3,5 mF.cm <sup>-1</sup> )	4,4 mF.cm <sup>-1</sup>	4,35 mF.cm <sup>-1</sup>	3,6 mF.cm <sup>-1</sup>	0,85 mF.cm <sup>-1</sup>
Fréquence de coupure (basse)	1 Hz	1,5 Hz	25 Hz	2 Hz	12 Hz
Fréquence de coupure (haute)	4 kHz	4 kHz	20 kHz	3 kHz	30 kHz
Domaine d'utilisation en fréquence du matériau	[0 ; 1] Hz ; [0,2 ; 4] kHz	[0 ; 1,5] Hz ; [0,2 ; 4] kHz	[0 ; 25] Hz ; [8 ; 20] kHz	[0 ; 2] Hz ; [0,3 ; 3] kHz	[0 ; 30] kHz
Constante de temps	206 ms	159 ms	51 ms	70 ms	51 ms

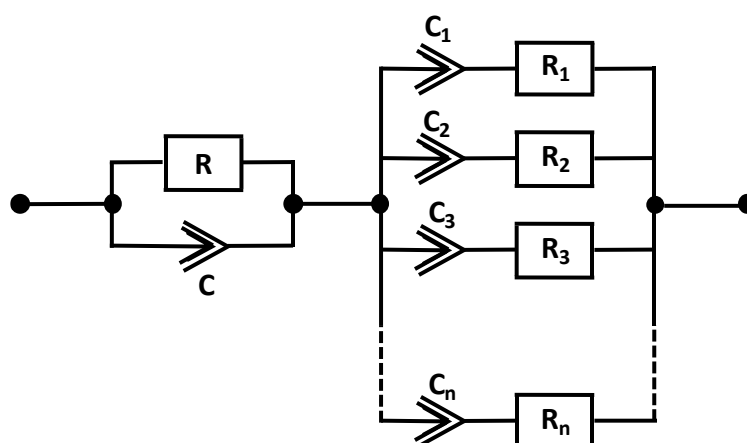
Les couleurs mettent en évidence les avantages et désavantages relatifs de chaque électrode de nanoarbres de silicium couverts d'alumine d'épaisseur variable en vert, avantage clair, en rouge désavantage clair, en jaune, performances mitigées. Les valeurs entre parenthèses sont dérivées de mesures avec oxydation importante du matériau d'électrode.

## II.B. Modélisation des mesures de spectroscopie d'impédance.

### II.B.1. Modèle de Fletcher et comportement EDLC

Afin de mieux comprendre les processus de stockage électrochimique adoptés par le matériau d'électrode Al@<sub>3</sub>Si, une modélisation de son signal en spectroscopie d'impédance est mise en place. Compte tenu de la réponse rectangulaire proche d'un supercondensateur non faradique parfait obtenue en voltampérométrie cyclique, le but assumé ici est de quantifier la contribution de la capacité de double couche électrochimique dans la capacité de stockage de l'énergie du matériau d'électrode étudié.

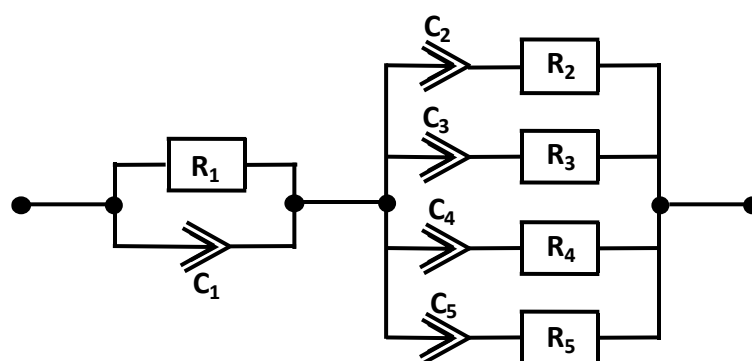
Le circuit réduit choisi pour simuler le comportement électrique du matériau silicium fonctionnalisé se base sur les travaux de l'équipe du professeur Stephen Fletcher et la mise en place d'un modèle de circuit électrique utile pour simuler le comportement de matériau EDLC. [45], [46] Il a été initialement développé pour des électrodes à base de dérivé carboné classique mais est néanmoins applicable à tout autre matériau de type EDLC pour peu que ses porosités ne soient pas de type « branché ». Il s'agit en fait d'un circuit électrique formé de deux blocs principaux : une « échelle » de longueur infinie fait de  $n$  composants RC série montés en parallèle les uns des autres (chacun d'eux ayant une constante de temps différente) le tout en série avec un bloc résistance/condensateur monté en parallèle. Le premier module échelonné est construit afin de simuler la capacité de double couche ainsi que la résistance au transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte, le deuxième modélise la résistance au mouvement des ions à l'intérieur de la solution shuntée par sa capacité. La **Figure II.B.10** donne la géométrie du schéma électrique mis en place par Fletcher et al. utilisé pour simuler un supercondensateur à comportement de double couche électrochimique.



**Figure II.B.10** Schéma électrique réduit proposé par Fletcher et al. afin de modéliser le comportement en impédance d'un supercondensateur à électrodes à base de nanostructures carbonées stockant l'énergie par mécanisme EDLC.

Le nombre de « barreaux » choisis pour « l'échelle » infinie conditionne la précision de la modélisation finale. Aussi plus la longueur de « l'échelle » infinie est importante plus la précision de la modélisation sera bonne. Dans le cadre de cette étude, la minimisation de l'erreur entre le modèle et les mesures d'impédance réellement effectuées se limitera à une complexité de 4 c'est-à-dire 4 échelons RC et 8 composants inconnus à retrouver. Le recours à un schéma plus complexe demanderait une puissance de calcul trop importante sachant que la précision de la modélisation à 4 échelons est déjà largement satisfaisante. La **Figure II.B.11** donne la géométrie finale du schéma réduit retenu pour modéliser le fonctionnement électrique d'une électrode d'Al@<sub>3</sub>Si. L'index d'erreur permettant de valider la modélisation proposée est basé sur le test de corrélation statistique dit du « khi-deux » et trouvé inférieur à  $2,30 \times 10^{-3}$  après modélisation (paramètre sans dimension). Dans le cas d'un système à 10 inconnues comme le circuit réduit utilisé, le test est déclaré valide si et seulement si la valeur mesurée appartient au 999<sup>ème</sup> quantile de la loi du khi-deux avec pour seuil de validité  $\chi_{999}^2 = 0,0243$ , valeur bien supérieure au khi-deux mesuré pour la modélisation. Le circuit réduit proposé modélise donc convenablement le comportement électrique d'une électrode d'Al@<sub>3</sub>Si NTs en électrolyte aqueux. Contrairement à l'avis personnel d'électrochimistes chevronnés sur la question, les nanostructures de silicium même recouvertes d'une couche de diélectrique restent donc un matériau capacitif de type EDLC pur.

Pour mieux comprendre la validation mathématique effectuée, une réflexion poussée sur la méthode de simulation, d'interpolation de courbe et le test de validité par méthode du khi-deux utilisés par le logiciel Zfit est disponible dans la partie méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique du Chapitre IV de ce manuscrit. Le choix a été fait d'inclure ce descriptif dans cette section spécifique dans un souci didactique. En effet, la précision de la méthode abordée dans ce paragraphe est questionnée puis utilisée à répétition dans le chapitre prochain.



**Figure II.B.11** Modélisation finale du comportement en impédance d'une électrode de nanoarbres de silicium protégés par 3 nm d'alumine. La construction du schéma électrique est basée sur la théorie de Fletcher et al. présentée précédemment avec une limitation à 4 échelons résistifs.

### II.B.2. Modélisation d'une électrode de Al@<sub>3</sub>Si NTs

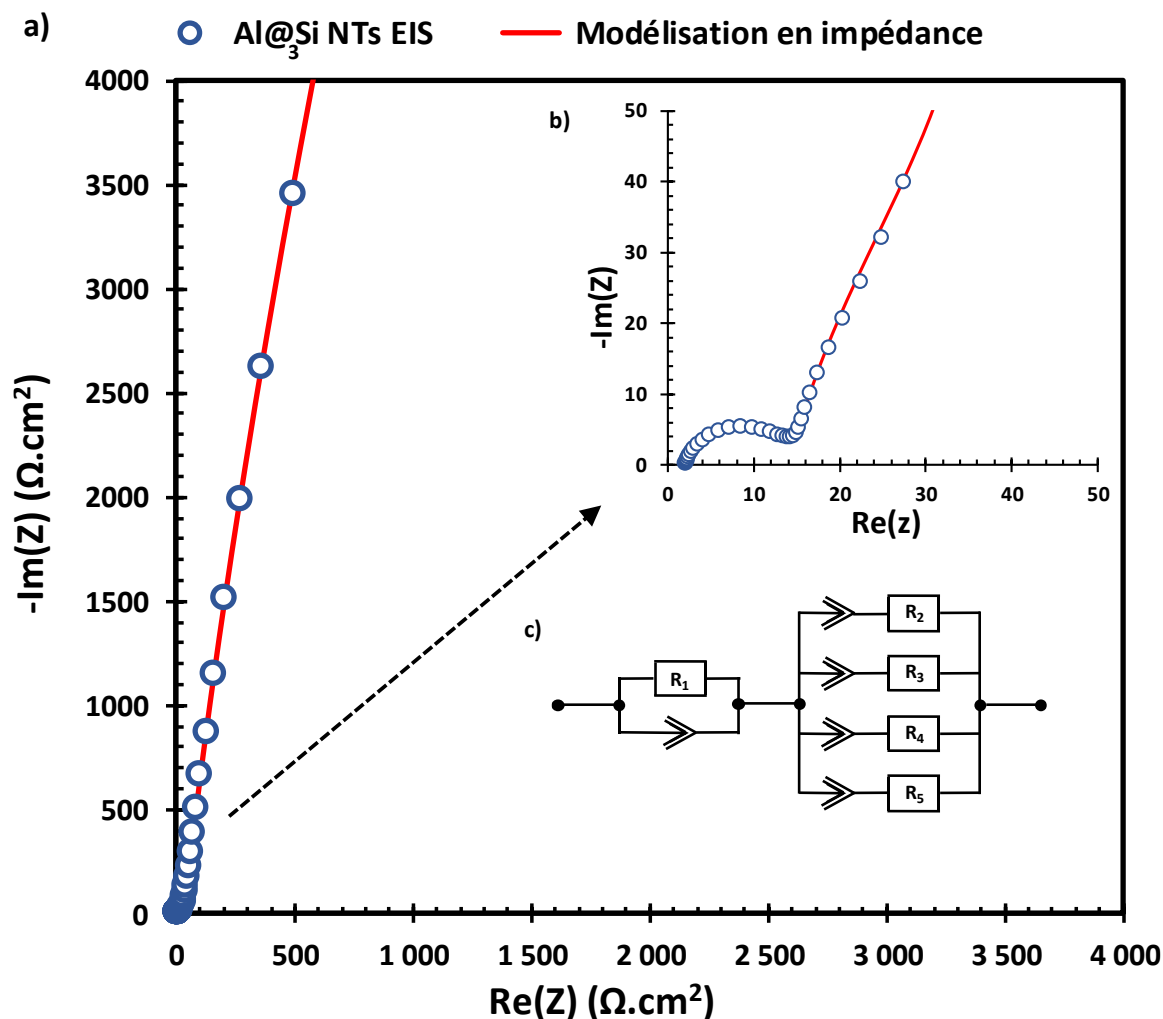
La modélisation se fait avec l'outil Z-fit, un module inclus dans le programme mesure électrochimique EC-Lab (version 11.02) développé par la société française Bio-logic. La simulation se base sur des paramètres fixes : la méthode de modélisation choisie est l'aléatoire combiné à l'algorithme simplex sur le premier cycle seulement. On décide d'arrêter la méthode aléatoire/simplex au bout de 10000 itérations et de tester la validité de l'interpolation de courbe obtenue (cf. Chapitre IV pour plus d'informations sur la simulation en impédance).

Après multiples itérations et tests de validité, les paramètres du circuit électrique équivalent sélectionné sont les suivants (les condensateurs sont donnés selon la valeur de la charge qui leur est liée) :

- $R_1 = 19 \Omega$ ,  $Q_1 = 1,481 \text{ mF.s}^{(a-1)}$  et  $a_1 = 0,8706$ .
- $R_2 = 1489 \Omega$ ,  $Q_2 = 0,6637 \text{ mF.s}^{(a-1)}$  et  $a_2 = 0,9353$ .
- $R_3 = 141,021 \Omega$ ,  $Q_3 = 64,62 \mu\text{F.s}^{(a-1)}$  et  $a_3 = 0,7055$ .
- $R_4 = 56,31 \Omega$ ,  $Q_4 = 13,4 \text{ nF.s}^{(a-1)}$  et  $a_4 = 1,0$ .
- $R_5 = 2,303 \Omega$ ,  $Q_5 = 12,55 \mu\text{F.s}^{(a-1)}$  et  $a_5 = 0,8757$ .

Comme prévu, la valeur de la résistance  $R_1$  correspond à la résistance de transfert mesurée préalablement. Un résumé final du processus de modélisation en impédance de l'électrode d'Al@<sub>3</sub>SiNWs est donné en **Figure II.B.12** avec le diagramme de Nyquist du signal et la modélisation correspondante. Le signal original en spectroscopie d'impédance est donné par les points blancs sertis de bleus et la fonction qui interpole ce signal est tracée en couleur rouge. D'après les critères mis en place lors de l'analyse mathématique précédente, il est légitime de considérer le schéma électrique fourni en **Figure II.B.12 c)** comme une modélisation valide du comportement électrique de l'électrode en tant que matériau à double couche électrochimique en électrolyte. Les propriétés électriques du matériau recouvert par un diélectrique sont définitivement en adéquation avec les prés-requis pour une application supercondensateur. Par cette fonctionnalisation, les nanostructures de silicium résistent au fonctionnement en électrolyte aqueux. La capacité qu'elles démontrent est quasi-entièrement issue d'un stockage par double couche électrochimique.





**Figure II.B.12** a) Modélisation finale de la réponse en impédance d'une électrode de nanoarbres de silicium protégés par 3 nm d'alumine. b) Mise en évidence de la partie haute fréquence du signal d'impédance. c) Rappel du schéma électrique choisi en début de modélisation.

L'étude en spectroscopie d'impédance d'électrodes de nanoarbres de silicium fonctionnalisés par différentes épaisseurs de diélectrique a mis en évidence la faible résistivité d'une couche de 3 nm d'alumine. Cette épaisseur de diélectrique a été démontré comme l'optimum pour la protection de nanoarbres de silicium en demi-cellule. De plus, la modélisation du comportement électrique de ce matériau capacitif par des outils d'analyses fréquentielles a ensuite permis de confirmer le mode de stockage de double couche pur prévu par les volampérométries cyclique préliminaires. Les premiers résultats obtenus en dispositif tout solide ont donc finalement bien conduit à la démonstration d'un comportement conducteur et capacitif en électrolyte aqueux. Afin d'investiguer plus précisément encore l'interface  $Al_2O_3$ /silicium en électrolyte aqueux et à l'image de l'étude électrique menée dans le chapitre précédent, l'outil d'impédance Mott-Schottky est utilisé en troisième partie de ce chapitre.

### III. Etude électrochimique de l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/silicium.

#### III.A. Méthode spectroscopie d'impédance électrochimique

Les propriétés de conduction et de double couche en électrolyte aqueux démontrées par l'ajout de l'oxyde d'aluminium sur des nanostructures de silicium sont hautement intéressantes pour une application supercondensateur. Afin d'étudier en profondeur l'ajout d'une couche de diélectrique sur un matériau semi-conducteur comme le silicium dopé, une étude par spectroscopies d'impédance successives est proposée grâce à la méthode Mott-Schottky. Il s'agit en fait d'un outil moins connu des électrochimistes capable de donner des informations précises sur les propriétés de conduction d'un matériau.

##### III.A.1. Le Modèle Mott Schottky

Le modèle Mott-Schottky et plus spécifiquement son dérivé applicatif le « tracé Mott-Schottky » est utilisé en microélectronique pour déterminer précisément les propriétés intrinsèques d'un semi-conducteur tels son potentiel de bande, taux de dopage et sa capacité de Helmholtz (autre dénomination de la capacité de double couche du nom de l'auteur de la théorie initiale cf. état de l'art chapitre I). Ces paramètres sont intrinsèquement reliés à la phase selon laquelle le matériau d'électrode a cristallisé. Leur connaissance renseigne sur les propriétés de conductivité du matériau et les processus de transfert d'électrons et d'ions à l'interface électrode / électrolyte. Il s'agit en fait d'une méthode électrochimique basée sur la simple caractérisation par spectroscopies d'impédance répétées d'une électrode de semi-conducteur dans un électrolyte. La simulation subséquente de son comportement électrique par le modèle Mott-Schottky permet de dériver les caractéristiques recherchées.

Les nanostructures de silicium étudiées au laboratoire sont dopées à des niveaux tels qu'elles peuvent être considérées comme des semi-conducteurs fortement dopées (communément appelés semi-conducteurs n<sup>++</sup> ou p<sup>++</sup> selon le type d'impuretés ajoutées). [13] L'étude de leurs propriétés électriques en électrolyte par la méthode Mott-Schottky est donc toute naturelle. Cet outil a été développé initialement pour un système proche d'une jonction Schottky avec une interface entre une couche mince et un électrolyte absolument plan. L'adaptation à une électrode structurée demande alors seulement la connaissance de sa surface spécifique. Finalement assez peu connue dans le stockage de l'énergie, elle réapparaît récemment pour la caractérisation de dispositifs électrochimiques et apporte des informations supplémentaires sur les processus de stockage qui le caractérise. [47]

Afin de mieux comprendre le principe et la portée d'un tel outil dans le stockage électrochimique, une description succincte de l'équation Mott-Schottky issue de la théorie du domaine de la microélectronique est proposée. Une électrode faite de nanostructures de silicium couvertes par une épaisseur optimisée de 3 nm d'oxyde d'aluminium sera choisie comme exemple applicatif. Il s'agit en outre de promouvoir cette technique par la mise en évidence concrète de son intérêt. Un lecteur intéressé pourra se référer aux travaux de Gelderman et al. qui couvrent le sujet en détails avec un point de vue de microélectronicien ceci dit. [48]

L'équation de Mott-Schottky peut être démontrée en prenant comme base l'équation de Poisson dans le cas uni-dimensionnel, équation **(I-3)** ci-dessous. Celle-ci décrit le champ de potentiel engendré par une quantité de charges ou une par une distribution spatiale de masse :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{-\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (\text{I-3})$$

- Avec :
- x : La distance avec la surface du semi-conducteur,
  - $\Phi$  : La différence de potentiel entre le semi-conducteur et la position x,
  - $\rho$  : La densité de charges à la position x,
  - $\varepsilon$  et  $\varepsilon_0$  : La constante diélectrique du matériau et la permittivité du vide.

Il s'agit alors d'explicitier chacun des termes de l'équation précédente pour une surface de semi-conducteur immergée dans un électrolyte. Une généralisation à un matériau d'électrode demande la mesure de sa surface spécifique. La mise en contact d'un semi-conducteur avec un milieu à niveau de Fermi différent courbe ces bandes d'énergies caractéristiques par influence électrostatique et phénomènes de diffusion (que ce milieu soit un solide ou un électrolyte). Les porteurs de charges (trous ou électrons) vont être repoussés selon leur polarité créant ainsi une région de l'espace dite de déplétion. Pour obtenir l'équation de Mott-Schottky complète, l'hypothèse est faite qu'à l'intérieur de la région de déplétion, la répartition des électrons entre les différents niveaux d'énergies suit une distribution de Boltzmann. Il s'agit en fait d'un cas particulier de la distribution de Maxwell-Boltzmann pour un système canonique c'est à dire constitué d'un nombre fixe de particules et en équilibre avec un thermostat extérieur. À partir de cette distribution de niveaux d'énergie et en explicitant le potentiel électrique grâce à la loi de Gauss comme fonction des charges contenues dans la zone de déplétion, on obtient après réduction l'équation de Mott-Schottky **(I-4)** donnée ci-dessous. Une démonstration complète de l'équation peut être trouvée dans la littérature. [48]

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e N_D} \cdot \left( V - V_{bp} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (\text{I-4})$$

- Avec :
- C : Capacité spécifique du matériau semi-conducteur,
  - A : Surface spécifique du semi-conducteur,
  - $N_D$  : Le nombre de dopants du semi-conducteur,
  - $k_B$  : La constante de Boltzmann,
  - $V_{bp}$  : Le potentiel de bande plate,
  - T : La température absolue,
  - e : La charge d'un électron.

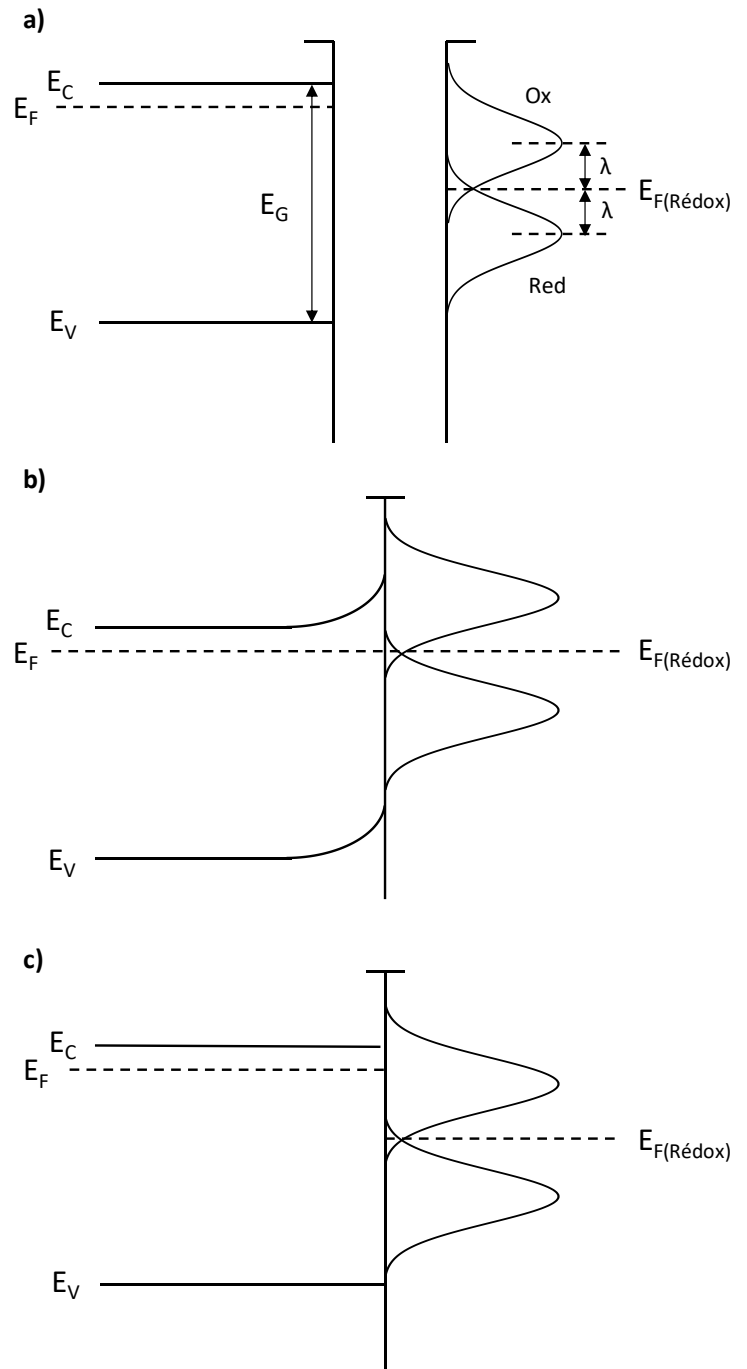
A partir de l'étude de l'équation **(I-4)**, il vient que la largeur de la zone de déplétion du semi-conducteur peut être mesurée en faisant varier le potentiel à l'interface électrode/électrolyte. Par conséquent, les niveaux caractéristiques du matériau tels que le niveau de valence, de conduction et le niveau de bande plate peuvent être facilement étudiés. Une représentation schématique de l'évolution des niveaux d'énergies des milieux solides et liquides lorsque mis en contact permet de mieux comprendre la puissance d'une telle technique.

La **Figure III.A.13** résume le comportement électrique d'un semi-conducteur lorsqu'il est plongé dans un électrolyte de niveau d'énergie  $E_{F(\text{redox})}$ . Le matériau est supposé fortement dopé en donneurs électriques noté  $n^{++}$ , son niveau d'énergie de Fermi  $E_F$  est donc supérieur à celui de la solution ionique. Une description progressive de l'influence électrostatique qui se met en place entre les deux milieux et de son impact sur leurs niveaux d'énergie est proposée. Pour un semi-conducteur dopé par impuretés acceptrices cette fois, la description restera valable bien que les courbures de bandes soient inversées. Dans les trois itérations de schéma de bande d'énergie  $\lambda$  indique la réorganisation énergétique induite par l'environnement électrostatique du solvant,  $E_V$  représente le niveau d'énergie de valence,  $E_C$  celui de conduction et  $E_G$  la largeur de la bande d'énergie interdite.

Les diagrammes d'énergie théorique d'un semi-conducteur de type n et d'une solution électrolytique contenant un sel redox isolé de toute influence électrostatique extérieure sont présentés en partie **a)** de la **Figure III.A.13** Avant dopage par impuretés électroniquement excédentaires ou déficitaires, le niveau d'énergie de valence du matériau représente son dernier niveau d'énergie occupé et celui de conduction son premier niveau libre autorisé. La représentation de la répartition des niveaux d'énergies d'une solution contenant des espèces ioniques est tout autre. Les niveaux d'énergies de la solution dépendent de l'occupation ou de la vacance de ses états d'énergies dits « redox » car issus des espèces donneuses et acceptrices du solvant. Pour les différencier, ils seront ici notés Red et Ox respectivement. Les densités des états redox peuvent être décrites par deux distributions gaussiennes symétriques par rapport au niveau de Fermi de l'électrolyte au repos électrostatique.

La définition statistique d'un niveau de Fermi pour une solution ionique reste identique à celle d'un matériau semi-conducteur en physique du solide présenté au chapitre précédent : il s'agit du niveau d'énergie pour lequel la probabilité d'un état d'être occupé est de 0,5. La distance en énergie entre ce niveau d'énergie et les maximums des distributions gaussiennes est notée  $\lambda$ .

Le scénario décrit en partie **b)** de la **Figure III.A.13** représente l'influence électrostatique qui se met en place entre les milieux lorsqu'ils sont mis en contact et l'évolution de leurs niveaux d'énergie



**Figure III.A.13** Evolution du diagramme des bandes d'énergies d'un semi-conducteur lorsqu'il est plongé dans une solution électrolytique. Représentation schématique tirée et adaptée de [45].

respectifs. Les niveaux de Fermi de chacun des milieux vont s'aligner pour garantir la condition d'équilibre électronique. En réponse et comme introduit précédemment, les bandes de valence et de conduction du semi-conducteur se courbent sous l'influence de l'environnement électronique de l'électrolyte et principalement de ses ions. Les porteurs de charges excédentaires du matériau, ici des électrons pour un dopage n, sont repoussés de l'interface avec la solution vers le « bulk » du solide créant la zone dite de déplétion de charges. Cela se traduit énergétiquement par une courbure de niveaux d'énergie : leur occupation requiert un excédent énergétique. Au niveau de l'électrolyte, le phénomène est similaire. La quantité de charges positives et négatives de la solution ionique est bien supérieure à celle d'un semi-conducteur même fortement dopé. La mise en contact avec le matériau solide chargé négativement affecte seulement localement la distribution des porteurs de charges qui se réarrangent pour contrebalancer son influence électrostatique.

Le principe même de la technique d'impédance Mott-Schottky pour application en microélectronique peut être résumé par la dernière itération de la **Figure III.A.13**. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du système électrolyte / semi-conducteur permet d'infléchir les courbures de bande de ce dernier en contrant l'influence de l'électrolyte. Il s'agit en fait d'une technique indirecte pour ramener le semi-conducteur à son état énergétique théorique lorsque sous influence électrostatique nulle. Lorsque le potentiel appliqué au semi-conducteur immergé dans l'électrolyte est tel qu'il n'y pas plus de courbure de bande, donc de déplétion de charges, le semi-conducteur est à son potentiel de bande plate plate qui peut donc être mesuré avec très haute précision. La spectroscopie d'impédance à travers l'analyse Mott-Schottky devient un outil de choix pour mesurer des caractéristiques critiques de matériaux semi-conducteurs.

Cet outil reste trop peu utilisé en électrochimie et surtout dans le domaine du stockage de l'énergie car peu connu. Pour l'anecdote, cette technique a été réintroduite au sein du SyMMes à travers la collaboration avec des collègues de l'institut de microélectronique LETI du CEA Grenoble. Ceux-ci étaient à la recherche d'une expertise en électrochimie pour étudier le potentiel de bande plate et le dopage d'un alliage de GaN cru épitaxialement sur saphir (matériau promis comme alternative au silicium pour la microélectronique notamment à cause de l'extrême difficulté d'obtenir un laser silicium). La méthode s'est alors imposée d'elle-même pour la caractérisation d'électrodes de micro-dispositifs faits de silicium fortement dopé.

### III.A.2. Applications dans le stockage de l'énergie

L'intérêt de l'outil Mott-Schottky pour l'électrochimie dépasse l'obtention des informations électriques intrinsèques au matériau d'électrode. Il est en effet tout à fait possible de caractériser un matériau qui ne présente pas a priori de propriétés semi-conductrices. Seule la modélisation basée sur l'équation Mott-Schottky perdra de son intérêt. Pour revenir à la méthode de mesure, il s'agit d'acquérir les spectres d'impédance d'une électrode sur une fenêtre de stabilité électrochimique avec un pas en potentiel stable. [49] Or dans le cas de matériaux pseudo-capacitifs, l'amplitude de la réponse ampérométrique dépend de la différence de potentiel imposée. En effet, les processus faradiques majoritaires pour ce type de stockages de l'énergie sont des réactions dépendantes du potentiel. Aussi, les mesures de spectroscopie d'impédance, basées sur l'excitation du matériau par un signal voltamétrique sinusoïdal, vont-elles être dépendantes de la différence de potentiel linéairement imposé au système. Une spectroscopie d'impédance classique à l'OCV (potentiel à circuit ouvert) ne rend pas compte du comportement électrique du matériau actif durant son fonctionnement complet. Les conclusions et phénomènes observés à un potentiel fixé ne sont pas généralisables sur toute sa fenêtre de stabilité électrochimique. Les polymères conducteurs intrinsèques et leurs pics redox réversibles sont un bon exemple de l'impact majeur du potentiel sur la mesure par spectroscopie d'impédance. Une

série de spectres sur toute la fenêtre de stabilité permet de corriger ce problème. Les spectres aux potentiels caractéristiques du matériau peuvent alors être sélectionnés. Cet outil permet ainsi de mieux comprendre les mécanismes à l'œuvre pour des réactions faradiques spécifiques et les changements de conductivité qui en résultent.

Pour aller plus loin, l'étude de matériau non purement pseudo-capacitif est tout aussi pertinente. En pratique, des matériaux d'électrodes bien connus acceptés comme purement à double couche électrochimique comme certains dérivés carbonés ne stockent pas l'énergie uniquement selon des processus non-faradiques. [50] En étudiant l'étendue de la variation des signaux de spectroscopie d'impédance sur toute la fenêtre de stabilité électrochimique, il est alors possible de qualifier voir de quantifier le degré de stockage de type EDLC d'un matériau. De plus, la détermination des extrema en potentiel de la fenêtre d'un matériau d'électrode est parfois subtile. Un début d'oxydation ou de réduction à ses bornes peut s'avérer destructif sur le long terme. La représentation des spectres d'impédance obtenus en technique Mott-Schottky permet de contrôler les variations de comportement électriques à ces potentiels critiques.

En définitive, la méthode Mott-Schottky est un outil qui vient s'ajouter à l'étude des contributions faradiques et non-faradiques aux processus de stockage globaux de l'énergie par des méthodes bien connues telles que l'analyse Trasatti. [51] Cependant, la mise en place d'un outil de quantification général au domaine du stockage de l'énergie par mesure de déviation des spectres d'impédance, obtenu à l'OCV par exemple, nécessite encore un effort scientifique important sur le sujet. Dans le cadre de ce travail, la méthode sera utilisée pour étudier le caractère EDLC des processus de stockage mis en jeu lors du fonctionnement d'une électrode d' $\text{Al}@_3\text{Si}$  NTs dans un électrolyte aqueux. Un calcul du taux de dopage et du potentiel bande plate de la nanostructure sera ensuite effectué. Les nanoarbres crus originellement ont été dopés par des impuretés acceptrices. Comme dans le cas des électrolytes liquides ioniques, le dopage de type p ou n des nanostructures ne modifie pas leur performance.

### III.A.3. Mise en place de la méthode Mott-Schottky

L'application de la méthode Mott-Schottky sur une électrode nécessite la connaissance de la surface spécifique de celle-ci. Une telle information n'est pas facile à obtenir pour les nanostructures de silicium natives après leur oxydation à la sortie du bâti de croissance CVD. En effet, l'état de surface non contrôlé d'une électrode de silicium nanostructuré ne permet pas d'effectuer sur celle-ci une mesure de surface spécifique par adsorption multicouches de bonne précision avec un équipement conventionnel (technique communément appelée mesure BET basée sur la théorie développée par Brunauer, Emmett et Teller). [52] Les gaz classiquement utilisés en mesure de surface spécifique par BET tels l'azote, l'argon et le xénon ne s'adsorbent pas convenablement sur les surfaces apparentes de silicium oxydé pour que les hypothèses à la base de la théorie BET soient valides. Il est ainsi nécessaire de recourir à de l'absorption de gaz rare tel que le radon ou le krypton pourtant difficile à trouver dans des équipements de BET classiques. De plus la faible masse de nanomatériaux constituant une électrode, demande le recours à des équipements spécifiques capables de caractériser des échantillons de substrats solides de bonnes tailles.

De nombreuses tentatives ont été infructueuses lors des deux derniers travaux de thèse sur le sujet et seul des estimations peu précises de la surface spécifique ont pu être faite. Avec le développement de la couche d'alumine par ALD couvrante et exempte de défaut, l'utilisation de l'absorption multicouche pour déterminer la surface spécifique de la nanostructure de silicium redevient

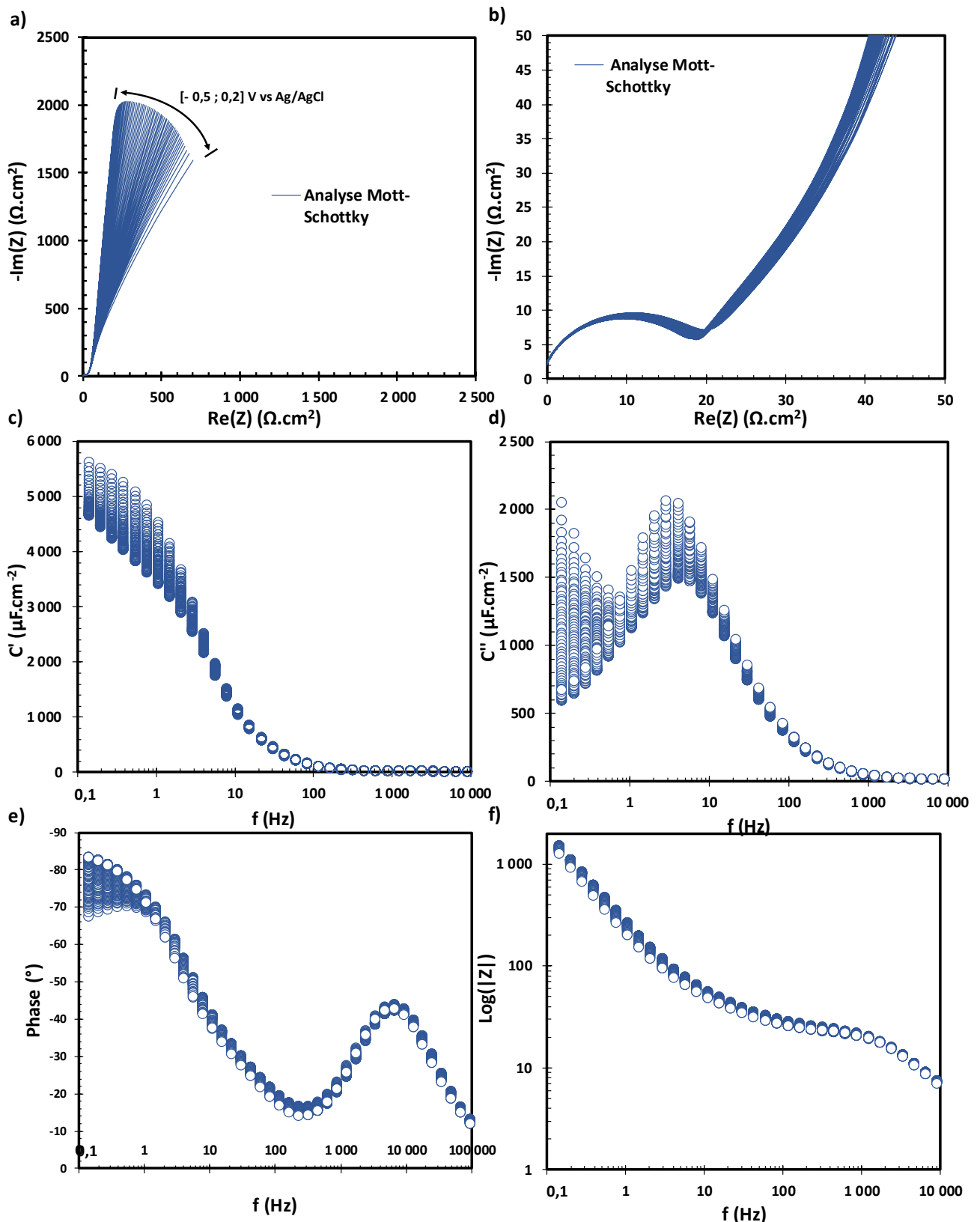
possible. Des gaz tels que l'azote ou l'argon sont connus pour s'adsorber facilement sur les couches d'alumine déposée par ALD en microélectronique en suivant la théorie BET.

En collaboration avec les équipes de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et notamment avec B. Daffos, spécialiste de détermination de surface spécifique de matériaux, des mesures par BET sur des électrodes de nanoarbres de silicium protégés par 3 nm d'alumine ont été mises en place. L'équipement d'adsorption multicouche disponible au laboratoire CIRIMAT est capable de caractériser des substrats de surface apparente de l'ordre du centimètre carré par adsorption d'azote. Pour les modélisations par la méthode Mott-Schottky, une surface spécifique d'électrode de 81,1 cm<sup>2</sup> pour un substrat de croissance de 1 cm<sup>2</sup> sera utilisée comme surface spécifique de semi-conducteur dans l'équation. On suppose ici que la surface totale mesurée par BET est électrochimiquement active. Une description de la méthode de caractérisation mise en jeux pour une électrode de nanoarbres de silicium protégés est disponible en **Annexe II** de ce manuscrit.

#### III.A.4. Caractérisation Mott-Schottky de l'interface

La méthode Mott-Schottky est utilisée sur une électrode de nanostructure de silicium protégée par diélectrique alumine. L'objectif est d'obtenir des informations supplémentaires sur l'interface nanostructure semi-conductrice et diélectrique en électrolyte aqueux. Une telle étude est pertinente pour démontrer l'intérêt du modèle Mott-Schottky pour les dispositifs de stockage supercondensateur. Dans un souci de cohérence avec les mesures précédentes, le matériau silicium étudié reste protégé par une épaisseur de 3 nm d'oxyde d'aluminium optimisée pour les électrolytes aqueux. Des spectres d'impédance selon des conditions identiques à l'étude spectroscopique précédente sont acquis à des potentiels successifs sur la fenêtre électrochimique. Pour rappel, la plage de fréquence est de 10 mHz à 200 kHz et l'électrolyte est une solution de sulfate de sodium à 0,2 M. Le « pas » voltampérométrique de mesure est sélectionné à 12,5 mV. Une étude sur une plage de potentiel de 0,7 V correspond donc à la mesure de 56 spectres d'impédance à écarts constants. L'évolution avec la différence de potentiel appliquée de chacun des signaux d'impédance caractéristiques est donnée en **Figure III.A.14**. L'analyse de ces résultats est ici qualitative, la mesure des propriétés intrinsèques de la nanostructure inorganique sera faite par modélisation sur la base de l'équation Mott-Schottky dans un second temps.

L'évolution des diagrammes de Nyquist selon le potentiel d'une électrode de Al@<sub>3</sub>Si NTs est donnée en **Figure III.A.14 a)** avec mise en évidence de la partie haute fréquence en **Figure III.A.14 b)**. La variation entre les spectres reste très faible quel que soit le potentiel de l'électrode et suit relativement fidèlement son augmentation : les signaux enregistrés se rapprochent et se stabilisent près de l'axe des imaginaires et du condensateur idéal avec l'accroissement du potentiel. Il est difficile de quantifier l'étendu de l'évolution des réponses en spectroscopie d'impédance des signaux mesurés sans référence connue. Cependant, la composante faradique des processus de stockage de l'énergie d'une électrode protégée par 3 nm d'oxyde aluminium semble très faible par analyse de l'allure des spectres d'impédance. De surcroît, le fonctionnement aux potentiels extrema de la fenêtre électrochimique choisie n'affecte que peu la réponse spectroscopique, la stabilité de l'électrode à ces potentiels est complète. La méthode Mott-Schottky illustre clairement cette résilience.



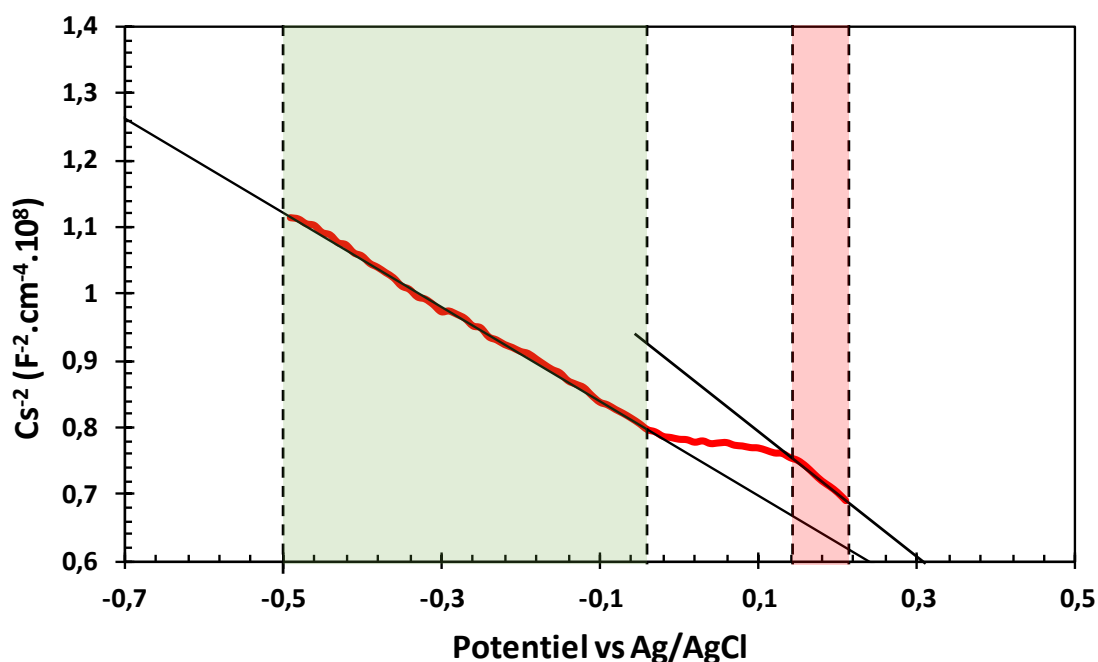
**Figure III.A.14 a)** Diagramme de Nyquist après caractérisation par spectroscopie d'impédance d'une électrode de MSCs à base de Al@SiNTs protégés par 3 nm d'alumine. Les acquisitions de spectroscopie sont répétées sur toute la fenêtre de stabilité de l'électrode afin de quantifier l'impact du potentiel sur la réponse en impédance. Mesures effectuées en montage 3 électrodes dans  $Na_2SO_4$  0,2M sur une plage de fréquence de 10 mHz à 200 kHz avec un pas en potentiel de 12,5 mV. **b)** Mise en évidence du demi-cercle de Warburg aux hautes fréquences à chacun des potentiels sélectionnés. **c), d), e)** et **f)** Diagramme de Bode représentant respectivement l'angle de phase, le module, la partie réelle et imaginaire de la capacité complexe de l'électrode étudiée en fonction de la fréquence et du potentiel appliqué.



L'impact de l'augmentation du potentiel à partir de 0,5 V est similaire sur les Diagrammes de Bode classiques présentés en **Figure III.A.14 c), d), e) et f)**. Le fonctionnement de l'électrode s'améliore et se rapproche d'un condensateur parfait avec le potentiel : augmentation de la fenêtre de fréquence d'utilisation, stabilisation de la capacité maximale, diminution des temps caractéristiques. En définitive, le comportement électrique du dispositif reste stable sur toute sa fenêtre de stabilité électrochimique. Le caractère pseudo-capacitif des mécanismes de stockage des porteurs de charges par le matériau est quasi inexistant. Les nanostructures de silicium protégées par de l'alumine sont bien capacitives même en électrolyte aqueux.

En dernière analyse, l'équation Mott-Schottky permet la modélisation de l'évolution de l'inverse de la capacité spécifique avec le potentiel. En connaissant la surface spécifique de l'électrode calculée précédemment (81,1 cm<sup>2</sup>), la constante diélectrique du matériau d'interface ( $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,7$  environ pour de l'alumine déposée par ALD) et la température absolue du système (environ 25°C), les caractéristiques intrinsèques de potentiel de bande plate et de taux de dopage du matériau semi-conducteur sont dérivables.

La **Figure III.A.15** reporte les mesures de l'inverse de capacité spécifique obtenue et leur interpolation par la méthode Mott-Schottky.



**Figure III.A.15** Diagramme Mott-Schottky avec évolution de l'inverse de la capacité d'une électrode de micro-supercondensateur Al@<sub>3</sub>SiNTs, tracé effectué à une fréquence de 1 Hz. Un tel tracé permet d'extraire la densité de dopant et le potentiel de bande du matériau dit « bulk », les nanoabres de silicium ici.

Le tracé met en évidence deux domaines de linéarité avec l'augmentation du potentiel, domaines 1 et 3 respectivement. Idéalement, l'inverse de la capacité au carré devrait diminuer linéairement selon une décroissance unique. Ce genre de comportement est néanmoins commun dans la littérature et identifie l'influence de réactions parasites dans l'électrolyte. [53] Il pourrait s'agir d'impuretés de l'électrolyte ou déposées sur le matériau d'électrodes. Une pente négative globale de la courbe indique que la majorité des porteurs de charges dans le silicium sont des accepteurs ce qui correspond bien à un semi-conducteur dopé p. En prolongeant les interpolations linéaires des deux domaines on obtient des taux de dopages  $t_{\text{dopage1}} = 4,7 \cdot 10^{19}$  et  $t_{\text{dopage2}} = 1,2 \cdot 10^{19}$  dopants par cm<sup>3</sup> et des potentiels de bande plate correspondant  $V_{\text{BP1}} = 0,653$  et  $V_{\text{BP2}} = 0,473 \pm 0,20$  V vs ESH pour les

domaines 1 et 2 respectivement. Les taux de dopage en dopants accepteurs sont cohérents avec les estimations effectuées durant la croissance CVD autour  $1.10^{19}$  dopants par  $\text{cm}^3$ . Le potentiel de bande plate d'une électrode de silicium dopé p à hauteur de  $1,5.10^{16}$  dopants par  $\text{cm}^3$  a été mesuré par méthode Mott-Schottky par Allen J. Bard à  $0,10 \pm 0,15$  V vs ESH dans un sel de tetra(t-butylammonium)perchlorate (TBAP) à 0,1 M dissous dans l'acétonitrile. [54] Les variations entre les valeurs mesurées sur électrode de silicium s'expliquent par les différences de cristallinité des deux matériaux. Les électrodes utilisées pour l'analyse dans l'acétonitrile sont faites d'un monocristal de silicium cru selon la direction [001]. Les mesures Mott-Schottky sont néanmoins faites sur une surface exposant le plan cristallographique (211) à la solution alors que les nanoarbres crus épitauxialement selon la direction [001] exposent les plans de la famille {100} à l'électrolyte. Les variations de l'énergie des niveaux de bande plate mesurés s'expliquent donc par la direction cristallographique caractérisée en plus des différences de taux de dopage.

## IV. Fonctionnement des MSCs silicium fonctionnalisés par alumine

### IV.A. Caractérisations en micro-dispositifs complets

#### IV.A.1. Performances galvanostatiques

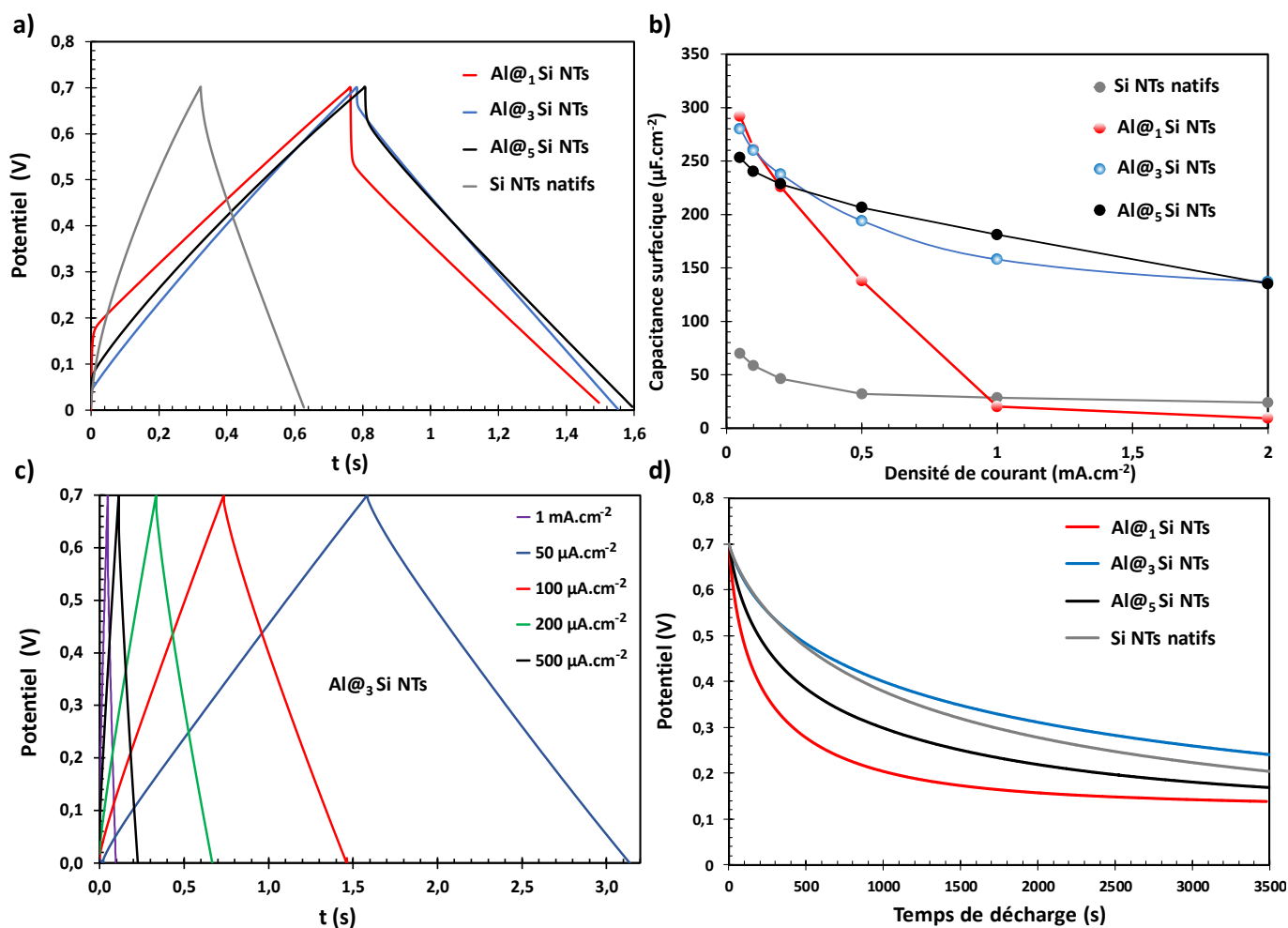
La recherche d'un compromis entre protection des nanostructures et performances capacitatives se prolonge avec l'étude en micro-dispositifs symétriques complets. Sachant que le fonctionnement d'un dispositif complet peut différer des résultats obtenus en demi-cellules, l'épaisseur de diélectrique reste toujours un paramètre clé. Afin de simuler au mieux un micro-supercondensateur lors de son fonctionnement standard, l'analyse par cyclage galvanostatique à potentiel limité est spécifiquement choisie.

Les mesures obtenues à une densité de courant de  $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour des dispositifs à épaisseurs d'alumine variables sont exposées en **Figure IV.A.16 a)**. Le signal ampérométrique acquis pour un MSC à électrodes de nanoarbres natifs se distingue largement des autres par sa rapidité de charge et décharge. Son allure générale est proche du triangle ampérométrique classique des supercondensateurs parfaits bien que ses cotés soient incurvés par réactions faradiques. Le dispositif est donc relativement peu résistif malgré les résultats des mesures d'impédance décrits plus hauts. Cela peut s'expliquer aisément par le faible régime de courant utilisé. Les réactions d'oxydoréductions à cinétique lente mises en évidence aux bornes de la fenêtre électrochimique par voltampérométrie cyclique se font pleinement à une densité ampérométrique de  $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Une augmentation de la densité de courant verrait une augmentation des résistivités interfaciales et de l'électrolyte. (cf. **Annexe III**). L'étude est de plus menée en montage micro-dispositif complet cette fois-ci : l'ajout d'une interface matériau actif/électrolyte change la gamme de potentiel à laquelle est soumise chaque électrode.

L'amplitude temporelle des cycles de charge /décharge galvanostatique des nanoarbres protégés est sensiblement la même quelle que soit l'épaisseur de l'alumine déposée atteignant 1,5 s environ à  $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Néanmoins et comme observé précédemment lors de l'étude des matériaux d'électrodes, le caractère résistif du micro-dispositif à électrode  $\text{Al}@_1\text{SiNT}$  est important : la chute ohmique de 0,19 V correspond à 28 % de la charge totale du micro-supercondensateur. L'allure globale des signaux mesurés pour les autres épaisseurs est proche d'un supercondensateur idéal pouvant être assimilé à un triangle isocèle dont les côtés de même longueur voient la charge et la décharge de la micro-unité.

À partir des mesures galvanostatiques précédentes, les évolutions de la capacité surfacique de chacun des micro-dispositifs en fonction de la densité de courant employée sont tracées. Les résultats

sont comparés en **Figure IV.A.16 b)**. Les tendances observées spécifiquement à  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  se retrouvent aux différents régimes ampérométriques. Les nanoarbres natifs démontrent des performances limitées avec un maximum de capacité surfacique de  $70 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . À l'opposé, les dispositifs protégés atteignent des extrema compris en 250 et  $295 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour chacune des nanostructures. La stabilité du comportement capacitif de l'unité de stockage à  $1 \text{ nm}$  d'alumine est compromise à partir de  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , nouvelle preuve de l'insuffisante protection fournie par cette épaisseur de diélectrique. Les défauts de la couche protectrice de  $1 \text{ nm}$  d'alumine sont exacerbés en montage complet : selon leur géométrie l'une des électrodes jouera préférentiellement le rôle de l'anode et l'autre celui de la cathode. Aussi, la différence de potentiel électrique locale subit par la couche de  $1 \text{ nm}$  d'alumine sera variable selon l'électrode et l'impact des défauts sur le comportement capacitif plus important qu'en demi-cellule.



**Figure IV.A.16** Caractérisations électrochimiques en dispositif complet des micro-supercondensateur à électrodes de nanoarbres de silicium avec variation de l'épaisseur de diélectrique dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0,2 \text{ M}$  sur une plage de potentiel de  $0,7 \text{ V}$ . **a)** Comparaison de la réponse galvanostatique à  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . **b)** Dérivation des valeurs de capacités surfaciques correspondant aux mesures galvanostatiques précédentes et comparaison avec un dispositif n'ayant pas subi l'addition de diélectrique nanométrique. **c)** Etude de la réponse galvanostatique d'un micro-supercondensateur protégé par  $3 \text{ nm}$  d'alumine avec variation de la densité de courant. **d)** Autodécharge de dispositifs complets avec variation de l'épaisseur de l'alumine sur  $3500 \text{ s}$  après charge à  $0,7 \text{ V}$  pendant  $10 \text{ min}$ .

Ainsi d'après les mesures précédentes en demi-cellule et en micro-dispositif complet, une épaisseur de  $3 \text{ nm}$  semble pour l'instant le meilleur compromis entre protection et performance électrochimique. En ce sens, la **Figure IV.A.16 c)** se concentre sur l'analyse galvanostatique complète d'un micro-dispositif à électrode  $\text{Al}@_3\text{Si}$ NTs et présente les signaux acquis à chaque régime de courant.

Le comportement préalablement observé à  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  est conservé aux différentes densités de courant avec cependant une diminution logique de l'amplitude temporelle de charge / décharge avec l'augmentation de la densité de courant.

Les performances capacitives démontrées ici sont largement en retrait par rapport aux MSCs basés sur des dérivés carbonés disponibles dans la littérature. [55] Comme mentionné plus haut ce chapitre ne prétend pas proposer une alternative haute performance à ces matériaux d'électrode mais œuvre à gommer certaines faiblesses des nanostructures de silicium. Le chapitre 4 amènera en revanche des pistes dans ce sens.

L'une des faiblesses principales de la technologie des supercondensateurs (face à leurs concurrents générateurs électrochimiques secondaires par exemple) reste leur forte autodécharge. La caractéristique dite « d'autodécharge » et plus précisément la « vitesse d'autodécharge » quantifie la vitesse avec laquelle un dispositif supercondensateur préalablement chargé à son potentiel de travail se décharge jusqu'à revenir à son état initial. L'autodécharge du système constitue un paramètre crucial souvent ignoré des études de dispositifs supercondensateurs disponibles dans la littérature. L'expérimentateur peut réaliser la mesure de cette autodécharge en appliquant une charge à potentiel constant pour une durée variable, puis en laissant le dispositif en circuit ouvert. L'évolution temporelle de la différence de potentiel du circuit donne le temps durant lequel le condensateur conserve sa charge, déterminant le champ d'applications possible du dispositif. [56] La différence de potentiel aux bornes d'un dispositif laissé à décharger dans un circuit ouvert suit une décroissance logarithmique typique.

La vitesse d'autodécharge dépend du niveau de tension imposé au dispositif, des impuretés de l'électrolyte, de la température du système et des défauts du séparateur. L'autodécharge d'un supercondensateur est induite par 4 mécanismes principaux : courant de fuite (impuretés du séparateur majoritairement), surtension aux électrodes (initiation de réactions parasites irréversibles), dispersions des charges et diffusions liées aux processus d'oxydation avec les impuretés. Par ajout d'alumine on espère supprimer complètement cette dernière source d'autodécharge parasite.

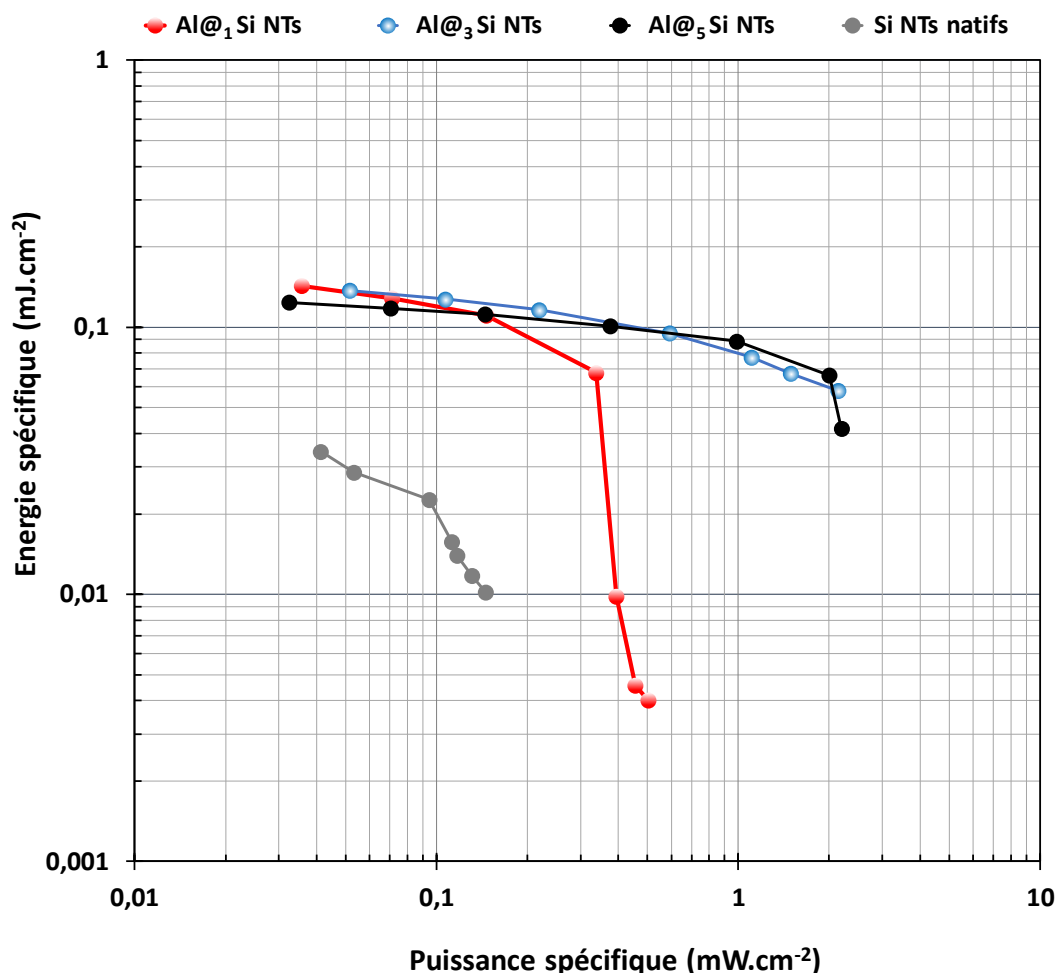
Un mode opératoire classique passe par la charge d'un dispositif complet durant 10 minutes à potentiel constant et l'acquisition de l'autodécharge tant que l'évolution de la différence de potentiel du circuit est de plus de  $10 \text{ mV}/\text{min}$ . [27] L'autodécharge des micro-dispositifs étudiés dans ce chapitre est donnée en **Figure IV.A.16 d)**. Le dispositif à nanostructures natives présente l'une des autodécharges les plus faibles, seule la protection par  $3 \text{ nm}$  de diélectrique permet de faire mieux. Ce résultat est au premier abord en désaccord avec les analyses électrochimiques ultérieures. Il peut néanmoins s'expliquer par la faible résistivité du dispositif complet quand soumis à des régimes de courants faibles (et donc en configuration circuit ouvert). De toutes les alternatives protégées, le MSC à électrode  $\text{Al}@_3\text{SiNTs}$  démontre l'autodécharge la plus faible.

#### IV.A.2. Analyse des performances de stockage

En conclusion de l'étude des performances capacitives pures des MSCs avec évolution d'épaisseur d'alumine protectrice, un diagramme de Ragone est choisi afin de visualiser l'impact du régime de courant employé sur la capacité de stockage de chaque dispositif et leur rapidité. Les unités avec lesquelles le diagramme est tracé sont extensives et doivent être adaptées à l'application visée. Comme discuté dans le chapitre I, l'empreinte surfacique de l'unité de stockage de dimension micrométrique est un paramètre décisif lors de sa mise en application. Aussi les performances de puissance et d'énergie seront rapportées à la surface 2 D propre des micro-supercondensateurs étudiés.

La **Figure IV.A.17** présente une comparaison des performances des micro-supercondensateurs à base de nanoarbres de silicium sous la forme d'un diagramme de Ragone. Comme montré précédemment, les nanoarbres natifs et couvert d'une épaisseur de 1 nm d'alumine seulement partagent des comportements similaires avec l'augmentation de la densité de courant. Leurs énergies spécifiques respectives chutent drastiquement à partir de 100 et 200  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  de densité de courant respectivement. L'apport du diélectrique protecteur est tout de même décelable puisque qu'une couche de 1 nm d'alumine par ALD même poreuse permet de doubler la densité de courant seuil avant chute radicale de l'énergie stockée. À l'opposé, les nanostructures couvertes de 3 et 5 nm résistent parfaitement à l'augmentation du régime de courant même jusqu'à 5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La chute modérée de performance pour l'échantillon couvert de 5 nm peut s'expliquer par sa plus grande résistivité. L'énergie de ces deux micro-dispositifs se maintient autour de 0,1  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec des puissances maximums autour de 2  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Le choix de l'épaisseur optimale de diélectrique en dispositif MSCs complet n'est pas aussi péremptoire que dans le cas de demi-cellules. Les écarts entre les dispositifs construits à partir d'électrode de  $\text{Al}@_3\text{SiNTs}$  ou de  $\text{Al}@_5\text{SiNTs}$  sont négligeables. Cependant, l'option de la structure inorganique fonctionnalisée par 3 nm d'oxyde d'aluminium demeure privilégiée par simple considération d'économie de matériaux. Les épaisseurs charnières pour lesquelles les propriétés de diélectrique pures et isolantes de l'alumine deviendraient néfastes au stockage de type supercondensateur sont repoussées au-delà de 5 nm d'oxyde en dispositif complet. Une étude théorique auxiliaire serait nécessaire afin de déterminer clairement cet extremum.



**Figure IV.A.17** Diagramme de Ragone reportant les performances en puissance et en énergie spécifique des micro-supercondensateurs à base de nanoarbres de silicium selon l'épaisseur d'alumine protectrice déposée par ALD.

## IV.B. Résilience au cyclage électrochimique

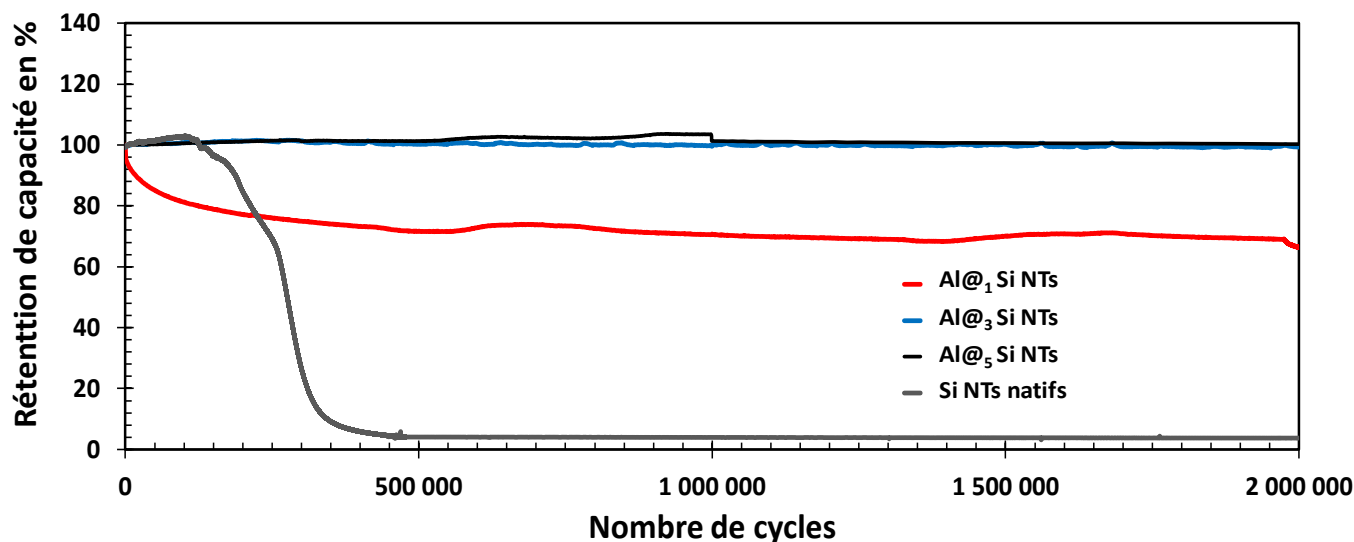
### IV.B.1. Etude galvanostatique longue durée

L'une des caractéristiques singulières des nanostructures de silicium face aux matériaux alternatifs pour application supercondensateur est leur stabilité extrême au cyclage galvanostatique. Il a été démontré auparavant qu'un micro-supercondensateur fait de nanoarbres de silicium protégés par une couche de 3 nm d'alumine est capable de conserver 99 % de sa capacité initiale après plus de 5 millions de cycles de charge / décharge. Il s'agit d'ailleurs d'une performance quasi-inégalée dans le domaine. [14] L'important contrôle de l'état de surface de la nanostructure garantie par la couche de diélectrique permet également d'atteindre des potentiels de stabilité électrochimiques plus importants par surtensions aux interfaces électrode / électrolyte (jusqu'à 6 V en liquide ionique EMI-TFSI). L'ouverture vers les électrolytes aqueux pose la question de la conservation de cette caractéristique singulière. Bien qu'extrêmement stable chimiquement dans des milieux aqueux comme  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le dioxyde d'aluminium déposé par ALD subit cependant une dégradation lente après une immersion supérieure à une vingtaine de jours. Néanmoins, à l'intérieur d'un micro-supercondensateur complet en fonctionnement la solution aqueuse contenant les sels ioniques n'est pas laissée au repos comme cela est le cas dans les tests par immersion. [32] Au contraire sous l'effet des potentiels qui lui sont imposées, les ions qui la composent vont s'adsorber et se désorber sur les électrodes du dispositif au rythme de ces charges et décharges. Les réactions d'hydratation peuvent alors être restreintes. Les propriétés de résilience chimique du diélectrique alumine sont impactées par la nature du sel ionique dissout dans la solution aqueuse. De nouveau, différentes épaisseurs d'oxyde d'aluminium sont caractérisées.

La méthode la plus simple et la plus précise pour la quantification de la stabilité des micro-dispositifs en milieu aqueux pendant leur fonctionnement reste la mesure de l'évolution de leur capacité spécifique et de leur efficacité Coulombique par cyclage galvanostatique. Une densité de courant intermédiaire de  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  est choisie afin de simuler l'utilisation normale du composant. Même si l'étude en montage complet peut modifier les plages de stabilité voltampérométrique d'un dispositif complet par rapport à une demi-cellule, le potentiel mesuré est limité à 0,7 V comme fenêtre de stabilité électrochimique du matériau étudié. Enfin l'enchaînement intensif de cycles galvanostatiques n'est lancé qu'après stabilisation électrochimique du dispositif par un traitement en voltampérométrie cyclique de 500 cycles sur une fenêtre de potentiel absolue de 0,7 V et selon une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ce mode opératoire typique sera réutilisé tout au long de ce manuscrit bien que la fenêtre de potentiel se verra adaptée au système étudié.

Les résultats de rétention de capacité électrochimique de micro-dispositifs à nanoarbres de silicium optimisés recouverts de différentes épaisseurs d'alumine sont donnés en **Figure IV.B.18**. Les MSCs fonctionnalisés par 3 et 5 nm d'alumine ne subissent quasiment aucune modification de leur performance capacitive après 2 millions de cycles de charge/décharge galvanostatique. Pour charger les micro-unités à 0,7 V en suivant une répétition aussi extrême, l'expérimentation demande une durée temporelle de 2 mois environ. Les phénomènes d'hydratation de l'alumine par les molécules d'eau, s'il y en a, n'affectent donc pas la capacité spécifique des dispositifs. Une étude post-mortem par microscopie par balayage d'électrons et analyse dispersive en énergie permettra de renseigner l'impact des réactions chimiques avec le milieu aqueux (l'adjectif « post-mortem » employé ici n'est qu'un qualificatif usuel du domaine des accumulateurs rechargeables. Les micro-dispositifs de cette étude ne sont pas défectueux après deux millions de cycles et peuvent supporter des répétitions plus longues sans problème. Le caractère mortifère découle plutôt de l'ouverture des « entrailles » d'un dispositif après son fonctionnement). À l'inverse, en l'absence complète d'oxyde d'aluminium, la capacité spécifique du dispositif à électrode de silicium natif s'écroule dès 50 000 répétitions de charge / décharge. L'oxyde

de silicium en contact avec le milieu aqueux est électrochimiquement résistif et se dissout sous la forme de composés d'acide silicique. Les performances capacitives en sont dégradées et une nouvelle surface de silicium pur se révèle à l'électrolyte continuant le processus d'oxydation / dissolution du matériau capacitif.



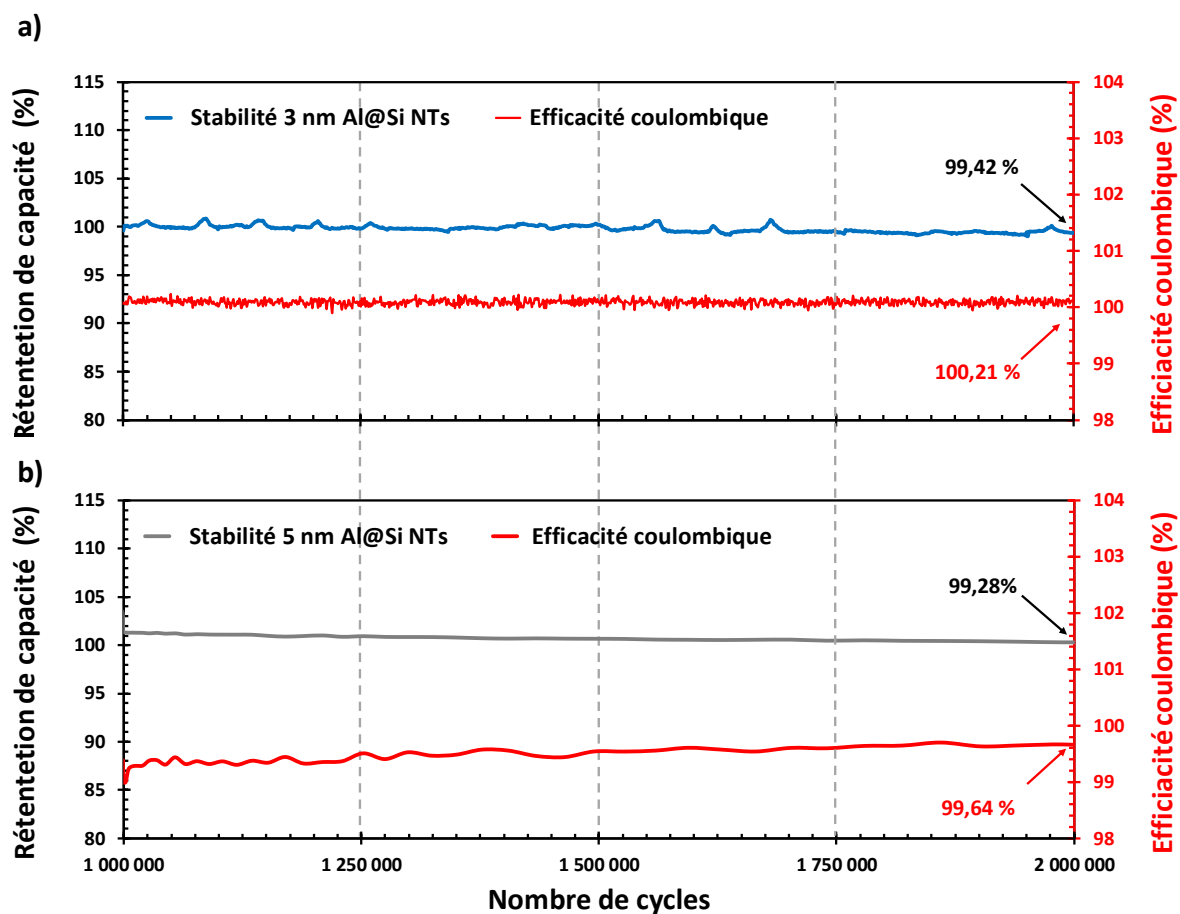
**Figure IV.B.18** Rétention de capacité de micro-supercondensateur à nanoarbres de silicium avec variation de l'épaisseur de diélectrique. Dispositifs soumis à des charges et décharges galvanostatiques à une densité de courant de 0,5 mA.cm<sup>-2</sup> dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,2 M avec potentiel limité à 0,7 V.

Le cas de la protection par 1 nm d'alumine est intermédiaire : les imperfections et autres pores de la couche d'oxyde par ALD vont entraîner une dégradation chimique similaire des interfaces silice / électrolyte puis silicium / électrolyte. L'évolution de la capacité mesurée est toutefois bien différente des nanostructures de silicium non fonctionnalisées. La capacité décroît ici immédiatement après les premiers cycles de charge / décharge et atteint un plateau stable à 75 % de la capacité initiale après 450 000 répétitions environ. Une hypothèse pouvant expliquer ce comportement peut être faite en assimilant le phénomène d'attaque chimique de l'électrolyte au niveau des pores de l'alumine à la piqûration de métaux (accélération locale et ciblée de la vitesse de corrosion d'un métal au niveau d'une faiblesse ou d'une fissure). À l'intérieur de la cavité mettant à jour le silicium pour les molécules d'eau, la corrosion entraîne l'augmentation du degré d'acidité du milieu à l'intérieure de celle-ci et augmente l'efficacité locale de l'attaque. Le début de la dégradation du matériau actif et donc des performances capacitives va être plus rapide. Le ralentissement de la décroissance s'explique alors par la fermeture aléatoire de canaux d'attaques par contrainte mécanique durant le cyclage et la charge / décharge d'ions, mais aussi par passivation locale du silicium. Un équilibre s'établit alors au bout de 500 000 cycles dans l'attaque du silicium avec la fermeture de canaux.

Une autre hypothèse se base sur la théorie du couplage galvanique en l'occurrence défavorable ici. Le matériau le plus vulnérable à la corrosion par le milieu aqueux, donc le moins « noble », est l'oxyde de silicium et l'alumine est alors le « matériau noble ». Les surfaces d'oxyde de silicium en contact avec l'électrolyte, sont en large minorité face aux surfaces d'alumines. La corrosion y est alors plus importante et localisée par déplacement galvanique local. Comme l'oxyde de silicium est en contact avec le matériau noble alumine, une corrosion cavernueuse se produit localement et augmente encore la virulence de l'attaque. Le ralentissement de la décroissance advient aussi par fermeture des pores

exposés. En définitive, le constat est similaire dans les deux cas quel que soit le phénomène d'attaque. Une protection par 1 nm ne fournit donc pas une stabilité assez élevée en vue d'une application supercondensateur.

La figure présentée précédemment ne permet pas de dissocier convenablement les mesures obtenues pour des épaisseurs de 3 et 5 nm proches de 99 % de rétention de capacité. Les **Figures IV.B.19 a) et b)** présentent donc l'évolution de la rétention de capacité spécifique pour chacun des micro-dispositifs à partir du million de cycles. L'efficacité coulombique est ensuite dérivée des mesures galvanostatiques et présentée en axe secondaire. Un dispositif supercondensateur à mécanisme EDLC se doit d'approcher une efficacité de 100 % pour lesquelles qu'il n'y a pas de réactions chimiques entre électrolyte et matériau d'électrode.



**Figure IV.B.19 a) b)** Rétention de capacité sur le deuxième million de cycle charges/décharges de micro-supercapaciteur à nanoarbres de silicium avec 3 nm et 5 nm d'alumine respectivement. Comparaison de la capacité surfacique et de l'efficacité coulombique finales de chaque micro-unité. Dispositifs soumis à une densité de courant de 0,5 mA.cm<sup>-2</sup> dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,2 M avec potentiel limité à 0,7 V.

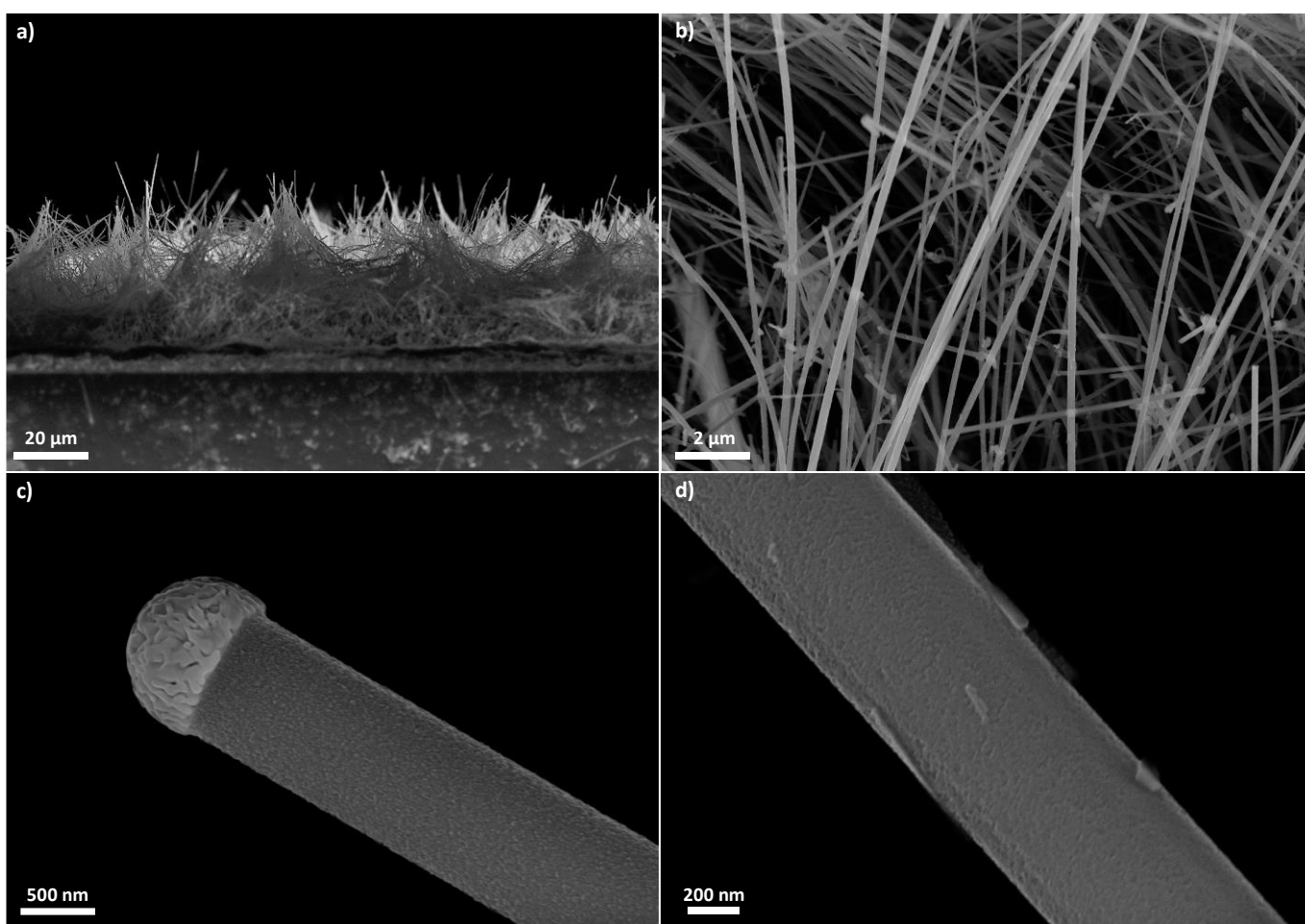
Les performances des deux matériaux sont une nouvelle fois similaires en dispositif complet. De façon assez surprenante au premier abord, la capacité du dispositif protégé par 5 nm de diélectrique dépasse d'environ 1 % la valeur de sa capacité initiale après 1 million de cycles. Ce phénomène peut s'expliquer par les limitations techniques propre au programme EC-Lab vendu par l'entreprise Bio-Logic. Il n'est pas possible de dépasser le million de cycles de charges/ décharges galvanostatiques pour une seule étape de mesure. Il faut alors séparer le cyclage total en deux étapes s'enchainant de quelques millisecondes. La valeur de capacité mesurée après ce temps de flottement varie souvent légèrement pour retrouver la valeur initiale après un nombre de cycles donné. Dans le cas du MSCs recouvert de 3 nm d'alumine, le signal global admet un bruit supérieur bien que la stabilité soit plus importante. Pour



les deux épaisseurs les plus importantes de couche d'alumine protectrice, la stabilité extrême des micro-supercondensateurs à nanostructures de silicium est bien conservée. La généralisation du matériau pour tous les types d'électrolyte est définitivement démontrée.

#### IV.B.2. Analyse « post-mortem »

La morphologie de l'électrode de micro-supercondensateur protégée par 3 nm d'alumine après cyclage intensif est étudiée par microscopie à balayage électronique sous une tension d'accélération de 15 kV. L'aspect de l'électrode après ouverture de la cellule électrochimique est donné en **Figure IV.B.20**. Afin de se débarrasser des traces de l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , un rinçage abondant de l'électrode à l'eau distillée a été effectué dès l'ouverture de la cellule. Celle-ci est ensuite laissée à sécher pendant une nuit avant de réaliser la caractérisation par microscope.



**Figure IV.B.20** Clichés par microscopie à balayage de l'état de la nanostructure inorganique d' $\text{Al}@_3\text{Si}$  NTs après 2 millions de cycles de charges / décharges galvanostatiques à une densité de courant de  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les images ont été enregistrées avec un angle de  $90^\circ$  par rapport la surface de l'échantillon et une tension d'accélération électronique de 15 kV (modèle de type GEMINI-SEM de la marque Carl Zeiss Microscopy).

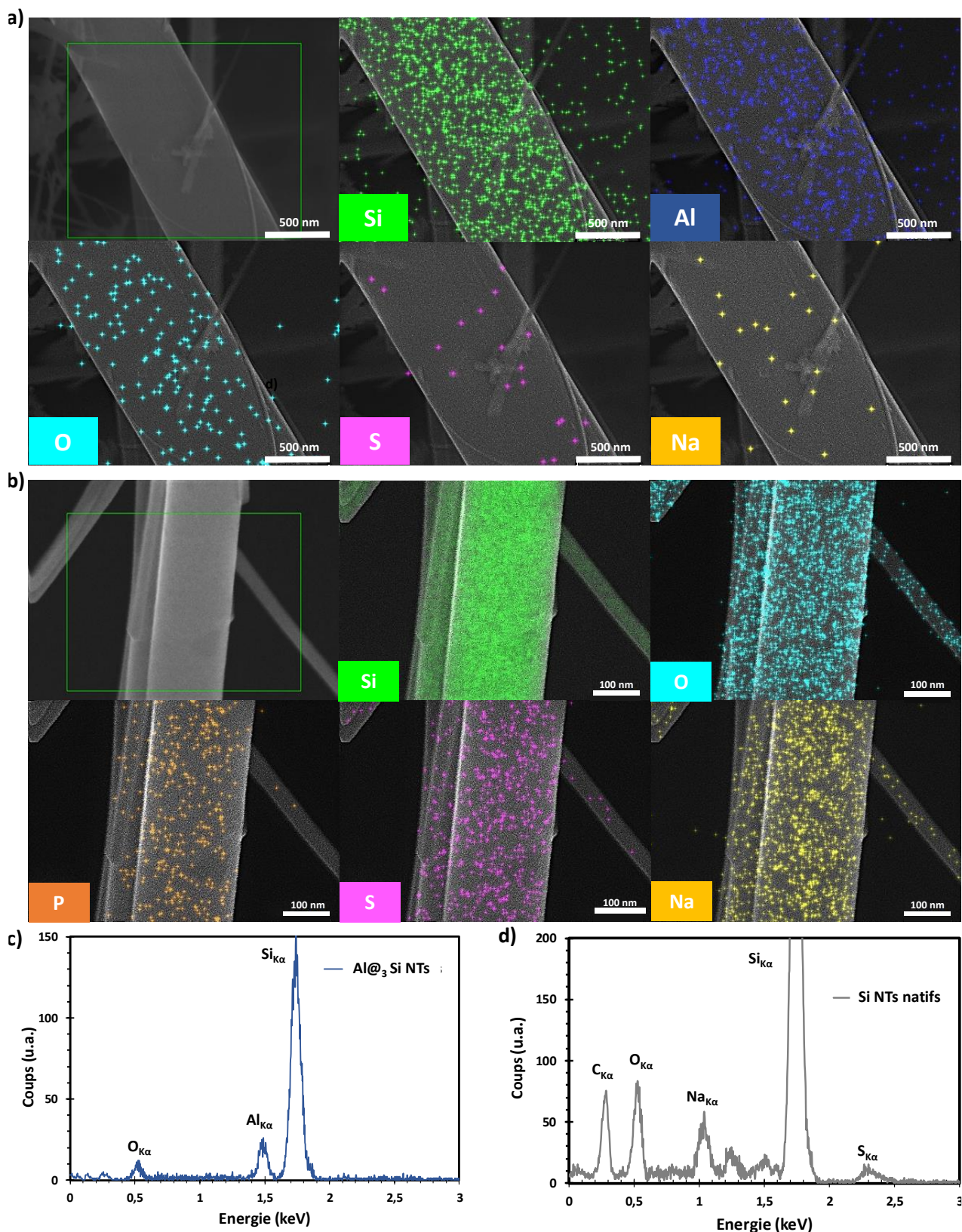
L'électrode présente ainsi des « paquets » de nanoarbres enchevêtrés par pression à l'intérieur de la cellule électrochimique en configuration « sandwich » et par stress mécanique dû au liquide de rinçage, **Figure IV.B.20 a)**. L'intégrité générale de la nanostructure semble tout de même conservée après un test de résilience électrochimique de plus de 2 mois. Les troncs et fils de la nanostructure présentent par contre un aspect rugueux lorsqu'observé à l'échelle nanométrique **Figure IV.B.20 b)**,

puis **c)** et **d)** principalement. Il s'agit à première vue soit de nanocristaux de sel de l'électrolyte qui n'ont pu être supprimé lors de l'étape de rinçage aqueux, soit de l'état de la couche d'alumine après des cycles répétés de charges / décharges de porteurs ioniques. Le matériau actif n'est en rien modifié électrochimiquement. Seule l'hydratation par molécules d'eau peut affecter l'épaisseur et la rugosité de l'alumine. Il est tout de même aussi probable que les rugosités observables à l'échelle nanométrique sur le matériau d'électrode soient des nanocristaux de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

En complément de l'étude par microscopie à balayage menée plus haut, une analyse dispersive en énergie (EDS) d'un « tronc » de silicium d'une électrode protégée par 3 nm d'alumine après cyclage galvanostatique intensif est présentée en **Figure IV.B.21 a)**. L'aspect morphologique de la nanostructure est quasi-inchangée après 2 millions de cycles de charges/décharges. L'analyse spectrale correspondante est donnée en **Figure IV.B.21 c)** pour des énergies comprises entre 0 et 3 keV. Elle ne met pas en évidence de contamination de la part de l'électrolyte. Seuls les pics caractéristiques des raies alphas de l'oxygène, de l'aluminium et du silicium sont identifiables à 0,5, 1,5 et 1,75 keV respectivement. Les pics du sodium et du soufre ne sont pas clairement repérables. La méthode EDS atteint néanmoins sa limite de précision pour des dimensions inférieures au micromètre, il n'est donc pas étonnant que des cristaux de taille nanométriques ne soient pas décelables par celle-ci. La cartographie laisse tout de même apercevoir un début de signal pour les deux atomes en question. Le nombre de coups reçus par le capteur n'est pas significatif cependant.

À l'inverse, l'analyse EDS d'un tronc de silicium natif après cyclage intensif, en **Figure IV.B.21 c)** et **d)**, montre la présence des atomes de sodium et soufre en quantité plus importante. Leurs pics de raie  $K_\alpha$  sont enregistrés à 0,3 et 2,3 keV respectivement. Une pollution au carbone est également décelée et provient sans doute de poussières déposées sur l'électrode lors du séchage de celle-ci. En définitive, l'analyse EDS met en évidence la contamination des nanostructures par les sels de l'électrolyte après le cyclage. La protection par alumine diminue substantiellement celle-ci et la cantonne à des cristallites de 50 à 100 nm de largeur régulièrement repartis sur la nanostructure. Une étude par spectrométrie photoélectronique X viendrait définitivement trancher la question de l'hydratation de l'alumine en renseignement sur le type de liaison à la surface de l'oxyde d'aluminium.

L'hypothèse de l'hydratation demande également d'autres analyses. L'accroissement relatif de l'épaisseur d'une couche mince d'alumine par ALD après 60 jours immergée dans de l'eau pure n'est que de 10 %. Il est difficile par microscopie à transmission électronique d'observer cette effet sur un nanofil recouvert de seulement 3 nm d'oxyde d'aluminium.



**Figure IV.B.21** Etudes par analyse dispersive en énergie (EDS) d'un « tronc » de silicium d'une électrode protégée ou non par de l'alumine après cyclage galvanostatique intensif sur plus de 2 millions de charges/décharges. La recherche se base sur les éléments caractéristiques de l'électrolyte aqueuse utilisée i.e. le sodium et le soufre. Analyse effectuée à une tension d'accélération électronique de 15 kV et à un angle de 90° par rapport à la surface du substrat étudié. **a)** Cartographie EDS d'un tronc protégé par de l'alumine, **c)** analyse spectrale correspondante. Etude comparative sur un tronc de silicium natifs, **Figures b)** et **d)** respectivement.

## IV.C. Impact des résultats en électrolyte aqueux

### IV.C.1. Validation de concept

Les analyses morphologiques après cyclage par microscopie à balayage de MSCs silicium protégé viennent appuyer les conclusions émises précédemment par mesures électrochimiques : la protection par diélectrique des MSCs silicium est démontrée en électrolyte aqueux avec une stabilité électrochimique totale. De plus, comme dans les liquides ioniques, **le stockage d'énergie d'une électrode de silicium protégé se fait par double couche électrochimique**. La technologie des micro-supercondensateurs silicium trouve ici une réponse à l'une de ses faiblesses historiques, l'incompatibilité avec les milieux aqueux. Avec l'ouverture sur un pan entier des électrolytes utilisées dans le stockage de l'énergie, la flexibilité et adaptabilité du matériau silicium en sont largement renforcées. En effet, le retour aux électrolytes aqueux, non-inflammable et non-toxique, s'opère pour de nombreuses applications tel le stockage par accumulateurs secondaires. [57], [58] Par ailleurs, de nouveaux procédés de modification, d'addition de matériaux et de fonctionnalisation s'ajoutent aux possibilités déjà démontrées pour ce matériau. Des pistes seront investiguées dans le chapitre suivant pour conclure par la réalisation d'un matériau d'électrode de micro-supercondensateur à performances supérieures. Le **caractère multifonctionnel** des nanostructures de silicium pour applications en micro-dispositif est consolidé.

Dans une optique applicative, l'utilisation de milieux aqueux nécessite des mesures de sécurité plus légères et l'acquisition de moyens techniques plus limités, problématiques critiques en milieu industriel. Par cette ouverture à de nouveaux solvants, l'avancement vers l'applicatif est réel. La proposition de valeur offerte par la technologie de micro-supercondensateurs silicium est renforcée et diversifiée : le niveau de maturité commercial de la technologie est amélioré.

En définitive, pour la communauté des électrochimistes, ces résultats dépassent le seul sujet du silicium pour applications supercondensateur. La vision des matériaux diélectriques comme inutilisables, car épais et résistif, pour des applications nécessitant de bonnes conductivités électroniques est remise en cause à l'échelle nanométrique. Les oxydes métalliques diélectriques à faible épaisseur sont ainsi capable de combiner protection chimique et mécanique avec conductivité électrique. De telles caractéristiques pourraient trouver des applications immédiates dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie.

———— CONCLUSION CHAPITRE III ————

L'étude de l'impact de la fonctionnalisation par un diélectrique nanométrique sur le comportement en électrolyte aqueux de micro-supercondensateurs silicium a permis de confirmer les attentes suscitées par les résultats obtenus en dispositif solide au chapitre précédent. Une électrode faite de nanoarbres de silicium optimisés et couverts de 3 nm d'oxyde d'alumine démontre des propriétés électrochimiques remarquables en électrolytes aqueux : un comportement capacitif quasi-idéal, une fenêtre électrochimique large de 0,7 V, une résistance au transfert de charges de seulement 18  $\Omega$ , une capacité maximale de 2,77 mF.cm<sup>-2</sup> à 0,1 V.s<sup>-1</sup> et un temps caractéristique de 51 ms. La modélisation du comportement fréquentiel de son impédance à l'aide du modèle électrique de Fletcher et al. confirme sa capacité à stocker de l'énergie électrique par une double couche électrochimique. Contrairement aux a priori sur les matériaux diélectriques en électrochimie, la couche nanométrique a été montrée comme non résistive et essentielle pour le fonctionnement en milieu aqueux. Une étude de spectroscopie d'impédance approfondie a été menée par analyse Mott-Schottky. Le caractère EDLC a ainsi été confirmé et un taux de dopage des nanoarbres de silicium de  $1,2 \times 10^{19}$  dopants par cm<sup>-3</sup> a été mesuré en accord avec les estimations obtenues lors des croissances CVD. La caractérisation électrochimique en dispositif complet de nanoarbres protégés par alumine met en évidence l'intérêt de la fonctionnalisation pour le fonctionnement en milieu aqueux : une stabilité totale sur plus de deux millions de charges/décharges sous 0,5 mA.cm<sup>-2</sup> avec moins de 0,5 % de perte de capacité. La bonne conductivité des électrolytes aqueux permet d'atteindre une capacité spécifique de 290  $\mu$ F.cm<sup>-2</sup> et des densités d'énergies de 0,07 à 0,15 mJ.cm<sup>-2</sup> pour des densités de puissance de 0,05 à 2 mW.cm<sup>-2</sup>. La faiblesse intrinsèque du silicium est résolue : les électrolytes aqueux sont définitivement utilisables pour les micro-supercondensateurs à nanostructures de silicium.

---

## V. Références

- [1] F. Le Formal, N. Tétreault, M. Cornuz, T. Moehl, M. Grätzel and K. Sivula, “Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers,” *Chem. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 737–743, 2011.
- [2] S. Park, C.-H. Kim, W.-J. Lee, S. Sung and M.-H. Yoon, “Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 114, pp. 1–22, Apr. 2017.
- [3] K. Pollak, “Elektrischer Flüssigkeitskondensator mit Aluminiumelektroden.”
- [4] K. Bourikas, C. Kordulis and A. Lycourghiotis, “Titanium dioxide (Anatase and Rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9754–9823, 2014.
- [5] S. G. Choi, T. J. Ha, B. G. Yu, S. Shin, H. H. Cho and H. H. Park, “Application of mesoporous TiO<sub>2</sub> as a thermal isolation layer for infrared sensors,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 2–4, pp. 212–215, 2007.
- [6] D. Cabaleiro, J. Nimo, M. J. Pastoriza-Gallego, M. M. Piñeiro, J. L. Legido and L. Lugo, “Thermal conductivity of dry anatase and rutile nano-powders and ethylene and propylene glycol-based TiO<sub>2</sub> nanofluids,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 83, pp. 67–76, 2015.
- [7] E. G. Zemtsova, A. V. Monin, V. M. Smirnov, B. N. Semenov and N. F. Morozov, “Formation and mechanical properties of alumina ceramics based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro- and nanoparticles,” *Phys. Mesomech.*, vol. 18, no. 2, pp. 134–138, Apr. 2015.
- [8] M. MUNRO, “Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 8, pp. 1919–1928, Jan. 2005.
- [9] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni and W. Andreoni, “The Chemistry of Water on Alumina Surfaces: Reaction Dynamics from First Principles Downloaded from,” 1998.
- [10] M. D. Groner, J. W. Elam, F. H. Fabreguette and S. M. George, “Electrical characterization of thin Al O films grown by atomic layer 2 3 deposition on silicon and various metal substrates,” 2002.
- [11] M. Armand, F. Endres, D. R. Mac Farlane, H. Ohno and B. Scrosati, “Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future,” in *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, 2010.
- [12] F. Thissandier, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan and S. Sadki, “Are tomorrow’s micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees?” *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 740–746, 2014.
- [13] D. Gaboriau, D. Aradilla, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse, G. Bidan, P. Gentile and S. Sadki, “Silicon nanowires and nanotrees: elaboration and optimization of new 3D architectures for high performance on-chip supercapacitors,” *RSC Adv.*, 2016.
- [14] D. Gaboriau, M. Boniface, A. Valero, D. Aldakov, T. Brousse, P. Gentile and S. Sadki, “Atomic Layer Deposition Alumina-Passivated Silicon Nanowires: Probing the Transition from Electrochemical Double-Layer Capacitor to Electrolytic Capacitor,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, 2017.
- [15] Z. Li, X. Li, L. Xiang, X. Xie, X. Li, D. R. Xiao, J. Shen, W. Lu, L. Lu and S. Liu, “Three-dimensional hierarchical nickel-cobalt-sulfide nanostructures for high performance electrochemical energy storage electrodes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 47, pp. 18335–18341, 2016.
- [16] R. B. Ambade, S. B. Ambade, R. R. Salunkhe, V. Malgras, S.-H. Jin, Y. Yamauchi and S.-H. Lee, “Flexible-wire shaped all-solid-state supercapacitors based on facile electropolymerization of polythiophene with ultra-high energy density,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 19, pp. 7406–7415, May 2016.
- [17] Y. Wang, Y. Z. Zhang, D. Dubbink and J. E. ten Elshof, “Inkjet printing of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanosheets for flexible solid-state micro-supercapacitor,” *Nano Energy*, 2018.
- [18] X. Zhang, L. Ji, S. Zhang and W. Yang, “Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor,” *J. Power Sources*, vol. 173, no. 2, pp. 1017–1023, Nov. 2007.
- [19] J. Ji, X. Zhang, J. Liu, L. Peng, C. Chen, Z. Huang, L. Li, X. Yu and S. Shang, “Assembly of polypyrrole nanotube@MnO<sub>2</sub> composites with an improved electrochemical capacitance,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 198,

- pp. 51–56, Aug. 2015.
- [20] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han and X. Wang, “Graphene Oxide MnO<sub>2</sub> Nanocomposites for Supercapacitors,” 2010.
- [21] L. Hnedkovsky, R. H. Wood and V. N. Balashov, “Electrical conductances of aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and their mixtures: Limiting equivalent ion conductances, dissociation constants, and speciation to 673 K and 28 MPa,” *J. Phys. Chem. B*, 2005.
- [22] M. Chemicals and M. Kгаа, “Fiche de données de sécurité Sulfate de sodium,” *Merk*, no. 1907, pp. 1–10, 2019.
- [23] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci and A. K. Soper, “Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 48, pp. 13570–13577, 2007.
- [24] M. M. Elsemongy and A. A. Abdel-Khalek, “Tonic radii in aqueous solutions,” *J. Electrochem. Soc. India*, vol. 38, no. 3, pp. 163–173, 1989.
- [25] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger and P. Simon, “Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO<sub>2</sub> aqueous electrochemical supercapacitor,” *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 633–641, Nov. 2007.
- [26] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and M. Ohwada, “Growth of native oxide on a silicon surface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1272–1281, 1990.
- [27] D. Gaboriau, “Nanostructures de silicium par croissance chimique catalysée : une plate-forme pour des applications micro-supercondensateurs,” Université Grenoble Alpes, 2016.
- [28] F. Thissandier, “Elaboration de micro-supercondensateurs à base d’électrodes en silicium nanostructuré : Des nanomatériaux aux dispositifs,” p. 359, 2013.
- [29] M. P. Charts, “Material Properties Charts - Important Information,” *Aw R*, vol. wege, no. rgr, p. waerg.
- [30] S. J. Bull, “Mechanical response of atomic layer deposition alumina coatings on stiff and compliant substrates,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, no. 1, p. 01A160, 2012.
- [31] R. L. Puurunen, J. Saarilahti and H. Kattelus, “Implementing ALD Layers in MEMS Processing,” no. November 2014, pp. 3–14, 2007.
- [32] M. Broas, O. Kanninen, V. Vuorinen, M. Tilli and M. Paulasto-Kröckel, “Chemically Stable Atomic-Layer-Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films for Processability,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 7, pp. 3390–3398, 2017.
- [33] B. Kasprzyk-Hordern, “Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, no. 1–2, pp. 19–48, 2004.
- [34] G. C. Correa, B. Bao and N. C. Strandwitz, “Chemical stability of titania and alumina thin films formed by atomic layer deposition,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 27, pp. 14816–14821, 2015.
- [35] L. H. Kim, K. Kim, S. Park, Y. J. Jeong, H. Kim, D. S. Chung, S. H. Kim and C. E. Park, “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanolaminate thin film encapsulation for organic thin film transistors via plasma-enhanced atomic layer deposition,” in *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014.
- [36] G. Lefèvre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain and M. Fédoroff, “Hydration of  $\gamma$ -alumina in water and its effects on surface reactivity,” *Langmuir*, 2002.
- [37] J. H. L. Watson, J. Parsons, A. Vallejo-Freire and P. S. Santos, “X-ray and electron microscope studies on aluminium oxide trihydrates,” *Kolloid-Zeitschrift*, 1955.
- [38] “Adsorption on Silica Surfaces. Surfactant Science Series. Volume 90 Edited by Eugène Papirer (Institute de Chimie des Surfaces et Interfaces, Mulhouse, France). Marcel Dekker: New York. 2000. xiv + 754 pp. \$235.00. ISBN 0-8247-0003-1,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2002.
- [39] F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse and S. Sadki, “Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications,” *Electrochem. commun.*, 2012.
- [40] H. Capacitance, S. Terminal, D. C. Cornell, H. Capacitance and S. Terminal, “Aluminum Type DCMC 85 °

- C High Capacitance , Screw Terminal , Aluminum Highest Capacitance Screw Terminal Type,” no. 864, 2000.
- [41] H. Majima, E. Peters, Y. Awakura and S. K. Park, “Electrical conductivity of acidic sulfate solution,” *Metall. Trans. B*, vol. 18, no. 1, pp. 41–47, 1987.
- [42] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, 2006.
- [43] A. Valero, A. Mery, D. Gaboriau, M. Fox, J. Chretien, Gentile Pascal and S. Säid, “Redefining High-k Dielectric Materials at Nanoscale for Energy Storage : A New Electrochemically,” pp. 1–30.
- [44] S. Zhang and N. Pan, “Supercapacitors performance evaluation,” *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 6. Wiley-VCH Verlag, 01-Mar-2015.
- [45] S. Fletcher, V. J. Black and I. Kirkpatrick, “A universal equivalent circuit for carbon-based supercapacitors.”
- [46] S. Fletcher, I. Kirkpatrick, R. Dring, R. Puttock, R. Thring and S. Howroyd, “The modelling of carbon-based supercapacitors: Distributions of time constants and Pascal Equivalent Circuits,” *J. Power Sources*, vol. 345, pp. 247–253, Mar. 2017.
- [47] G. A. M. Ali, M. M. Yusoff, E. R. Shaaban and K. F. Chong, “High performance MnO<sub>2</sub> nanoflower supercapacitor electrode by electrochemical recycling of spent batteries,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 11, pp. 8440–8448, Aug. 2017.
- [48] K. Gelderman, L. Lee and S. W. Donne, “Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation,” *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2007.
- [49] A. Adán-Más, T. M. Silva, L. Guerlou-Demourgues and M. F. Montemor, “Application of the Mott-Schottky model to select potentials for EIS studies on electrodes for electrochemical charge storage,” *Electrochim. Acta*, vol. 289, pp. 47–55, Nov. 2018.
- [50] J. S. M. Lee, M. E. Briggs, C. C. Hu and A. I. Cooper, “Controlling electric double-layer capacitance and pseudocapacitance in heteroatom-doped carbons derived from hypercrosslinked microporous polymers,” *Nano Energy*, vol. 46, pp. 277–289, Apr. 2018.
- [51] L. Coustan, P. Lannelongue, P. Arcidiacono and F. Favier, “Faradaic contributions in the supercapacitive charge storage mechanisms of manganese dioxides,” *Electrochim. Acta*, vol. 206, pp. 479–489, Jul. 2016.
- [52] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [53] P. Xu, T. J. Milstein and T. E. Mallouk, “Flat-Band Potentials of Molecularly Thin Metal Oxide Nanosheets,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 18, pp. 11539–11547, May 2016.
- [54] D. Laser and A. J. Bard, “Semiconductor electrodes. IV. Electrochemical behavior of n- and p-type silicon electrodes in acetonitrile solutions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 5, pp. 459–466, 1976.
- [55] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna and P. Simon, “Ultra-high-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. August, pp. 651–654, 2010.
- [56] N. Omar, H. Gualous, J. Salminen, G. Mulder, A. Samba, Y. Firouz, M. A. Monem, P. Van Den Bossche and J. Van Mierlo, “Electrical double-layer capacitors: Evaluation of ageing phenomena during cycle life testing,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 44, no. 4, pp. 509–522, 2014.
- [57] L. Smith and B. Dunn, “Opening the window for aqueous electrolytes,” *Science (80-. )*, 2015.
- [58] N. Alias and A. A. Mohamad, “Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 274. Elsevier B.V., pp. 237–251, 15-Jan-2015.



## Chapitre IV

### Composite à base de nanostructures de silicium protégées.

---

Les nanostructures de silicium démontrent un comportement capacitif de double couche en électrolyte aqueux lorsque protégées par de l'alumine diélectrique. Les possibilités offertes par ce résultat sont explorées dans ce chapitre avec l'étude de multiples stratégies de combinaisons de matériaux capacitifs. Un procédé simple et reproductible sera mis en place afin de tirer profit des volumes laissés vides par la nanostructuration des électrodes de silicium. Les performances pour le stockage en micro-dispositif du matériau réalisé seront caractérisées par des méthodes électrochimiques avec cependant une réflexion critique sur les outils d'impédance spectroscopique utilisés. La stabilité électrochimique, au cœur de l'intérêt de la technologie des micro-supercondensateurs silicium, sera ensuite étudiée pour le matériau d'électrode réalisé.

---

<b>Chapitre IV-</b>	Composite à base de nanostructures de silicium protégées	150
<b>I.</b>	<b>Composites à base de nanostructures de silicium – tests préliminaires.</b>	<b>152</b>
I.A.	Pourquoi le choix d'un matériau composite ?	152
I.A.1.	Les Enjeux du matériau composite	152
I.A.2.	Critères de sélection de matériaux pseudo-capacitifs	153
I.A.3.	Sélection de polymères conducteurs	154
I.B.	Polymères conducteurs par méthode GRIM :	156
I.B.1.	Sélection du procédé de polymérisation	156
I.B.2.	Réalisations et résultats préliminaires	158
I.B.3.	Intérêts et limites du dépôt	160
I.C.	Polymère conducteur électronique par méthode VPP	160
I.C.1.	Démarche initiale	160
I.C.2.	Mise en place de procédé et résultats préliminaires	161
<b>II.</b>	<b>Composite Si NWs / PPSS par drop-casting</b>	<b>166</b>
II.A.	Dépôt de PEDOT-PSS par drop-casting	166
II.A.1.	Démarche initiale	166
II.A.2.	Procédure de déposition	168
II.A.3.	Perspectives et up-scaling	169
II.B.	Etude de la morphologie et de l'adhésion entre PEDOT-PSS et alumine ...	170
II.B.1.	Caractérisation atomique et morphologique du composite	170
II.C.	Caractérisation électrochimique complète des électrodes de MSCs	173
II.C.1.	Etude du matériau en cellule 3 électrodes	173
II.C.2.	Etude de la résistivité du composite par spectroscopie d'impédance	178
II.C.3.	Etude électrochimique en dispositif micro-supercondensateur	186
II.C.4.	Stabilité électrochimique des électrodes micro-supercondensateurs	189
<b>III.</b>	<b>Références</b>	<b>197</b>

## I. Composites à base de nanostructures de silicium - tests préliminaires

### I.A. Pourquoi le choix d'un matériau composite ?

#### I.A.1. Les enjeux du matériau composite

La réflexion sur la maturité de la technologie des micro-supercondensateurs à nanostructures de silicium entreprise dans le premier chapitre de ce manuscrit a mis en évidence des faiblesses importantes face aux principaux matériaux du domaine tels les matériaux carbonés. À partir de ces conclusions, l'étude menée durant les chapitres deux et trois a permis d'ouvrir les électrodes de silicium au fonctionnement capacitif en électrolytes aqueux. Un large panel d'additifs capacitifs et de procédés de fonctionnalisation est maintenant disponible. La poursuite de l'enrichissement de la vision des nanostructures, présentée sous la forme d'une boîte à outils capable de s'adapter à l'application visée, passe par la mise au point d'un matériau d'électrodes à performances capacitives supérieures en milieu aqueux. Les nanostructures de silicium seraient ici utilisées comme une plateforme pour la réception d'un matériau capable de stocker des quantités d'énergies surfaciques plus importantes (cf. Définition du matériau plateforme, Chapitre I partie **III.B**). Compte tenu des différentes alternatives capacitives disponible, le choix d'un candidat pseudo-capacitif paraît approprié.

La combinaison d'un matériau à capacité de double couche électrochimique extrêmement stable en milieu aqueux avec un matériau pseudo-capacitif plus fragile semble un compromis intéressant entre énergie stockée et stabilité au vieillissement. Néanmoins les nanostructures de silicium présentent des caractéristiques qui leur sont propres. Contrairement à la démarche classique de fonctionnalisation de surface d'un matériau, l'obtention d'un matériau d'électrodes à performances supérieures passera plutôt ici par la réalisation d'une électrode dite composite.

Un matériau composite est constitué de différentes phases hétérogènes (d'un même matériau ou non) nommés renforts et d'une matrice principale. La matrice principale est le matériau primordial qui voit une ou plusieurs de ses performances améliorées par l'ajout du renfort. La différence fondamentale avec une fonctionnalisation, comme opérée dans les travaux précédents, se joue au niveau géométrique. Une fonctionnalisation selon la terminologie physico-chimique, est une optimisation des caractéristiques de surface d'un substrat par ajout d'une fonction chimique nouvelle par traitement ou addition d'un matériau auxiliaire. Il s'agit donc d'une modification à caractère surfacique, le substrat reste ici matériau unique et principal, il y a modification et non combinaison. Au contraire l'obtention d'un composite passe par la conjugaison intrinsèque de deux matériaux ou plus. Le but est d'obtenir une combinaison nouvelle capable de dépasser les propriétés de la somme de ses composants initiaux.

Le choix du composite à renfort de nanostructure de silicium est motivé par deux constats critiques : la surface développée par les nanostructures de silicium optimisées bien que relativement importante face à celle du substrat silicium (augmentation d'un facteur 100 comme démontré en Chapitre III) reste faible selon une considération volumique. Composé majoritairement de vide, le volume total occupé par l'électrode de micro-supercondensateur final est bien supérieur au volume pur du matériau de silicium nanostructuré. Ainsi l'aire volumique théorique maximum, appelée plus communément surface spécifique, de l'électrode est loin d'être atteinte par la surface spécifique développée par le matériau électrochimiquement actif.

Afin de combler l'espace laissé libre par la géométrie de la structure inorganique, l'ajout sur celle-ci d'un matériau auxiliaire poreux capable d'absorber l'électrolyte permettrait d'augmenter les performances de stockage d'énergie rapportées à l'empreinte surfacique ou volumique de l'électrode de

micro-supercondensateur. L'élaboration d'un matériau composite serait donc ici un moyen de répondre à ce problème géométrique.

Il faut mettre ensuite en avant les nanostructures de silicium protégés comme candidat de choix en tant que renfort pour une électrode composite à performances électrochimiques supérieures. Leur grande stabilité électrochimique, en milieu liquide ionique et depuis peu inorganique, a été longuement démontrée et reste à ce jour inégalée en application micro-supercondensateur. Le dopage intra-croissance du silicium cru par procédé bottom-up permet d'atteindre des conductivités relativement hautes (autour de  $5 \times 10^{19}$  dopants par centimètre cube pour une conductivité de  $10 \text{ mS.cm}^{-1}$ ), caractéristique critique dans les processus de stockage de l'énergie d'un supercondensateur. De plus, l'organisation structurelle des nanofils de silicium crus en épitaxie avec le substrat peut permettre d'augmenter la conductivité électronique globale d'un matériau hôte. Il a été montré par exemple que l'ajout d'un faible pourcentage, de l'ordre de 1 % en masse, de nanotubes de carbone dans une électrode faite de particules de carbone permet une augmentation substantielle de la percolation électronique à l'intérieure de celle-ci et logiquement de la capacité spécifique. [1] Enfin, leur stabilité électrochimique et chimique est encore augmentée par ajout d'une couche d'alumine protectrice par dépôt par couche atomique augmente comme démontré dans le chapitre précédent. Les nanostructures de silicium présentent donc des caractéristiques intéressantes en tant que renfort conducteur tout en démontrant un comportement capacitif de type double couche électrochimique purs dans tout type d'électrolytes. D'un point de vue financier, le coût de la croissance de silicium nanostructuré rapporté à la masse de matériau crue peut être important face à d'autres alternatives capacitives. Il est donc important de rappeler ici qu'en tant que renfort la quantité de matériau inorganique dans le matériau composite final sera faible devant la matrice principale pseudo-capacitive.

Le concept clé des composites modernes est l'union réfléchie de deux matériaux en vue d'atteindre une performance globale supérieure à la simple addition des composants pris séparément. Dans le cas des nanostructures de silicium, l'addition d'un matériau secondaire sera valide si et seulement si elle permet d'atteindre un compromis de performances inaccessible jusqu'alors. Ainsi la stabilité électrochimique finale du micro-dispositif ne devra pas être sacrifiée sur l'autel de l'augmentation de l'énergie spécifique stockée.

Le travail de thèse précédent du Dr. D. Gaboriau, a permis l'optimisation des nanostructures de silicium en milieu inorganique et la démonstration de leur stabilité extrême si fonctionnalisées par de l'alumine. Sur cette base les chapitres II et III ont vu la généralisation de leur pertinence en tant que plateforme capacitive fonctionnelle en milieu aqueux pour la réception de matériaux pseudo-capacitifs par exemple. De nombreux travaux ont déjà été publiés sur le sujet avec l'ajout de polymères conducteurs actifs en électrolytes organiques par fonctionnalisation de surface [2], [3], [4], [5]. Dans le but de compléter la vision des nanostructures inorganiques présentées précédemment, il faut aller plus loin et démontrer l'intérêt de ce matériau **comme renfort pour composites** à application micro-supercondensateur **en électrolyte aqueux**. Plusieurs voies sont présentées dans ce manuscrit pour l'obtention du nouveau matériau. Une réflexion sur l'intérêt et les limites de chacune d'elles sera menée afin d'aboutir à la proposition d'un composite efficace.

### I.A.2. Critères de sélection de matériaux pseudo-capacitifs

Il existe de très nombreux matériaux pseudo-capacitifs dans la littérature capables de jouer le rôle de matrice à fort potentiel capacitif. [6] Il convient ici de mettre en place des critères stricts afin de sélectionner des candidats présentant des performances intéressantes et de limiter les risques d'échecs

de couplage de matériaux. La sélection d'un procédé de combinaison des matériaux est tout aussi importante et ne doit pas être négligée.

Comme décrit précédemment, l'idée d'un composite se base à l'origine sur la constatation de non-optimisation de la surface spécifique maximale théoriquement offerte par le volume total occupée par l'électrode de micro-dispositif. La matrice pseudo-capacitive doit donc être un matériau électrochimiquement actif et poreux à l'électrolyte de travail. Le choix s'oriente logiquement vers les polymères conducteurs, les oxydes de métaux de transition ne présentant pas traditionnellement ce genre de comportement.

La faiblesse principale des polymères pseudo-capacitifs reste leur stabilité électrochimique réduite. En effet, bien que leur capacité théorique soit élevée, de 100 à 1000 F.g<sup>-1</sup> selon la nature du polymère conducteur et plus de 1000 F.g<sup>-1</sup> en combinaison avec d'autres matériaux, [7], [8], [9] leur dégradation est importante lors de leur charge et décharge électrochimique. Même les poly(pyrroles), pourtant la famille des polymères conducteurs les plus stable, n'est capable d'atteindre qu'une cyclabilité limitée à une dizaine de milliers de cycles et cela seulement en combinaison avec une armature de nanotubes de carbone. [10] À l'inverse, les nanostructures de silicium ont montré une résilience quasi-parfaite aux charges et décharges galvanostatiques sur plus de deux millions de cycles en électrolytes aqueuses. La combinaison de ces deux types de matériaux laisse ainsi espérer la mise au point d'un composite capable de combiner les avantages de chacun.

L'étude se concentre sur les polymères conducteurs en tant que matériaux non massifs et actifs par absorption de l'électrolyte tout en gardant une cohésion avec le renfort. La sélection du candidat polymérique devra se faire en considérant les spécifications de chacun sans oublier les contraintes financières et leur toxicité potentielle. La logique d'utilisation des électrolytes aqueux pour leur stabilité chimique et leur faible impact sur l'environnement est toujours respectée ici.

La sélection du procédé de combinaison des matériaux constitutifs du composite doit être soigneusement réfléchi. Dans la continuité des études menées dans ce manuscrit et dans les thèses précédentes sur le sujet, l'étude se concentre sur la réalisation d'électrodes de micro-supercondensateurs sur substrats de silicium fortement dopé. Les nanostructures de silicium sont solidaires à leur wafer de croissance dopé. Le silicium mis en jeu est donc relativement bon conducteur pour application supercondensateur. Aussi le contact électrique entre le renfort et le substrat de croissance ne doit par conséquent pas être rompu par ajout de la matrice organique. Enfin, il ne faut pas oublier que le but principal de cette thèse est d'amener une technologie mature à l'échelle laboratoire sur la voie de l'application. Les contraintes techniques et financières sont au centre des réflexions industrielles. Le procédé d'obtention du composite devra ainsi tendre vers un maximum de reproductibilité, rapidité et simplicité sans oublier être potentiellement industrialisable. Bien sûr son coût doit rester réduit et l'apport électrochimique important. Il s'agit d'atteindre un compromis optimal dans une optique applicative, certaines préoccupations typiquement fondamentales seront ici secondaires.

### I.A.3. Sélection de polymères conducteurs

La réalisation d'un composite pour électrode de micro-supercondensateurs s'oriente vers les polymères conducteurs intrinsèques offrant des performances électrochimiques de premier ordre. Mis en présence d'un électrolyte, ces polymères peuvent être dopés électrochimiquement pour atteindre des conductivités relativement élevées (de 100 à 1000 S.cm<sup>-1</sup>). Ces matériaux sont actifs en électrolyte organique et inorganique avec de larges fenêtres de stabilité. Lorsque que polymérisés par synthèse organique, ils sont également modifiables stratégiquement selon l'application visée tout en étant peu onéreux et peu dangereux pour l'environnement.

Les polymères conducteurs poly(anilines) (PANi), poly(pyrroles) (PPy) et les poly(thiophènes) (PTh) sont les plus utilisés dans la littérature pour applications supercondensateurs car facilement manufacturables et disponibles à des coûts relativement faibles. [6]

Les poly(anilines) présentent de nombreuses propriétés intéressantes pour applications microélectroniques tel que leur stabilité à l'air libre, facilité de déposition et conductivité redox (sous forme émeraude jusqu'à  $5 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$  si dopé. [11] Typiquement, les poly(anilines) sont des produits de la polymérisation oxydative de l'aniline. Parmi les polymères conducteurs, les (PANi) sont théoriquement les plus performants pour le stockage de l'énergie avec une capacité maximale de 2000 F.g<sup>-1</sup>. Néanmoins leur stabilité reste pour l'instant faible avec une décroissance rapide des performances dès les premiers cycles. [12] Dans l'industrie, la production des poly(anilines) se fait essentiellement par polymérisation initiée par oxydation de l'aniline par le persulfate d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . [13] De tels produits sont toutefois connus pour leur toxicité et leurs risques d'explosion en tant que comburant redoutable dû au caractère fortement oxydant des groupements persulfates qui les composent. L'effort de recherche fondamentale nécessaire autour de cette famille de polymères tant au niveau de leur stabilité que de mise en place de voies de polymérisation à grande échelle sans risque reste important. Dans une démarche tournée vers l'applicatif et sachant que l'étude de nouvelles voies de polymérisation dépasse le cadre de cette thèse, cette famille de polymères est donc éliminée.

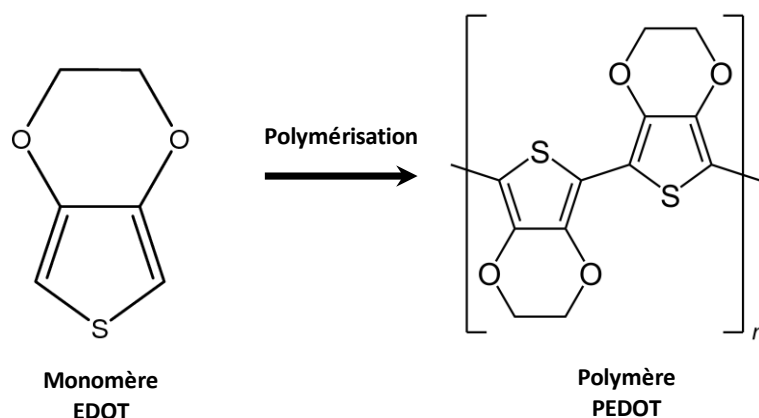
Au contraire de leurs homologues présentés précédemment, les poly(pyrroles) regroupent des polymères conducteurs relativement stables au cyclage et capables de bonnes performances de stockage. Les performances capacitives typiques d'une électrode faite de PPy déposé sur dérivé carboné se situent autour de 250 F.g<sup>-1</sup> [14], [15] avec des stabilités qui peuvent atteindre une dizaine de milliers de cycles. [10] Cette famille de polymères se combine facilement avec des oxydes de métaux de transition tels l'oxyde de cobalt [16] ou l'oxyde de cuivre [17] pour atteindre des performances capacitives supérieures (2223 et 1275,5 F.g<sup>-1</sup> respectivement en électrolytes organiques). La stabilité au cyclage est néanmoins limitée à un millier de cycles dans ce cas. Les procédés de polymérisation des PPys sont variés et souvent simples à mettre en œuvre. Toutefois la variabilité des performances des polymères obtenues est importante. En effet, la microstructure, donc les propriétés des poly(pyrroles) sont énormément affectées par les procédés et les conditions de déposition. L'optimisation de ces paramètres reste complexe sachant que l'amélioration d'une partie des propriétés des PPys est souvent synonyme de dégradation des autres. Cette complexité intrinsèque à cette famille de polymères ne permet pas encore d'atteindre des compromis de performance acceptables pour des applications supercondensateurs. Encore une fois, un effort de recherche important est nécessaire pour mettre en place des procédés viables. Cette famille est donc de nouveau rejetée comme composite avec des nanostructures inorganiques de silicium.

Enfin, les poly(thiophènes) restent de loin la famille de polymères conducteurs la plus utilisée en microélectronique et en stockage de l'énergie du fait des faibles coûts de polymérisation de ces dérivés et de leurs bonnes performances globales relativement aux autres polymères conducteurs. La caractéristique principale des PThs est leur conductivité électrique qui peut être facilement et largement augmentée par dopage pour atteindre des valeurs de 1600 mS.cm<sup>-1</sup> pour des dérivées PEDOT-PSS. [18] La stabilité et les performances électrochimiques des composés polymériques de cette famille sont également importantes parmi les polymères conducteurs. Finalement, l'argument décisif en faveur de cette famille de polymères dans le cadre de cette thèse reste leur faible coût de polymérisation et leur disponibilité industrielle sous forme polymérique par des entreprises telles que Heraeus inc. Cette étude se centre donc sur les poly(thiophènes), polymères conducteurs au cœur des attentes dans des domaines variés tels que le stockage de l'énergie, les photovoltaïques organiques, la microélectronique...

Il existe de nombreux autres polymères conducteurs disponibles mais un effort scientifique important reste à fournir avant d'atteindre les performances démontrées par les trois familles majeures décrites plus haut. Néanmoins des pré-tests avec un dérivé de PPP pour poly(para(phénylène)) ont été réalisés en liquide ionique EMI-TFSI ouvrant des pistes potentielles de développement de la technologie de micro-supercondensateur présentée ici. La famille des poly(para(phénylène)) reste pour l'instant peu utilisée en stockage électrochimique d'énergie car complexe à polymériser. Des structures organiques de types nanofils de silicium protégés ont été recouverts d'une couche de PPP d'une épaisseur d'environ 10 nm par la méthode de polymérisation Kumada par initiation oxydative dite de GRIM au sein du laboratoire. L'intérêt électrochimique est encore limité et d'autres études sont nécessaires. Cependant la polymérisation initialisée par catalyse GRIM permet la fonctionnalisation de surface par des couches de polymères extrêmement conformes et d'épaisseur contrôlées. Celle-ci sera décrite plus loin dans ce chapitre et appliquée à des dérivés de PTh.

### I.B. Polymères conducteurs par méthode GRIM :

Le PEDOT pour Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) est sélectionné comme matrice pseudo-capacitive à combiner avec le renfort inorganique de silicium. Il s'agit d'un dérivé bien connu de la famille des poly(thiophène) qui voit l'enchaînement de groupements EDOTs, cycle thiophène couplé à une fonction de dioxyde d'éthylène, par symétrie centrale à la liaison covalente entre ceux-ci. La représentation topologique de la formule chimique du polymère est donnée ci-dessous en **Figure I.A.4**.



**Figure I.A.4** Représentation topologique du polymère PEDOT. L'unité chimique répétée comprend deux groupements EDOT

Il a été mis en évidence dans les années 1990 que le polymère démontre un comportement dit de polymère conducteur intrinsèque de type « p » du PEDOT par sa capacité à se charger en accepteurs d'électrons lors de son processus de dopage. [19], [20] Le PEDOT est largement utilisé en chimie organique pour ses propriétés avantageuses telles sa grande stabilité chimique et thermique, son potentiel redox réduit, sa transparence à la lumière sous forme conductrice et sa faible largeur de bande. [21] La régiochimie du polymère est assurée par les positions des substituants dioxyde d'éthylène en 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> site du cycle thiophène empêchant ainsi la formation de couplage de type  $\alpha$ - $\beta$ .

#### I.B.1. Sélection du procédé de polymérisation

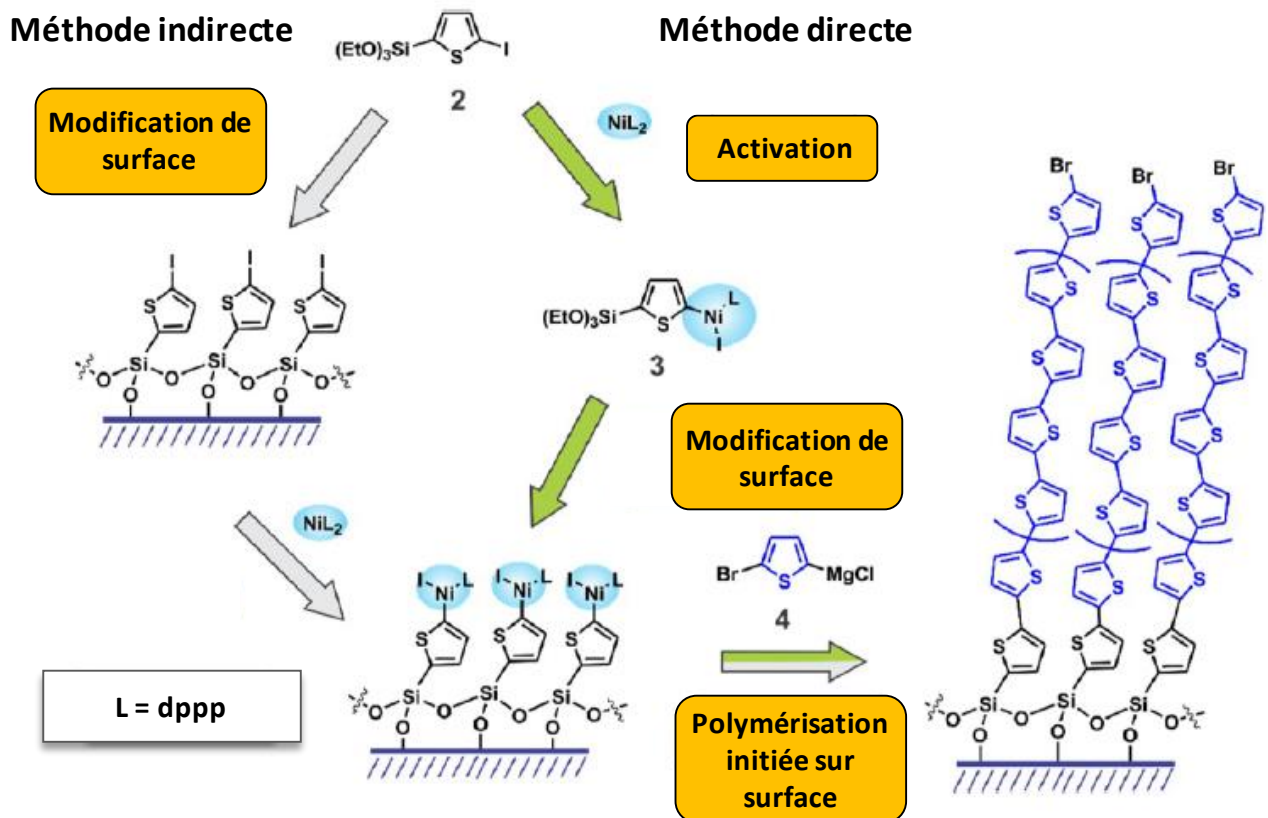
De nombreux procédés de polymérisation du PEDOT pour application de stockage de l'énergie sont recensés dans la littérature, que ce soit par la voie classique d'électropolymérisation, [22] mais aussi par voie chimique, [23] par polymérisation en phase vapeur, [24], [25] ou par simple

enduction par trempage chimique. [26] Le choix de la voie chimique comme procédé initial de combinaison de nanostructures de silicium avec le polymère conducteur PEDOT a été motivé par la stabilité et la conformité offerte par la couche protectrice d'alumine développée précédemment. Le savoir-faire apporté par l'arrivée du professeur détaché Evgueni Nesteroff de l'université de Northern Illinois en juin 2017 a permis d'accélérer l'étude de l'association entre nanostructure inorganique et polymère PEDOT.

Le procédé de polymérisation du matériau pseudo-capacitif utilisé dans cet exemple est basé sur la méthode dite « GRIM » pour « Grignard methathesis » développée au début du 20<sup>ème</sup> siècle par le chimiste français François Auguste Grignard. [27] Il s'agit en fait d'une polymérisation par réactif dit de Grignard, halogénures organomagnésiens de formule R-MgX avec R résidu alkyle et X halogène référencé dans le compendium IUPAC des terminologies chimiques. [28] Ceux-ci jouent le rôle d'initiateur de catalyse pour la liaison des carbones primaires des groupements thiophènes entre les monomères EDOTs. Cette méthode a été popularisée pour la synthèse de dérivés polymériques conducteurs par l'équipe du Pr. Rd McCullough à l'université d'Harvard à la fin des années 90 et la démonstration d'une polymérisation de Poly(3-alkylthiophene) par couplage Kumada avec catalyse initiée par réactif de Grignard. [29], [30]

En combinaison avec les techniques de fonctionnalisation de surface par voie chimique développées par les équipes du Pr. Nesteroff, il est possible de réaliser des dépôts couvrants et cohérents de polymère même sur des surfaces développées complexes. Il s'agit en somme d'une voie liquide de chimie organique proche des caractéristiques offertes par l'ALD. [31] L'équipe du Pr. Nesteroff a démontré en 2016 qu'il est également envisageable d'initier sélectivement une polymérisation par couplage Kumada avec catalyse par réactif de Grignard directement sur la surface à fonctionnaliser. Il suffit de contrôler l'état de surface de celle-ci par traitement chimique et adjonction de groupement d'halogénures d'aryles prêts à recevoir l'initiateur de catalyse. La **Figure I.B.5** illustre le procédé développé par l'équipe de l'université de Northern Illinois pour la polymérisation d'un dérivé poly(thiophène). [32] Deux chemins réactionnels alternatifs sont proposés ici, respectivement nommés « direct » et « indirect ». La méthode dite indirecte passe par une première étape de fonctionnalisation de la surface de silicium par groupement d'halogénures d'aryles avec un substituant iodane en deuxième position du cycle thiophène. L'initiateur Grignard de catalyse, ici le nickel(II), est ensuite ajouté à la surface par réaction hétérogène entre la monocouche de précurseur iode et le complexe Ni(dppp) (avec dppp le diphosphine 1,3-bis(diphénylphosphino)propane). À l'inverse, la méthode « directe » est basée sur l'immobilisation de l'initiateur de Grignard directement sur la surface réactionnelle. La polymérisation est ensuite initiée sélectivement sur la surface couverte de catalyseur. Il est à noter que la représentation finale des chaînes polymériques synthétisées ne reflète pas la conformation réelle du poly(thiophène) qui s'organise en feuillets plutôt qu'en chaînes normales à la surface.





**Figure I.B.5** Polymérisation du poly(thiophène) par couplage Kumada avec catalyse initiée par réactif de Grignard sur la surface à fonctionnaliser. Figure reproduite avec l'accord du Pr. Nesteroff et de ses co-auteurs et tirée du journal Chemical Material [32].

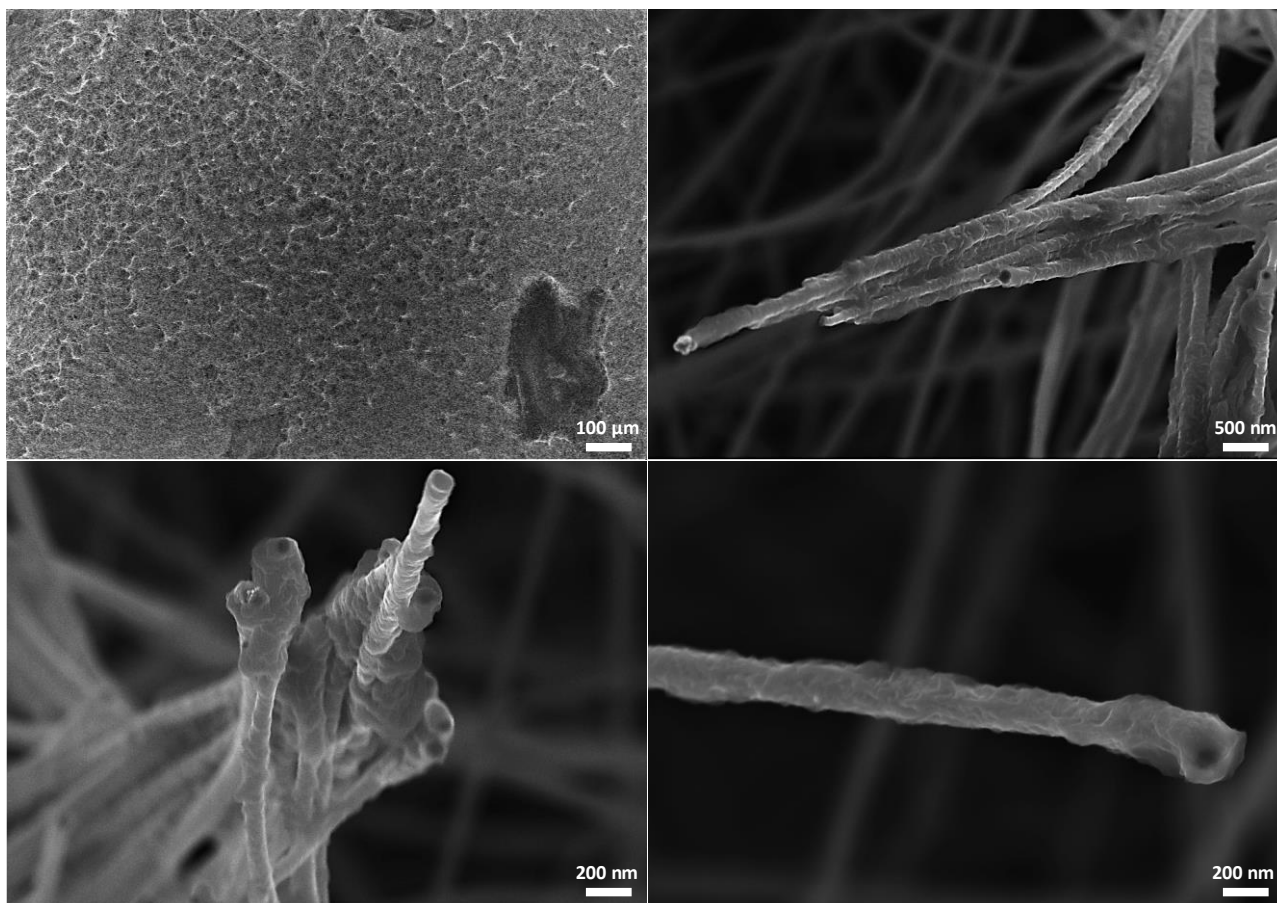
Ce premier procédé de combinaison de matériaux est loin de respecter les préceptes énoncés précédemment pour une sélection d'une combinaison de matériaux en vue d'une potentielle application industrielle. L'idée de l'étude menée ici est de tester l'adhésion du polymère PEDOT et de la famille des PTh à l'alumine nanométrique couvrant les nanostructures de silicium. Les conclusions seront utilisées comme base pour la mise en œuvre d'autres procédés à plus grande échelle. Le niveau reste pour l'instant fondamental afin de collecter des indices pour mieux s'orienter lors de la réalisation d'un composite à matrice polymériques pour enjeux applicatifs.

### I.B.2. Réalisations et résultats préliminaires

L'étude décrite ici se concentre sur la fonctionnalisation de nanofils de silicium protégés plutôt que de nanoarbres. La complexité d'une telle nanostructure étant déjà importante, la limitation aux troncs de silicium facilitera l'observation, tant morphologique qu'électrochimique, de l'impact de l'ajout du PEDOT.

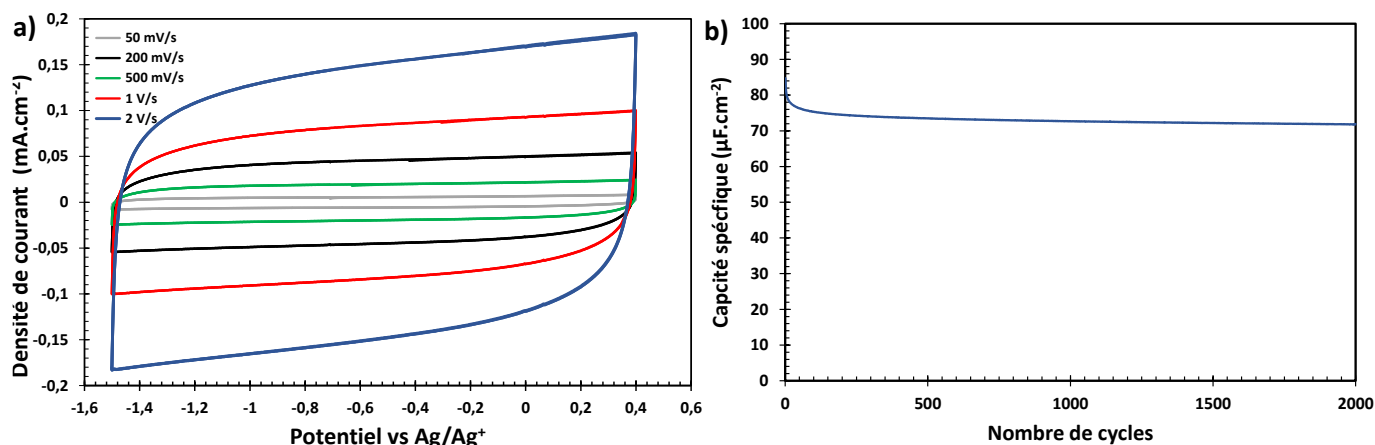
Les réactions de polymérisations par méthode GRIM sont effectuées par l'équipe du Pr. Nesteroff l'université de Northern Illinois. La morphologie du matériau d'électrode après les nombreuses étapes réactionnelles est étudiée par microscopie à balayage électronique et donnée en **Figure I.B.6**. La longueur des nanofils de silicium a été fixée à 50  $\mu\text{m}$  et leur diamètre à 50 nm dans un souci de standardisation de l'observation locale.

Comme attendu par méthode GRIM, le PEDOT ajouté épouse de manière conforme les nanofils inorganiques en les recouvrant d'une couche polymérique d'une épaisseur de 10 nm environ. La répartition du dépôt organique est bonne sur toute la longueur des fils. L'adhésion entre alumine et polymère conducteur PEDOT est donc démontrée comme viable a priori. La nanostructure ayant été comprimée sous le poids des réactifs nécessaires à la polymérisation, les troncs de silicium sont en contact les uns avec les autres. La surface spécifique développée par le matériau est de ce fait diminuée. Il en résulte la formation de structures compactes qui peuvent s'apparenter à un réseau fibreux.



**Figure I.B.6** Morphologie de la polymérisation de PEDOT sur nanofils de silicium protégés par méthode GRIM. Images à différents agrandissements obtenus par microscope à balayage électronique à une tension d'accélération de 5kV (modèle de type GEMINI-SEM de la marque Carl Zeiss Microscopy).

Les performances électrochimiques en configuration 3 électrodes d'une électrode de micro-supercondensateur après fonctionnalisation par méthode GRIM sont données en **Figure I.B.7**. Dans un premier temps l'étude est faite en liquide ionique. Des contraintes techniques et scientifiques ont été à l'origine de ce choix d'électrolytes. En effet, le Pr. Nesteroff n'a pu visiter le laboratoire que sur une période restreinte et les ressources techniques pour tests électrochimiques en dehors de boîte à gants étaient monopolisées par le long cyclage des électrodes de Al@<sub>3</sub>SiNWs en milieu aqueux. De plus les enjeux de collaboration avec l'université de Northern Illinois nécessitaient à l'époque de recourir à un électrolyte à fenêtre de stabilité électrochimique importante, d'où le choix des liquides ioniques. Néanmoins l'intérêt des tests électrochimiques opérés n'est pas négligeable ne serait-ce que pour attester de la stabilité au cyclage galvanostatique de la fonctionnalisation opérée.



**Figure I.B.7** Étude électrochimique préliminaire de l'électrode composite PEDOT-Al@SiNWs obtenus par la méthode GRIM en liquide ionique EMI-TFSI et sur 1,9 V. **a)** Voltampérométrie cyclique à balayage d'électrode de nanofils de silicium protégés recouverts de polymère PEDOT par méthode GRIM mesurées en variant la vitesse de balayage sur un fenètre entre -1,5 et 0,4 V Ag/Ag<sup>+</sup> en montage à trois électrodes. **b)** Résilience d'un dispositif de micro-supercondensateur complet avec l'ajout de polymère PEDOT par méthode GRIM soumis à une densité de courant de 0,5 A.g<sup>-1</sup> avec limitation de potentiel à 1,9 V.

### I.B.3. Intérêts et limites du dépôt

L'étude issue de la collaboration avec le Pr Nesteroff et l'université de Northern Illinois a permis de démontrer les possibilités de fonctionnalisation de nanostructures offertes par la méthode dite de GRIM. Les dépôts de polymères PEDOT obtenus présentent une conformité importante et un contrôle de l'épaisseur de dépôt jusqu'au nanomètre, cela alors même que la surface développée et le facteur de forme des nanostructures sont élevés. L'apport au niveau des performances électrochimiques pures du micro-dispositif reste néanmoins encore limité. La capacité spécifique des électrodes n'augmente que peu alors que la stabilité du dispositif se dégrade jusqu'à la destruction du dépôt polymérique. Le dépôt par GRIM reste donc à perfectionner tant au niveau de la charge surfacique que du traitement de surface préalable à l'initiation de la polymérisation. L'optimisation d'un tel procédé requiert une étude poussée qui n'a pu être menée durant le travail de thèse et dépasse le cadre de ce manuscrit. La répétabilité des études électrochimiques est pour l'instant limitée notamment à cause de méconnaissances des procédés de croissances et manipulations des micro-dispositifs par les équipes américaines. Face à l'enjeu de réalisation d'un dispositif à but applicatif, la méthode GRIM n'est cependant pas adaptée car complexe et nécessitant un savoir-faire en chimie organique complexe important.

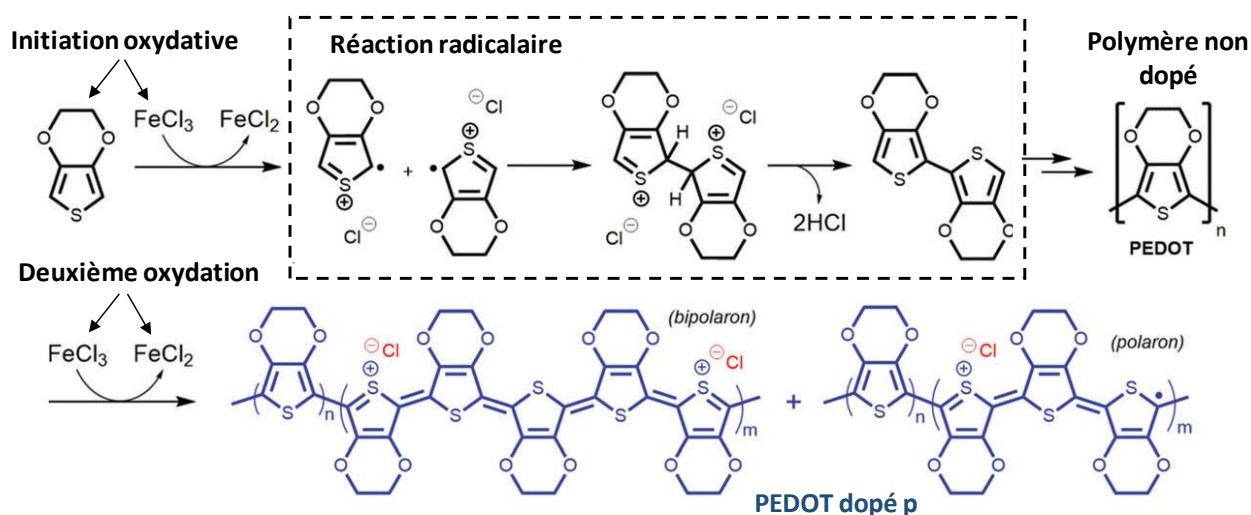
## I.C. Polymère conducteur électronique par méthode VPP

### I.C.1. Démarche initiale

La polymérisation de PEDOT par méthode GRIM sur nanostructure inorganique a mis en évidence les possibilités offertes par la combinaison de ces deux matériaux. Néanmoins, dans l'optique d'obtenir une électrode composite, la charge surfacique de matériau pseudo-capacitif déposé doit être bien supérieure : ainsi d'autres procédés de polymérisation doivent être envisagés. Une polymérisation simple et typique du PEDOT est possible par initiation oxydative métallique, l'un des procédés les plus connus est donné en **Figure I.C.8** et tiré de Cheng et al. [33] Le processus commence ici par l'oxydation mono-électronique d'un monomère EDOT par un composé métallique oxydant, le chlorure de fer (III)

dans ce cas réduit en chlorure de fer (II), et la production d'un radical cation. Un anion chlorure est sous-produit de cette première étape. Lorsque l'initiation de la réaction est dépassée, la quantité de radical cation d'EDOT est assez importante pour que ceux-ci puissent se complexer et ainsi débiter la polymérisation. Les anions chlorures fourniront les électrons nécessaires à la stabilisation des complexes obtenus. La polymérisation se fait sur substrat jusqu'à consommation totale du monomère EDOT ou terminaison de la réaction radicalaire initiale.

L'intérêt d'un tel procédé est le dopage intra-réactionnel du polymère synthétisé. Le composé métallique oxydant initial étant toujours présent, il va oxyder le polymère synthétisé sur substrat en complexant les électrons non appariés à l'élément soufre de leurs fonctions thiophènes. Des électrons sont ainsi retirés de la structure globale du polymère PEDOT transformant la chaîne originale en son dérivé poly-cationique concentré en charges positives. Ces charges, appelées polarons, sont libres de mouvement sur la chaîne polymérique et sont à l'origine de la conductivité du polymère sous sa forme dopée. Pour obtenir un dopage intra-réactionnel, il est nécessaire de sélectionner un composé métallique capable d'être réduit deux fois par réduction monoélectrique.



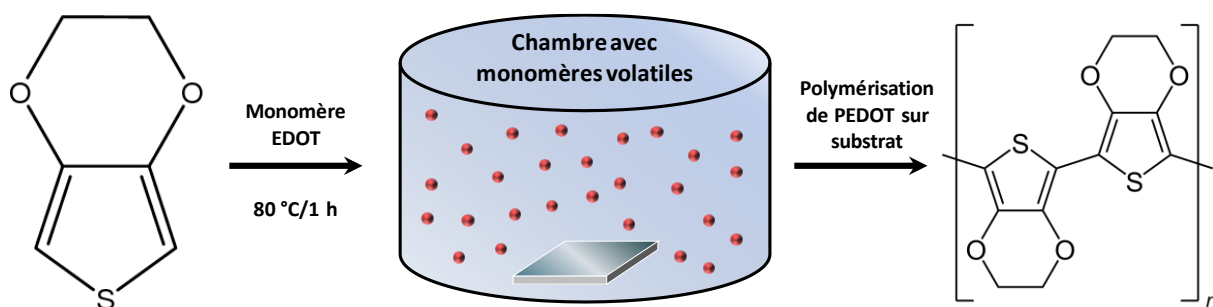
**Figure I.C.8** Polymérisation classique du polymère PEDOT par initiation oxydative, tiré de N. Cheng et al [33].

L'une des faiblesses majeures du polymère PEDOT reste sa faible solubilité dans de nombreux solvants tels que l'eau et l'éthanol. Ainsi un processus tel que présenté précédemment en **Figure I.C.6** est difficilement réalisable techniquement sur substrat à grande échelle. La polymérisation en phase vapeur dite polymérisation VPP pour « vapor phase polymerization » résout ce problème et permet même d'obtenir une polymérisation localisée.

### I.C.2. Mise en place de procédé et résultats préliminaires

Le procédé de polymérisation en phase vapeur utilisé dans cette étude a été inspiré et optimisé sur la base des travaux et en collaboration avec l'équipe de l'équipe du Pr. Bernier de l'université de Binghamton de New York. La méthode consiste à saturer une chambre réactionnelle en monomère EDOT gazeux et contrôler la polymérisation par ajout d'une goutte liquide de solution oxydante spécifiquement sur la surface de substrat à couvrir. La polymérisation sera alors régio-spécifique car initiée uniquement sur celle-ci.

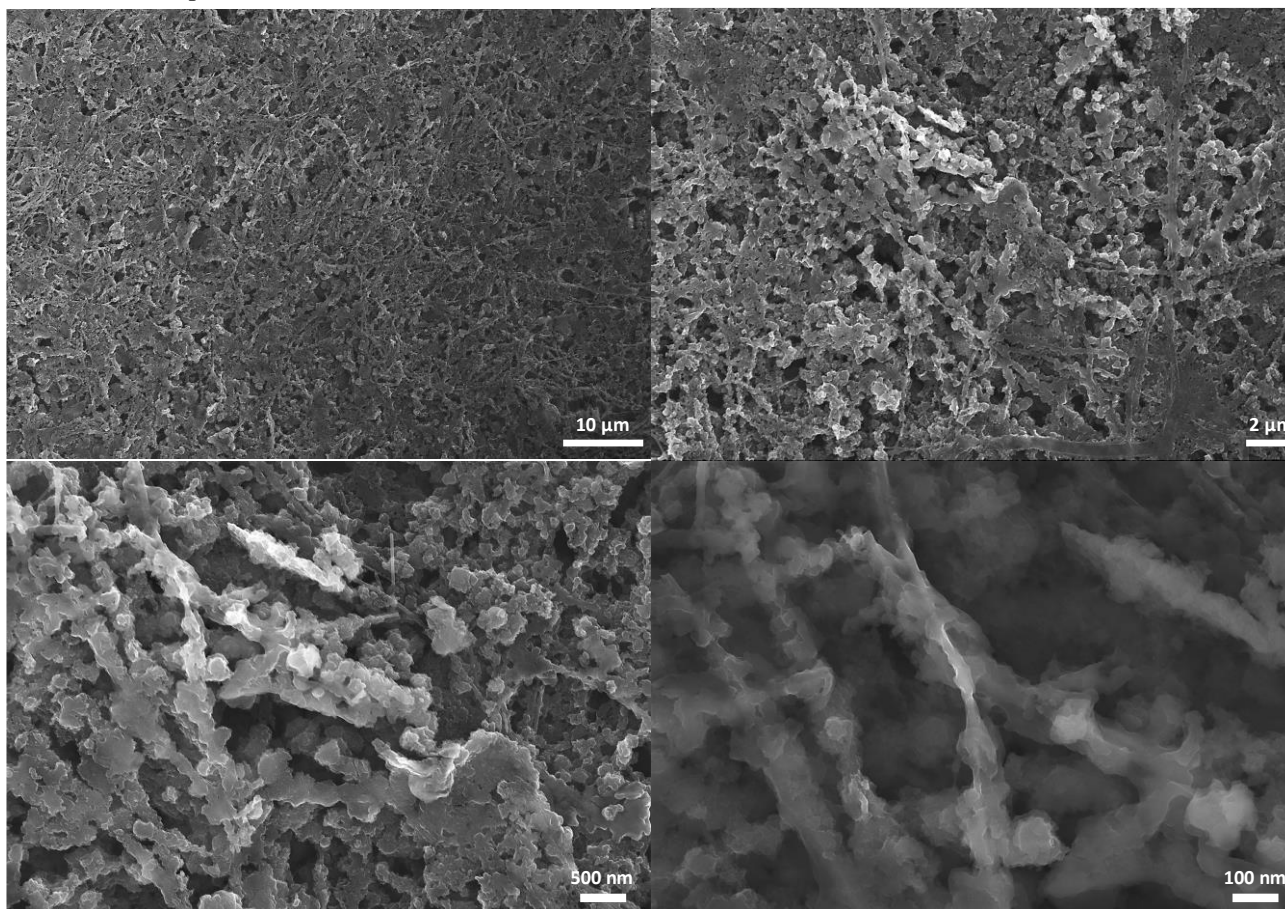
Le procédé mis en place durant cette étude est la suivante : la solution oxydante utilisée est un mélange de 100 mg de fer (III) p-toluenesulfonate, également connu sous le nom de Fer de Tris, avec 1 mL d'éthanol et 5  $\mu$ L de pyridine. Dans le cas présent, celle-ci est déposée sur la surface du substrat nanostructuré par drop-cast. L'échantillon est séché sous hôte aspirante pendant une heure puis suspendu au-dessus d'une goutte de 100  $\mu$ L d'EDOT dans une chambre préalablement chauffée à 80°C. La réaction chimique de polymérisation à initiation oxydative est permise pendant 1h. L'échantillon est ensuite retiré de la chambre et rincé à l'éthanol afin de retirer tout excédant de composé oxydant et sous-produits métalliques du substrat. Celui-ci est finalement laissé à sécher pendant 24h. La description schématique de la méthode de réaction est donnée en **Figure I.C.9**. En l'absence de fours spécifiquement dédiés aux réactions de polymérisation, une enceinte à température contrôlée basée sur un cristallisateur de verrerie de laboratoire a été mise en place. Les nombreuses difficultés rencontrées lors de l'adaptation de la méthode initiale et la période limitée de collaboration avec l'équipe du Pr. Bernier n'ont pu permettre le contrôle complet de la quantité de PEDOT polymérisée sur nanostructures inorganiques en fonction du temps de réaction. Une polymérisation d'une heure voit le dépôt final d'une masse de 0,15 mg de polymère conducteur sur une nanostructure de silicium crue sur 1 cm<sup>2</sup> de substrat silicium. La reproductibilité reste également à améliorer par une étude plus approfondie des paramètres thermiques de la chambre réactionnelle mise au point.



**Figure I.C.9** Méthode de polymérisation en phase vapeur du PEDOT sur nanofils de silicium. La déposition du catalyseur spécifiquement sur la surface à couvrir par le polymère permet une polymérisation sélective.

La morphologie du dépôt VPP après une heure de polymérisation de PEDOT sur nanofils de silicium protégés a été caractérisée par microscopie à balayage optique, les résultats sont donnés en **Figure I.C.10**. Le substrat présente ici une forêt de nanofils recouverts d'un gel de polymère conducteur. L'ajout de gouttes de solution oxydante lors de la polymérisation VPP a néanmoins plié les nanostructures sous leur poids. L'aspect global de l'électrode de micro-supercondensateur se rapproche d'une nanostructure à fibres de nanofils de silicium recouverts de polymère. L'agrandissement sur une zone spécifique d'une surface d'un micromètre carrée environ met en évidence le caractère fibreux du composite polymère/silicium (**Figure I.C.10. d**). Même si l'électrode voit sa surface spécifique diminuer avec la fonctionnalisation polymérique, la structure globale va a priori se dilater lors de l'ajout de l'électrolyte par imprégnation. De telles assertions restent ici de simples

hypothèses issues d'une observation morphologique et devront être validées par analyses électrochimiques.

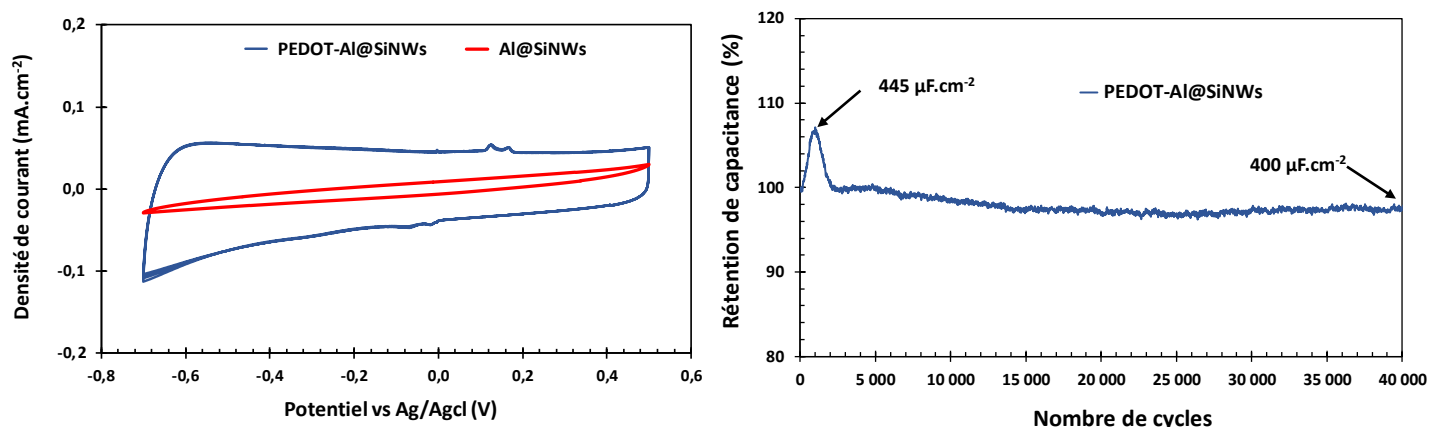


**Figure I.C.10** Morphologie du dépôt de polymère PEDOT directement polymérisé sur nanofils de silicium protégés par méthode de polymérisation en phase vapeur. Images à différents agrandissements obtenues par microscope à balayage électronique à une tension d'accélération de 15 kV (modèle de type GEMINI-SEM de la marque Carl Zeiss Microscopy).

L'impact électrochimique de l'ajout du polymère sur les nanostructures de silicium protégé est donné en **Figure I.C.11 a)** et **b)**. La réponse par voltampérométrie cyclique à balayage d'un montage à 3 électrodes à une vitesse de  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  présente une augmentation de la réponse capacitive de l'électrode à additif polymérique relativement à l'électrode nue. L'allure du signal enregistré est proche d'un condensateur idéal démontrant un rectangle sur la totalité de la fenêtre de travail. Comme montré dans le chapitre précédent, les nanofils de silicium sont pleinement stables sur une plage électrochimique de seulement 0,8 V dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M. La voltampérométrie cyclique de l'électrode sans polymère montre logiquement un début d'oxydation et de réduction destructives à des potentiels de 0,4 V et -0,6 V vs Ag/AgCl respectivement. Il vient que l'additif polymérique augmente la stabilité électrochimique du substrat de silicium. La fenêtre électrochimique des nanostructures de silicium protégées est limitée en milieu aqueux avant tout par celle de la couche d'alumine déposée par ALD en tant que première interface avec le milieu aqueux. Cette augmentation par ajout d'un polymère montre la cohérence surfacique de la polymérisation effectuée en phase vapeur. L'additif organique permet aux électrodes de micro-supercondensateurs de supporter une surtension de 0,2 V de part et d'autre de leur fenêtre de stabilité électrochimique originelle.

La présence d'un pic de réduction du polymère PEDOT, caractéristique d'un dopage de type « n », est facilement identifiable sur la **Figure I.C.11 a)** autour d'un potentiel de -0,6V vs Ag/AgCl. Un tel comportement peut paraître surprenant sachant que le polymère privilégie en théorie un dopage de type « p » mais peut s'expliquer par l'électrolyte utilisée. En effet, en électrolyte aqueux le dopage « p » du PEDOT ne peut s'établir et le stockage d'énergie se fait majoritairement par double couche. À l'inverse dans l'acétonitrile par exemple, le dopage « p » du polymère est effectif et s'identifie clairement par un pic rédox autour de de 0,5 V vs Ag/AgCl. Cette différence de comportement a par la suite été répertoriée par Fuentes et al. avec l'étude de PEDOTs issus de différentes croissances en électrolyte organique (sels de sodium dissout dans acétonitrile) et aqueux (0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). [34] L'absence de dopage peut être expliqué par les différences de propriétés de transport des électrolytes utilisés et plus spécifiquement par les conductivités ioniques. Dans le cas de l'électrode de micro-supercondensateur étudiée dans ce travail, le système n'est pas stable électrochimiquement au-dessus de 0,5 V vs Ag/AgCl et n'atteint donc le potentiel nécessaire dopage « p » du PEDOT dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le potentiel adéquat pour un dopage « n » est par contre bien atteignable mais l'apport capacitif est moindre. Deux pics d'oxydations à 0,12 et 0,17 V vs Ag/AgCl et deux pics de réduction leur correspondants à -0,06 et -0,01 V vs Ag/AgCl respectivement sont signes de résidus métalliques de types ferriques comme reporté dans la littérature. [35] L'étape de nettoyage par rinçage vigoureux à l'éthanol n'est pas suffisante pour supprimer toute trace de composé métallique. Malgré ce constat, cette technique reste valable sachant qu'il n'existe pas d'autres traitements capables de supprimer efficacement et facilement les résidus métalliques tout en restant non dommageable pour les électrodes.

L'impact de l'ajout du polymère sur les performances capacitives de l'électrode inorganique est important avec une augmentation de la capacité de 0,4 mF.cm<sup>-2</sup> pour des nanofils protégés à 2,5 mF.cm<sup>-2</sup> avec polymère à 20 mV.s<sup>-1</sup>. Le recours à un matériau pseudo-capacitif est donc valable sur cet aspect, néanmoins la résilience au cyclage galvanostatique reste à tester. La mauvaise stabilité des polymères conducteurs est un handicap important à leur démocratisation en tant qu'électrodes de supercondensateur. La rétention de capacité du composite PEDOT-Al@<sub>3</sub>SiNWs est ici testée en **Figure I.C.11 b)** en fonction du nombre de charges/décharges galvanostatiques à 0,5 A.g<sup>-1</sup> avec limitation de potentiel à 1,2 V. Le composite montre une chute de performance importante sur les 1000 premiers cycles en ne retenant que 95 % de capacité initiale à leur terme. Après 25000 cycles, la valeur de la capacité surfacique s'élève à 90 % de sa valeur initiale. Il s'agit tout de même d'une très bonne performance pour un polymère conducteur travaillant en électrolyte aqueux et qui le place parmi les meilleurs résultats sur domaine. [10] Cette valeur reste toutefois bien limitée face aux potentiels millions de cycles de charges/décharges atteints par le matériau d'électrode de nanofils de silicium protégés. L'ajout de nanofils de silicium au PEDOT montre ici un intérêt assez limité sachant que la contribution capacitive principale est d'origine organique et que la stabilité reste restreinte.



**Figure I.C.11** Etude électrochimique préliminaire de l'électrode composite PEDOT-Al@SiNWs de MSCs dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M et sur 1,2V. **a)** Voltampérométrie cyclique d'électrode de nanofils de silicium protégés recouverts ou non de polymère PEDOT par VPP mesurées à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  entre -0,7 et 0,5 V vs Ag/AgCl en montage à trois électrodes. **b)** Résilience d'un dispositif de micro-supercondensateur complet avec l'ajout de polymère PEDOT soumis à une densité de courant de  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$  avec limitation de potentiel à 1,2 V.

L'adaptation de la méthode de polymérisation en phase vapeur de PEDOT à un substrat nanostructuré de types nanofils de silicium protégés a mis en évidence les possibilités offertes par la fonctionnalisation par polymère conducteur. L'utilisation d'une croissance par gaz de précurseur EDOT permet une initiation de la polymérisation sur surface ciblée. Toutefois, l'utilisation de pyridine afin de faciliter l'oxydation au départ de la polymérisation, nocive par inhalation ou contact avec l'épiderme, peut limiter l'industrialisation d'un tel procédé. D'autres bases tels que les dérivés chlorés peuvent diminuer les risques d'une tel dépôt. [36]

Du point de vue des spécifications, l'ajout du polymère conducteur permet l'augmentation de la fenêtre électrochimique de 0,8 V à 1,2 V grâce à une bonne couverture de la surface spécifique d'alumine en contact avec le milieu aqueux oxydant. Les performances électrochimiques pures sont fortement améliorées pour atteindre  $2,5 \text{ mF.cm}^{-2}$  contre  $400 \text{ µF.cm}^{-2}$  pour nanofils seuls à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . L'idée de consolider une matrice polymérique, faible électrochimiquement, par un renfort est également prometteuse avec la démonstration d'un micro-supercondensateur à base de PEDOT stable sur 25 000 cycles. Une telle valeur n'est malgré tout que peu significative face à la stabilité des nanofils de silicium seuls. Le bilan de cette fonctionnalisation est mitigé mais ouvre la porte vers de nouvelles combinaisons de matériaux basées sur la bonne adhésion alumine/PEDOT. Sachant que la contribution capacitive du polymère est nettement supérieure aux nanofils de silicium en électrolyte aqueux, la charge massique par unité de surface de l'électrode en polymère doit être maximisée afin d'obtenir des performances capacitives importantes. Il faut toutefois que la résilience au cyclage ne se voit pas limitée par une mauvaise liaison mécanique entre silicium et chaînes polymériques due à une quantité de polymère trop importante. L'intérêt principal du recours au composite se trouve résumé ici, l'ajout de nanofils de silicium dans une matrice organique majoritaire devra largement stabiliser celle-ci.



## II. Composite Si NWs / PPSS par drop-casting

### II.A. Dépôt de PEDOT-PSS par drop-casting

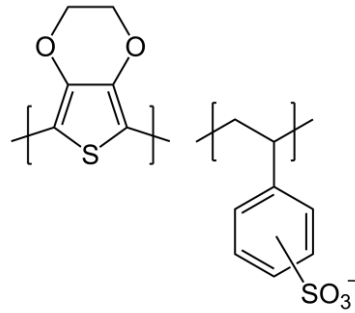
#### II.A.1. Démarche initiale

Les études préliminaires de la combinaison des électrodes de nanofils de silicium avec des polymères conducteurs intrinsèques ont montré des résultats intéressants. L'adhésion entre additif et matériau actif est effective et l'impact électrochimique du matériau pseudo-capacitif ajouté substantiel. La réalisation d'un composite tel que formellement défini en début de ce chapitre n'a néanmoins pas été atteinte malgré l'aspect fibreux de la nanostructure obtenue par VPP s'en rapprochant. Les combinaisons de matériaux étudiés pour l'instant restent de l'ordre de la fonctionnalisation, le rôle des nanofils de silicium comme stabilisateur de matrice capacitive n'est pas encore pleinement assumé.

Les méthodes de polymérisation utilisées par initiation organométallique ou par oxydation en phase vapeur n'ont pas permis de déposer facilement des quantités de matériau polymérique suffisantes pour augmenter drastiquement les performances électrochimiques des micro-dispositifs étudiés. Sachant que la contribution capacitive principale est sensée venir du composant polymère, il est nécessaire de réfléchir à d'autres techniques de combinaison. De plus, les moyens mis en jeu dans les polymérisations étudiés jusqu'alors requièrent soit un savoir-faire important pour la méthode GRIM, soit une optimisation technique détaillée pour la phase vapeur. Dans l'optique d'une application industrielle future, une simplification de la combinaison des matériaux doit être menée. L'obtention de nanostructures de silicium protégées par alumine requiert déjà une croissance bottom-up contrôlée et une couverture cohérente par dépôt par couche atomique.

Le polymère PEDOT présente des caractéristiques intéressantes pour le stockage de l'énergie, d'où son choix dans les études précédentes. La famille des poly(thiophène)s à laquelle il appartient est néanmoins insoluble dans les solvants classiques, le PEDOT n'échappe donc pas à cette règle, limitant le choix de méthodes de dépôt. Dans l'optique de mise en œuvre à plus grande échelle du procédé de dépôt démontré dans ce manuscrit, un tel handicap paraît rédhibitoire. Pour pallier cette faiblesse, des alliages polymériques à base de dérivés du poly(thiophène)s ont été mis au point. Le degré de cohérence entre les unités structurelles constituant le copolymère dépend de la polymérisation utilisée et permet ainsi de les répertorier en grandes familles inspirées de la classification des composites. Les premières études de ces matériaux ont été démarrées dans les années 50. [37] Les développements considérables entrepris depuis permettent la réalisation de structures organiques hautement organisées à l'échelle nanométrique comme les copolymères à blocs formés de sous unités nanométriques ordonnées. [38]

L'adjonction de groupement sulfonique ou acrylate au PEDOT permet sa dissolution dans des solvants largement utilisés tels l'éthanol et l'eau. L'alliage polymérique à base de PEDOT le plus connu et le plus largement utilisé reste le PEDOT-PSS pour Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) -Poly(styrène sulfonate). L'unité PSS ajoutée est un polystyrène sulfoné généralement par substitution électrophile aromatique. L'assemblage de l'unité PEDOT chargée positivement et de l'unité PSS chargée négativement permet la solubilisation du composé. Le PSS joue ici le rôle de surfactant et aide la dispersion et la stabilisation de l'unité PEDOT en solvant. La représentation topologique de la formule chimique des deux unités du copolymère est donnée en **Figure II.A.12** ci-dessous.



**Figure II.A.12** Représentation topologique de la formule chimique du polymère PEDOT-PSS, alliage polymérique conducteur dérivé de la famille des poly(thiophènes) et soluble dans de nombreux solvants tels que l'eau.

Le PEDOT-PSS présente des caractéristiques intéressantes pour le stockage et plus largement pour le domaine de l'énergie. Une bonne stabilité à l'air et à la lumière en font un polymère de choix pour cellules solaires organiques. Sa conductivité peut être facilement augmentée de  $10^{-1}$  à  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup> par de nombreux procédés combinant réarrangements structurels [39], [40] et dopage chimique par voie acide. [41], [42], [43] Par abus de langage on parle souvent de comportement « métallique » pour de tels polymères dopés extrinsèquement. Il est également utilisé en thermoélectricité pour son bon facteur de mérite thermoélectrique de 0,42, constante proportionnelle à l'efficacité d'un thermocouple, parmi les plus élevés des matériaux organiques. [44] Enfin le coût d'une solution industrielle de copolymère dissout dans l'eau, brevet détenu actuellement uniquement par le groupe Heraeus sous la marque Clevios, est relativement faible (100 euros pour un litre de copolymère à conductivité pouvant atteindre 1000 S.cm<sup>-1</sup> par dopage). [45] En définitive, parmi les différents polymères conducteurs intrinsèques, le PEDOT-PSS est actuellement le polymère conducteur le plus largement utilisé dans l'industrie.

Le but est encore une fois de combler les volumes laissés vacants par la nanostructure inorganique par un matériau à l'intérieur duquel l'électrolyte peut percoler. La surface spécifique effective de stockage des porteurs de charges serait ainsi augmentée. Afin de simplifier sa combinaison avec le renfort inorganique, l'acquisition d'une solution industrielle du polymère dissout en solvant aqueux est privilégiée. Dans une optique d'ouverture vers l'applicatif, la simplification du procédé passe ici par le dépôt d'un alliage polymérique préalablement polymérisé à structure et caractéristiques connues. L'idée de la mise en place d'un composite s'inspire en fait de l'organisation typique des batteries actuelles : un matériau actif souvent fragile est combiné à un liant polymérique pour améliorer ses propriétés mécaniques. Ici les rôles sont inversés, le matériau actif devient le polymère pseudo-capacitif et le liant le renfort inorganique.

Parmi les caractéristiques uniques du PEDOT-PSS ses propriétés mécaniques ont largement contribué à son succès commercial. La viscosité d'une solution de PEDOT-PSS dissoute dans un solvant aqueux est facilement contrôlable et adaptable aux différentes techniques de revêtement (enduction, impression par jet d'encre...).

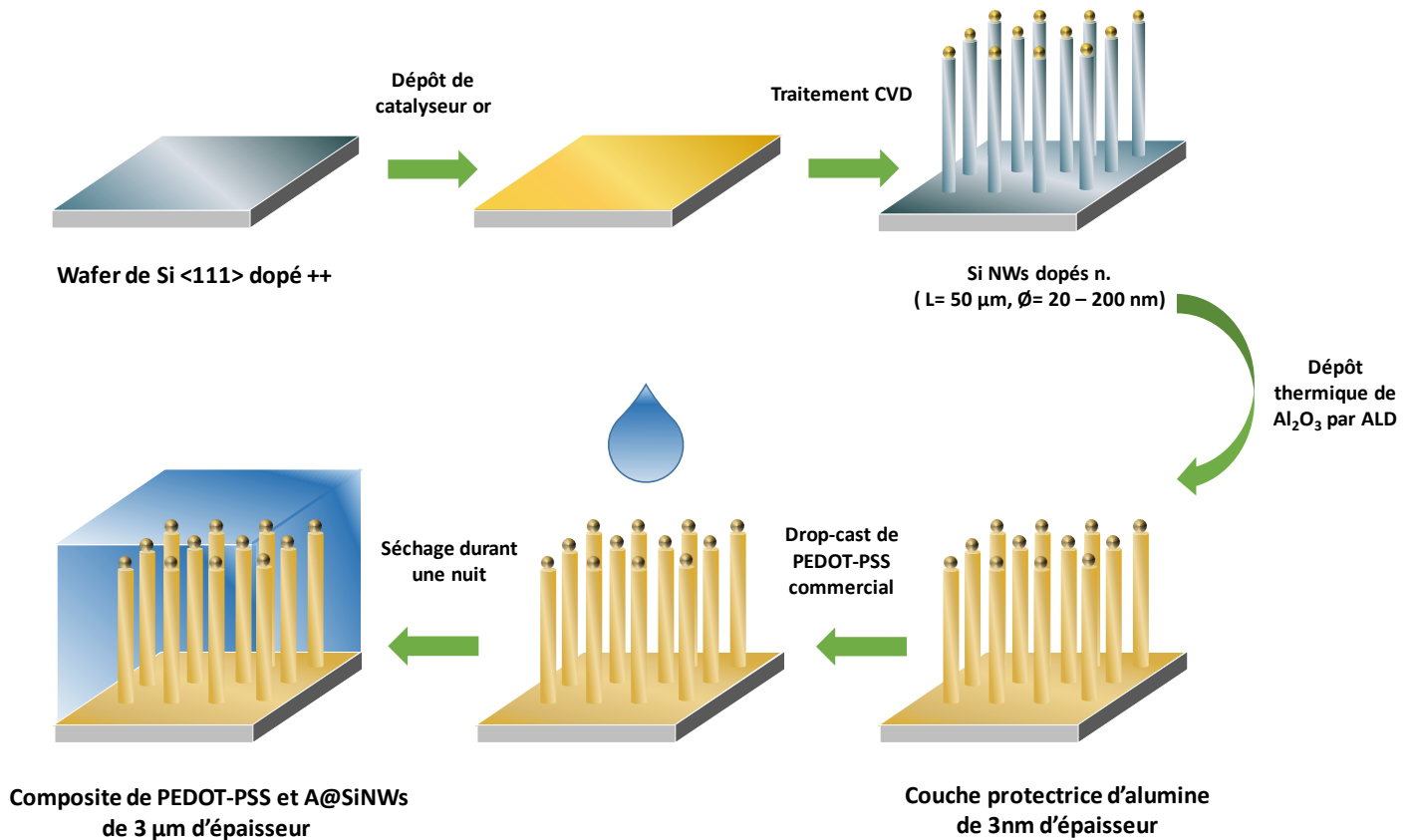
La méthode de dépôt choisie dans ce troisième exemple est inspirée par le procédé d'enduction par centrifuge issue de la microélectronique, une technique de formation de couche mince par dépôt d'une quantité contrôlée de solution sur une plaque cylindrique tournante. La surface réduite des substrats de silicium, utilisés comme support de croissance des nanofils de silicium, ne nécessitera pas ici le recours à un support tournant. La voie de déposition est dite de « drop-casting » et se résume à

une déposition directe de gouttes de matériaux dissous en solvant liquide sur un substrat à affinité augmentée. Celle-ci a été retenue pour sa simplicité, les faibles moyens techniques qu'elle requiert et sa bonne reproductibilité. L'industrialisation d'un tel procédé passerait par le retour au support tournant.

### II.A.2. Procédure de déposition

Les différentes étapes nécessaires à la réalisation d'une électrode composite de micro-supercondensateurs à base de nanostructures de silicium protégés et de copolymère PEDOT sont décrites en **Figure II.A.13**. Dans la suite de cette étude et afin d'accroître la clarté de celle-ci, les micro-supercondensateurs mis en jeu seront désignés par la terminologie PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs. En écho avec la dénomination mise en place au chapitre II et III, il s'agit ici d'un composite de PEDOT-PSS à renfort de nanofils de silicium eux même protégés par alumine de 3 nm d'épaisseur. La notion de composite sera par contre investiguée en profondeur.

Préalablement à l'addition de polymère conducteur, les échantillons de MSCs sont pesés par balance micrométrique. Une goutte d'environ 5  $\mu$ L d'éthanol pur est déposée à l'aide d'une pipette pasteur plastique sur l'électrode de MSCs pour augmenter son affinité avec la solution de PEDOT-PSS et améliorer la répartition du polymère sur l'ensemble de sa surface développée. L'étape principale de la déposition consiste ensuite par le simple dépôt de deux gouttes de 5  $\mu$ L chacune d'une solution de PEDOT-PSS industrielle (Hereaus, PH 1000) à une hauteur constante de 1cm par rapport au substrat à couvrir en vue d'augmenter la répétabilité du dépôt. Une seconde goutte d'éthanol est enfin ajoutée pour améliorer la répartition du polymère déposé. Celle-ci permet d'augmenter grandement la reproductibilité du dépôt en saturant les nanostructures de silicium par la solution de polymère conducteur. L'éthanol est ensuite rapidement évaporé par chauffage des échantillons à 40°C sur plaque chauffante pendant 1h environ. Les échantillons sont séchés en étuve à 80°C pendant 24h. Le composite ainsi obtenu est de couleur bleu nuit caractéristique du PEDOT PSS sous sa forme conductrice avec des reflets spéculaires signes d'un dépôt réussi. L'aspect classique d'un MSC à électrode de Si NWs/PEDOT-PSS est présenté en fin de **Figure II.A.13**. La masse de polymère déposée est ensuite mesurée par une seconde pesée sur balance micrométrique et sera utilisée lors des caractérisations électrochimiques en vue de ramener les performances des MSCs à la masse de matériau actif réellement présente sur le substrat silicium. La masse de polymère mesurée sur les nanofils est typiquement de  $1,1 \text{ mg.cm}^{-2} \pm 0,08 \text{ mg.cm}^{-2}$ . L'écart type relatif d'environ 8 % s'explique par les faibles volumes et le matériel mis en jeu lors de cette déposition. Un volume de solution adapté à un dépôt classique avec enduction par centrifugeuse diminuerait grandement cette incertitude.



**Figure II.A.13** Méthode de croissances des nanofils de silicium dopés d'une longueur de 50 μm de long et protection de ceux-ci par déposition d'alumine par ALD. Description du dépôt de PEDOT-PSS par méthode dite « drop-cast » sur les nanostructures protégées.

### II.A.3. Perspectives et up-scaling

La technique présentée précédemment permet l'ajout d'une masse importante de polymère conducteur lorsque rapportée à la taille du substrat initial utilisé pour la croissance des nanostructures de silicium. La charge massique dépasse ici le milligramme par cm<sup>2</sup> de substrat et la surface spécifique de nanostructure disponible atteinte, d'après l'estimation BET de la surface spécifique d'une nanostructure de troncs de silicium présentée dans le chapitre III, environ 80 cm<sup>2</sup>. En comparaison avec les autres voies de déposition polymérique précédentes et plus précisément la VPP, il s'agit d'une multiplication par un facteur 9. L'objectif d'obtention d'un matériau composite est complété par la réalisation d'une électrode composée d'une structure de nanofils inorganiques dont les vides potentiels sont comblés par un gel polymérique conducteur.

Il reste néanmoins que les dépôts réalisées concernent des échantillons de nanofils de silicium crûs sur des substrats d'une surface de seulement 1 cm<sup>2</sup>. Dans une optique de maturation d'un sujet vers l'application industrielle, l'échelle devra être multipliée. Les développements à mettre en œuvre afin d'atteindre des surfaces couvertes importantes tout en garantissant la reproductibilité du dépôt sont multiples. En se basant sur les travaux présentés dans ce chapitre il est facile d'adapter la méthode de dépôt pour être compatible avec des procédés industriels tels les traitements de surface par projection thermique spray-coating et l'enduction par jet d'encre. Des modifications mineures peuvent également être faites comme l'ajout d'une tournette pour enduction centrifuge, la filtration micrométrique afin de contrôler les longueurs de chaînes polymériques, le contrôle de la viscosité du polymère selon la surface

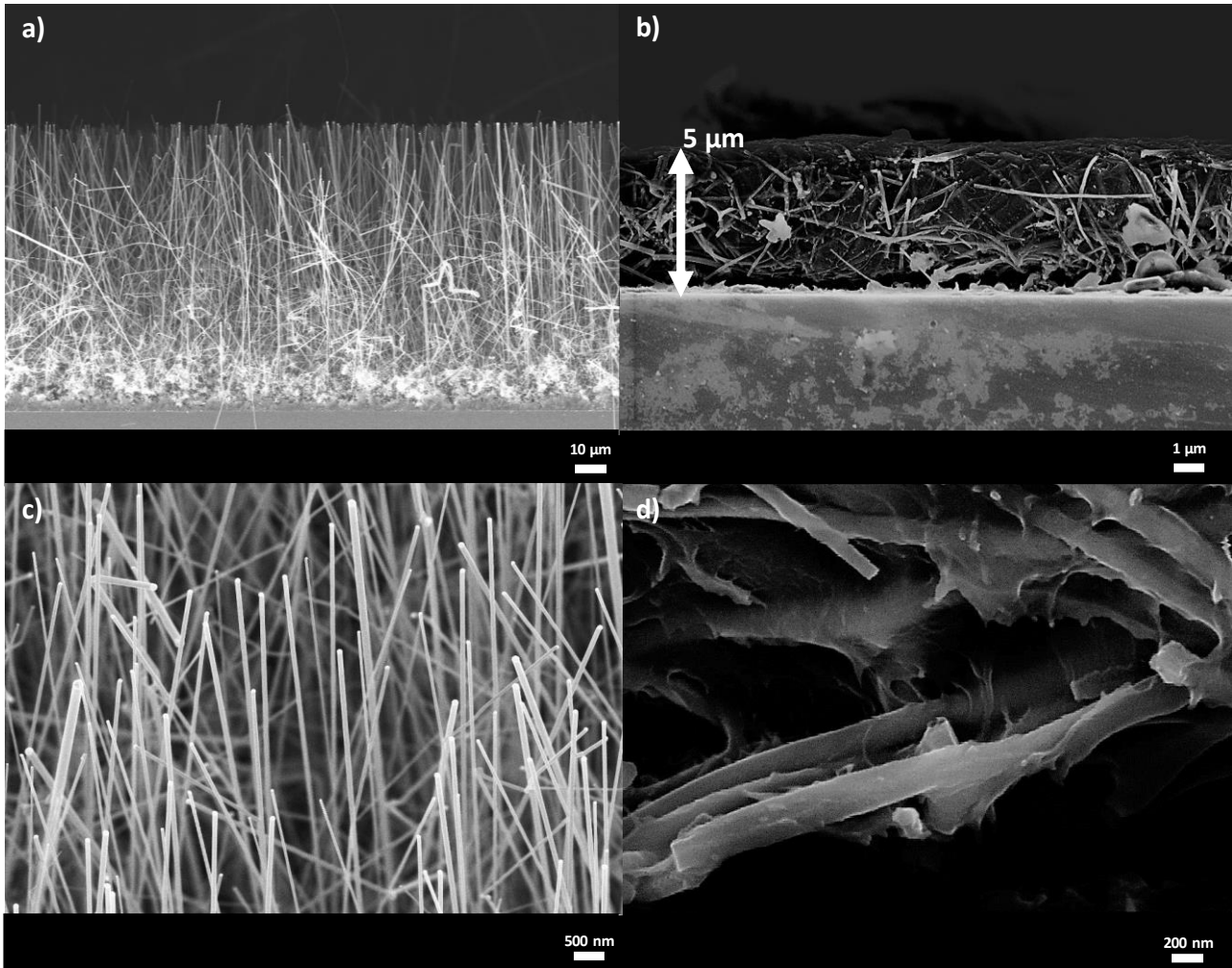
à couvrir, le recours à l'impression polymérique par jets d'encre ou le traitement par UV du polymère après enduction...

Une autre voie possible serait la réalisation d'électrodes composites autosupportées et flexibles. Cela nécessite la production en masse de nanofils de silicium protégés et désolidarisés de leur substrat de croissance. Cette voie est ouverte dans le chapitre final de ce manuscrit de thèse avec la collaboration avec le groupe Elkem spécialisé dans la production à grande échelle de silicone et silicium sous forme cristal. Les avancées et ouvertures possibles du sujet seront présentées, une réflexion finale sur le potentiel industriel de la technologie viendra clore le volet applicatif de ce manuscrit de thèse.

## II.B. Etude de la morphologie et de l'adhésion entre PEDOT-PSS et alumine

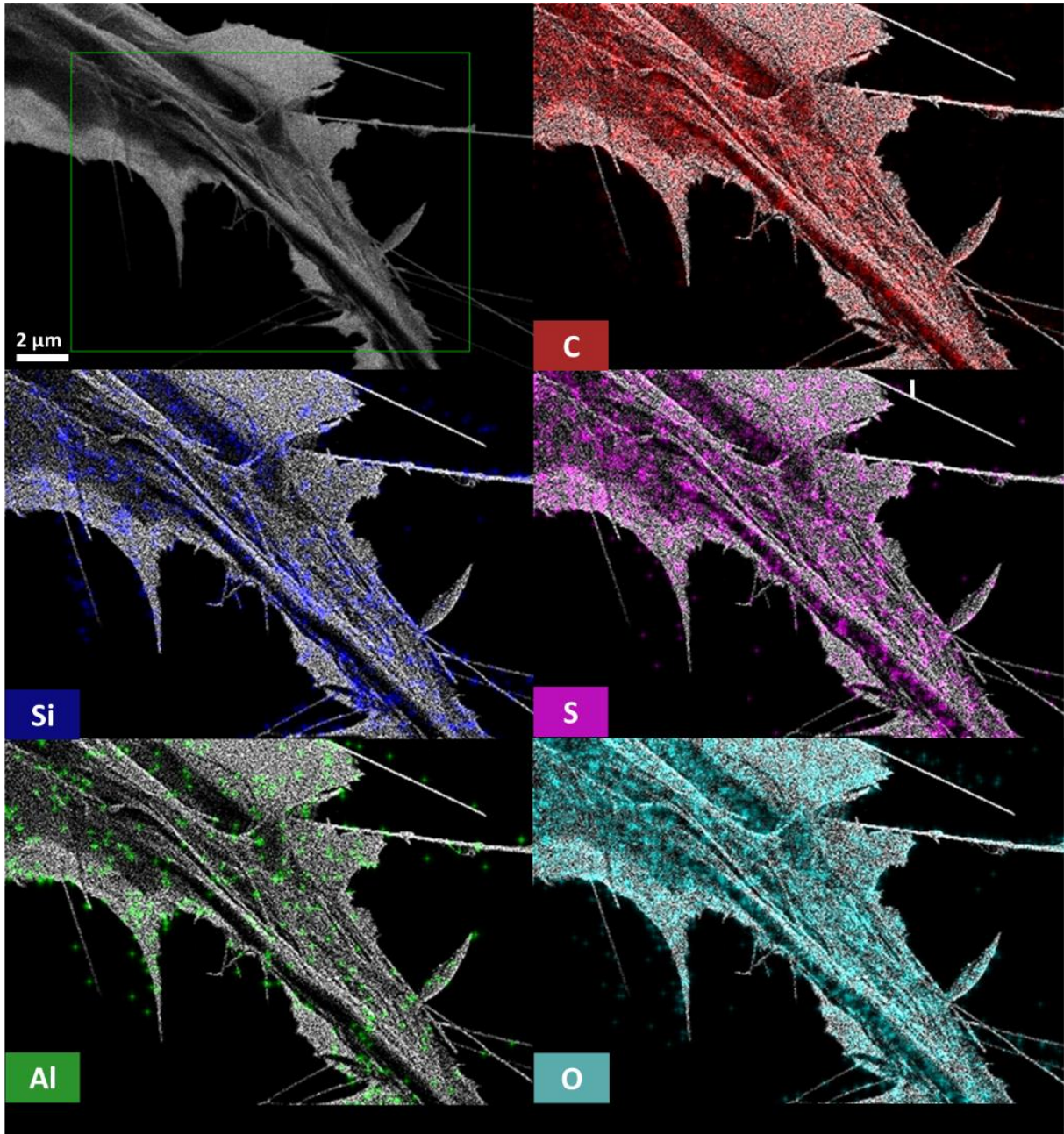
### II.B.1. Caractérisation atomique et morphologique du composite

La morphologie de l'électrode de micro-supercondensateur est étudiée par microscopie à balayage électronique à une accélération de 5 kV. L'aspect de l'électrode avant l'addition du polymère est donné en **Figure II.A.14 a) et c)**, la comparaison est faite avec des clichés après dépôt **Figure II.A.14 b et d)** respectivement. La forêt de nanotrons d'une longueur moyenne de  $50 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$  voit sa « canopée » s'affaisser sous le poids de la solution aqueuse de copolymère et l'éthanol ajouté lors du dépôt. L'adhésion mécanique paraît néanmoins conservée entre nanofils et substrat silicium notamment grâce à la croissance épitaxiale de ces derniers. Leurs propriétés de conduction électroniques semblent a priori conservées. Cette hypothèse est à confirmer par l'analyse de la résistance électrique interne à l'électrode par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'épaisseur de la mixture de nanofils emprisonnée dans un « gel » polymérique n'est plus que de  $5 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$ . Malgré leur longueur, les nanofils de silicium ne font pas surface, preuve qualitative de l'affinité des matériaux. La perte de surface spécifique théorique par inoccupation volumique est ici minimisée pour peu que l'électrolyte percole à l'intérieur du polymère. La dénomination de composite peut ici être utilisée, avec pour matrice principale le PEDOT-PSS renforcée par des nanofils inorganiques. L'organisation des fibres de silicium étant ici aléatoire, il s'agit plus précisément d'un composite à fibres courtes. L'un des composants du composite ayant une dimension nanométrique, il serait possible en théorie de parler ici de « nano-composite » mais électrode composite suffira dans ce manuscrit. La **Figure II.A.14 d)** met en évidence l'adhésion entre la matrice et le renfort à l'échelle nanométrique. La liaison entre polymère conducteur et la protection alumine semble effective par analyse morphologique, les nanofils sont piégés aléatoirement dans la masse du polymère. L'électrode composite de micro-supercondensateur est finalement obtenue par cette troisième méthode de combinaison. Ses performances électrochimiques et l'adhésion entre les composants seront étudiées en détails.



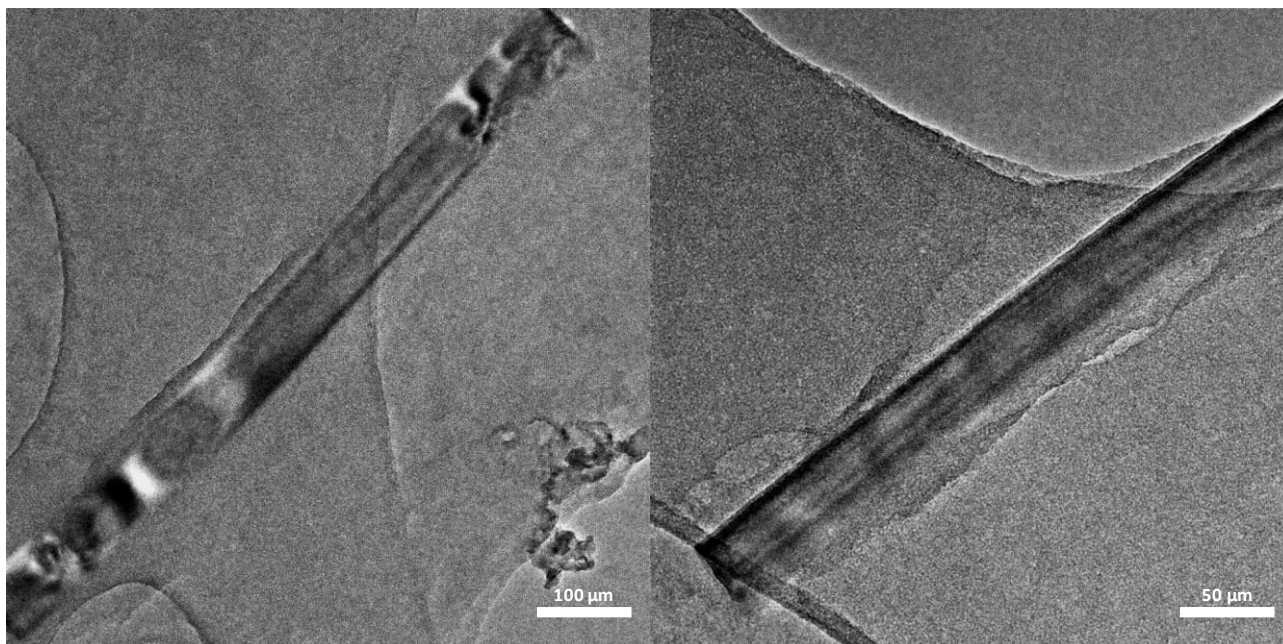
**Figure II.A.14** Clichés comparatifs par microscopie à balayage de nanofils de silicium protégés avant, a) et c), et après, b) et d) respectivement, déposition de polymère PEDOT-PSS par méthode « drop-casting ». Les images ont été réalisées à un potentiel d'accélération électronique de 5 kV et à un angle de 90° par rapport à la surface des nanostructures.

En parallèle de la caractérisation morphologique menée précédemment, une étude chimique est réalisée par analyse dispersive en énergie en **Figure II.A.15** d'une fibre de composite arrachée du substrat silicium solide. Compte tenu de l'épaisseur importante du composite relativement aux dimensions requises par l'analyse et pour réduire les phénomènes d'ombrage, l'étude ne peut se faire directement sur le composite massif. Le but principal de cette étude est de confirmer la présence et la composition chimique des différents matériaux constitutifs de l'électrode. Le PEDOT-PSS est clairement identifiable grâce à l'élément carbone le constituant en grande majorité et plus spécifiquement à l'élément soufre de l'unité poly(styrène) sulfoné. Le silicium est bien sûr identifiable contrairement à l'aluminium composant l'alumine qui ne peut être que deviné à cause de l'épaisseur nanométrique de la couche : la limite de précision de la méthode est ici dépassée pour un matériau massif.



**Figure II.A.15** Etudes par analyse dispersive en énergie d’une fibre de composite PPSS-Al@<sub>3</sub>Si NWs. La recherche se base sur les éléments caractéristiques de la matrice polymérique et du renfort inorganique. Analyse effectuée à une accélération électronique de 5kV et à un angle de 90° par rapport à la surface du substrat étudié.

Les caractéristiques morphologiques de l’adhésion de la matrice polymérique avec un nanofil spécifique sont investiguées par microscopie à transmission électronique et décrit en **Figure II.A.16**. Comme montré précédemment, le nanofil est bien emprisonné par un « gel polymérique ». Bien qu’une nano-unité inorganique unique ait été isolée et spécifiquement observée, peu d’informations sur le type de liaisons entre les matériaux peuvent être tirées de cette étude. L’analyse chimique et électrochimique du composite devrait y remédier.



**Figure II.A.16** Analyse par microscopie à transmission d'un nanofil de silicium protégé de 50 µm de long et entouré par une matrice de polymère PEDOT-PSS. L'échantillon est pressé sur une grille métallique de nickel recouvert d'un film mince de carbone. Images acquises à une tension d'accélération de 15 kV.

## II.C. Caractérisation électrochimique complète des électrodes de MSCs

### II.C.1. Etude du matériau en cellule 3 électrodes

Une étude préliminaire du matériau d'électrode du micro-supercondensateur mis en jeu est réalisée dans une cellule standard à trois électrodes comme définie en **Annexe I** de ce manuscrit. Le choix de l'électrolyte aqueux à sels de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est cohérent par rapport à l'étude menée dans le chapitre III et la mise en évidence de la stabilité en milieu aqueux d'un MSCs à base de nanostructures de silicium protégées par de l'alumine. La concentration de l'électrolyte est ici augmentée jusqu'à 0,5 M dans le but d'augmenter sa conductivité. [46]

Les résultats de l'étude par voltampérométrie cyclique du composite PPSS- $\text{Al}@_3\text{Si}$  NWs à une vitesse de 20  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sont décrits en **Figure II.C.17**. Cette vitesse de balayage a été choisie afin de déterminer la fenêtre électrochimique et de distinguer la contribution pseudo-capacitive attendue pour le polymère conducteur. En effet, les mécanismes de stockages de type Faradique étant relativement lents car basés sur des réactions rédox, leur étude nécessite de se restreindre à des vitesses de balayage de l'ordre de la dizaine de millivolts par seconde dans un premier temps. [47]

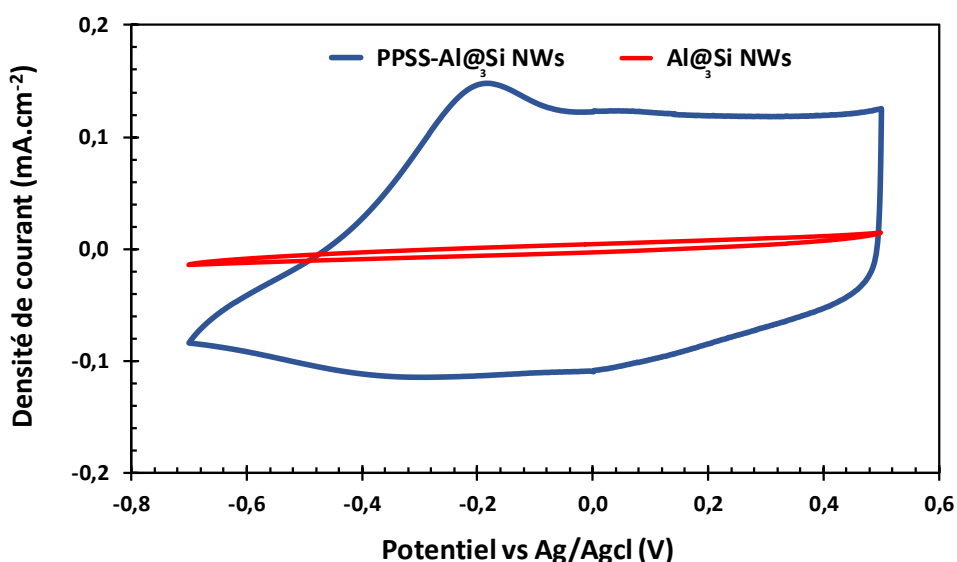
Le matériau composite est ainsi démontré comme stable électrochimiquement sur une fenêtre de 1,2 V, de -0,7 à 0,5 V vs Ag/AgCl dans l'électrolyte aqueux de sulfate de sodium, fenêtre supérieure à celle de 0,7 V de stabilité des nanoarbres de silicium protégés par de l'alumine préalablement étudiés dans ce même milieu. Cette amélioration peut s'expliquer par un recouvrement des nanostructures de silicium par le polymère imposant une surtension à l'interface avec celui-ci. Un tel domaine de stabilité électrochimique est excellent pour un électrolyte aqueux compte tenue de la fenêtre de potentiel thermodynamique de l'eau pure n'est que de 1,22V d'après la théorie thermodynamique et qu'il n'est pas optimisé par des techniques telles que le water in salt. [48], [49] L'ajout du polymère conducteur sur les nanofils de silicium protégés voit l'intensité de la réponse électrochimique fortement augmentée.



Les densités de courant enregistrées sont multipliées par un facteur 100 pour atteindre des valeurs de l'ordre de  $0,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  lors du balayage cyclique aller.

Le comportement électrochimique général du matériau composite est typique d'un polymère pseudo-capacitif avec un pic d'oxydation faradique à  $-0,2 \text{ V}$  vs Ag/AgCl caractéristique d'un dopage p de polymère conducteur. Le plateau de densité de courant après le pic d'oxydation de  $-0,2$  à  $0,6 \text{ V}$  vs Ag/AgCl est également classique et voit l'insertion des anions de l'électrolyte dans le volume de la matrice polymère PEDOT-PSS sous l'effet de la différence de potentiel appliquée à l'électrode. En réponse, un transfert de charges à la surface du polymère a lieu afin d'assurer l'électronéutralité du matériau. Ce processus crée une accumulation localisée de charges électriques, positives (p) ou trous dans le cas d'un dopage p, sur la chaîne polymérique. À cause du fort couplage électronique dans ce type de système, l'unité structurale locale répétée du polymère se distord créant des niveaux d'énergies intermédiaires libres appelés bipolarons. Ils sont délocalisés sur la chaîne polymérique et mobiles sous l'effet de la force motrice appliquée par un champ électrique externe. Bien qu'étant un processus faradique, la charge/décharge n'entraîne aucune altération chimique du matériau, le processus est très réversible, et constitue ainsi un mécanisme pseudo-capacitif. Le retour à la neutralité du signal électrochimique autour de  $-0,7 \text{ V}$  vs Ag/AgCl vient confirmer la signature pseudo-capacitive caractéristique. La densité de courant mesurée n'est toutefois pas nulle, en effet le PEDOT-PSS est un polymère conducteur intrinsèque qui a la propriété de conserver les charges ajoutées lors d'un dopage.

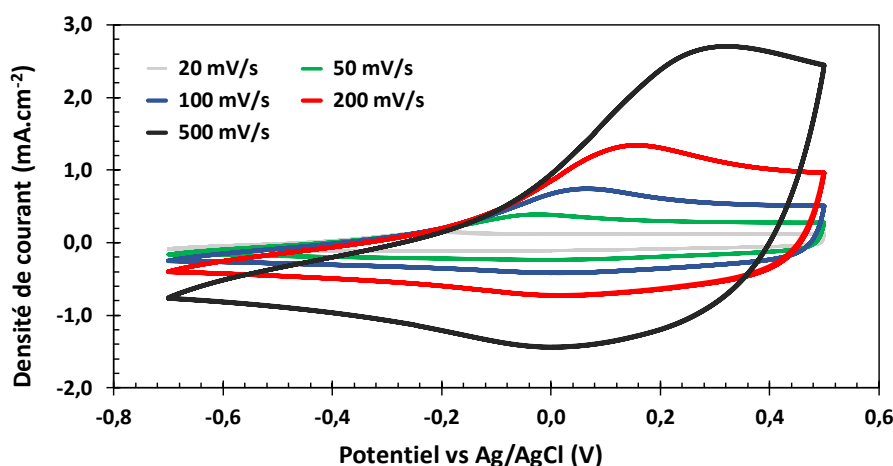
En comparaison et comme démontré dans le chapitre précédent, la réponse électrochimique dans les mêmes conditions des nanofils de silicium protégés est quasi rectangulaire et symétrique, signature d'un comportement de pure double couche électrochimique mettant en jeu des réactions non faradiques. En définitive, le signal électrochimique du composite PPSS- $\text{Al}@_3\text{Si}$  NWs observé est une combinaison de réactions de stockage de type non-faradique et faradique avec une claire domination de ces dernières.



**Figure II.C.17** Réponse en voltampérométrie cyclique d'une électrode de nanofils de silicium recouverts ou non de polymère PEDOT-PSS mesurées à  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $-0,7$  et  $0,5 \text{ V}$  vs Ag/AgCl en montage à trois électrodes.

Malgré la charge massique importante de polymère déposée sur les nanofils, le signal électrochimique du composite ne semble pas admettre de composante ohmique marquée. La conductivité électronique entre les nanofils de silicium et le polymère conducteur semble donc relativement bonne à travers la couche d'alumine de  $3 \text{ nm}$ .

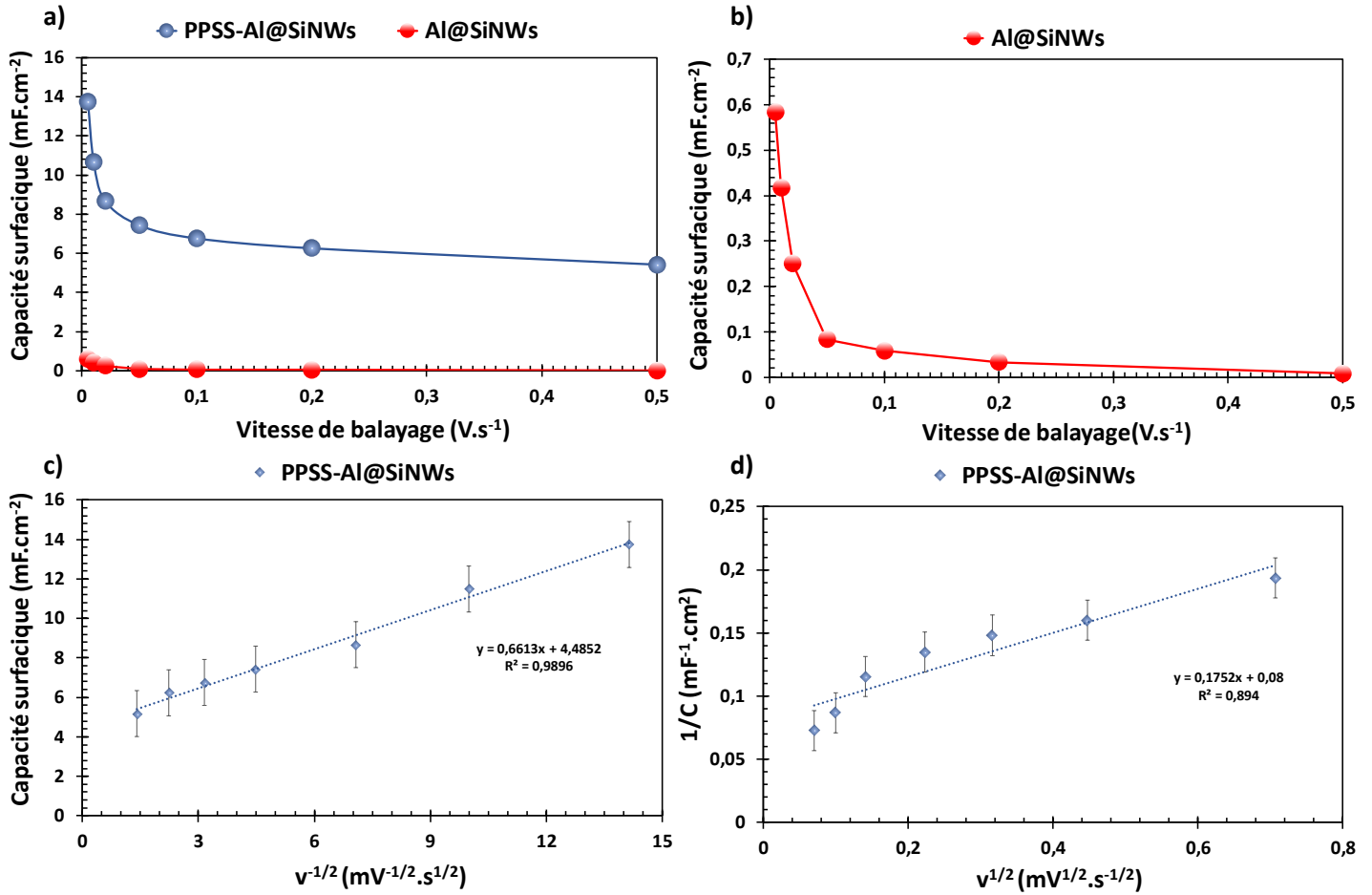
L'impact de la vitesse de balayage sur le comportement pseudo-capacitif de l'électrode composite PEDOT-PSS@<sub>3</sub>SiNWs est caractérisé toujours dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. La **Figure II.C.18** présente les résultats des mesures de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses sur la fenêtre préalablement définie. Le comportement majoritairement pseudo-capacitif du composite est conservé même à haute vitesse de balayage. Le pic d'oxydation caractéristique du dopage « p » du polymère conducteur ainsi que le plateau de densité de courant lui correspondant sont également préservés. On observe de plus un comportement classique de polymère conducteur intrinsèque, avec le déplacement du potentiel de dopage du polymère vers la borne supérieure de la fenêtre électrochimique avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Le stockage de type faradique mettant en jeu des réactions chimiques redox à cinétique plus lentes que de simples adsorptions électrostatiques de charge dans le cas de double couche électrochimique pure, la largeur en potentiel du plateau correspondant diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage. L'allure du signal électrochimique d'une espèce pseudo-capacitive est dépendant simultanément du potentiel imposé et de la vitesse à laquelle celui-ci est atteint. Le système électrode de MSCs PEDOT-PSS/Al@<sub>3</sub>Si NWs démontre ainsi des propriétés d'hystérésis avec l'évolution de la vitesse de balayage, comportement classique d'un polymère conducteur.



**Figure II.C.18** Voltampérométrie cyclique d'électrodes de composite PEDOT-PSS et nanofils de silicium protégés mesurées à différentes vitesses de balayage entre -0,7 et 0,5 V vs Ag/AgCl en montage à trois électrodes.

L'évolution de la capacité surfacique avec la vitesse de balayage de l'électrode composite est présentée en **Figure II.C.19 a)** et dérivée des mesures de voltampérométrie cyclique précédentes. La **Figure II.C.19 b)** propose une mise en évidence par ajustement de l'échelle de la capacitance des nanofils protégés seuls. L'impact électrochimique de l'ajout du polymère sur les nanostructures de silicium est clair avec des capacités surfaciques multipliées par un facteur 100 à 100 mV.s<sup>-1</sup> pour atteindre 7,4 mF.cm<sup>-2</sup>. Le composite polymérique montre également une bonne résilience à l'augmentation de la vitesse de balayage avec des capacités surfaciques se maintenant à 5,5 mF.cm<sup>-2</sup> à 500 mV.s<sup>-1</sup>. Il s'agit d'un résultat important pour une électrode composite à matrice polymérique sachant que les polymères conducteurs seuls voient typiquement leur capacité fortement chuter aux maxima de vitesse de balayage. La cinétique des processus pseudo-capacitifs étant conditionnée par les réactions faradiques de stockage relativement lentes face à un stockage purement capacitif, l'augmentation de la vitesse de balayage impacte fortement leur efficacité. À l'inverse, le maximum de capacité en montage 3 électrodes est logiquement atteint à la vitesse de balayage la plus faible avec 14,1 mF.cm<sup>-2</sup> à 10 mV.s<sup>-1</sup>. Il s'agit de performances de premier ordre pour une électrode de MSCs à base de

nanostructures de silicium en électrolyte aqueuse. Une comparaison plus poussée des performances complètes du micro-dispositif avec les standards disponibles dans la littérature sera faite en fin de chapitre après l’inventaire des caractérisations électrochimiques effectuées.



**Figure II.C.19** a) Évolution de la capacité surfacique avec la vitesse de balayage des électrodes de MSCs à base de nanofils de silicium protégés recouverts ou non de PEDOT-PSS en montage 3 électrodes dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5M. b) Mise en évidence de la capacité des nanofils non recouverts de polymère conducteur. Quantification des contributions faradiques et non faradiques par méthode dite de « Trasatti » (voir référence [50]). c) Capacité spécifique en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage et d) Inverse de la capacité spécifique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage d'une électrode de MSCs à base de PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de stockage électrochimique au sein du matériau étudié, on cherche à évaluer la contribution capacitive et faradique dans la réponse pseudo-capacitive obtenue aux différentes vitesses de balayages. À partir des mesures de capacité d'un signal pseudo-capacitif, il est en effet possible, d'après la méthode de Trasatti [50] reprise par Favier et al, [51] de quantifier ses caractéristiques capacitives et faradiques.

La méthode se base sur le tracé et l'étude de tendance par régression linéaire de deux relations liant capacité spécifique et vitesse de balayage. La première implique la capacité spécifique et l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage. La relation s'écrit comme suit :

$$C_{spec} = C_1 * v^{-\frac{1}{2}} + C_{inf} \quad (II-1)$$

Avec  $C_{spec}$  la capacité spécifique mesurée aux différentes vitesses de balayages,  $v$  la vitesse de balayage en potentiel,  $C_1$  la pente de la régression linéaire des capacités mesurées et  $C_{inf}$  son ordonnée à l'origine correspondant à l'extrapolation de la capacité spécifique du système aux vitesses de balayages infiniment élevées. À de telles vitesses, les phénomènes de diffusion au sein du matériau ne sont pas considérés car limités par leur cinétique plus lente.  $C_{inf}$  ne correspond ainsi qu'à la capacité de surface du matériau et peut être donc purement assimilé à la contribution de double couche électrochimique. Les résultats de la régression linéaire pour l'électrode de MSCs mise en jeu dans cette étude sont donnés dans la **Figure II.C.19 c)** précédente. Le calcul se base sur les mesures de capacité effectuées initialement. On note une corrélation linéaire dans ce cas avec un coefficient de détermination proche de 1 ( $R^2 = 0,9896$ ). On obtient ainsi une valeur de  $4,52 \text{ mF.cm}^{-2}$  pour la capacité  $C_{inf}$ .

La deuxième relation implique cette fois l'inverse de la capacité spécifique et la racine carrée de la vitesse de balayage, elle s'énonce comme suit :

$$\frac{1}{C_{spec}} = C_2 * v^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{C_{tot}} \quad (\text{II-2})$$

Avec  $C_{tot}$ , pour capacité totale, qui correspond ici à l'inverse de la capacité à des vitesses de balayages infiniment faibles et peut être associée à la capacité totale du matériau. Il est supposé qu'à des vitesses de balayage infiniment faibles, la totalité des réactions faradiques peuvent avoir lieu. Bien qu'acceptable car proche de l'unité, la corrélation linéaire est ici moins bonne avec un coefficient de détermination seulement de 0,894. On obtient finalement une valeur de  $\frac{1}{C_{tot}}$  de  $0,0710 \text{ mF}^{-1}.\text{cm}^2$ , celle-ci est surestimée d'après le tracé géométrique. Ainsi en prenant l'inverse de cette valeur la capacité totale finale sera donc sous-estimée.

En combinant ces deux relations, on a un outil capable de nous donner une estimation de la composante faradique de la capacité du matériau étudié par simple soustraction de la composante non-faradique à la capacité totale du matériau. Les résultats de la méthode Trasatti par corrélation linéaire sont donnés dans le **Tableau II.C-i** ci-dessous.

**Tableau II.C-i** Résumé de la quantification des composantes faradiques et non faradiques de la capacité totale mesurée du matériau.

Capacité après corrélation	Capacité mF.cm <sup>-2</sup>	Coefficient de détermination
Capacité totale	14,1	0,894
Composante non-faradique	4,52	0,9896
Composante faradique	9,51	-

Finalement, on obtient une capacité Faradique  $C_{\text{farad}} = 9,51 \text{ mF.cm}^{-2}$ , représentant environ 68% de la capacité totale du matériau préalablement estimée à des vitesses de balayage infiniment faibles. Malgré la bonne corrélation de la méthode utilisée la valeur de capacité Faradique est quelque peu sous-estimée. La méthode de Dunn basée sur la différentiation entre courants faradiques et non faradiques généralement utilisée en complément de celle de Trasatti est malheureusement inutilisable ici. [52] Dans le cas de réponse pseudo-capacitive de polymères conducteurs, la variation du potentiel du pic redox avec la vitesse de balayage ne permet pas d'appliquer le principe de base de la méthode. Il reste que l'estimation obtenue par méthode Trasatti donne une bonne idée du rapport de force des contributions faradiques et non-faradiques dans le signal pseudo-capacitif final du composite. Des analyses plus pointues par microbalance à cristal de quartz couplé à la voltampérométrie cyclique (EQCM) ou à de la spectroscopie d'impédance électrochimique (ac-électrogravimétrie) permettraient certainement de mieux analyser les espèces ioniques et moléculaires mises en jeu et leur contribution relative lors du stockage. L'effet de la distribution de la taille des pores sur les cinétiques de transfert d'ions pourraient être également étudiées plus en détails. De telles expérimentations ont été mises en place par la Dr. T. Lé en 2017 au sein de l'unité mixte de recherche du SyMMES dans le cas d'une électrode de micro-supercondensateur à nanofils de silicium en milieu organique (liquide ionique EMI-TFSl). [53]

### II.C.2. Etude de la résistivité du composite par spectroscopie d'impédance

L'analyse morphologique du composite nanofils de silicium/PEDOT-PSS a mis en évidence une structure de type « gélatineuse » comprenant des nanofils enchevêtrés dans une couche de polymère conducteur. Pour mieux comprendre les interactions électroniques entre les matrices de PEDOT-PSS et le renfort de nanofils de silicium protégé, une étude en spectroscopie d'impédance électrochimique en cellule à trois électrodes est menée.

La sélection des potentiels auxquels est réalisée l'analyse en impédance est essentielle et trop souvent négligée dans la littérature scientifique sur le sujet. Malgré sa nécessité, l'analyse dite à l'OCV pour « open-circuit voltage » c'est à dire au potentiel de repos du circuit cellule électrochimique/potentiostat, n'est pas suffisante pour caractériser complètement un système tel que l'électrode de composite PPSS@SiNWs. En effet pour un matériau à comportement pseudo-capacitif principal, cas du matériau mis en œuvre dans cette étude, la réponse électrochimique n'est pas constante sur la fenêtre de stabilité électrochimique contrairement aux matériaux purement capacitifs tels les carbones activés

par exemple. [54] Celle-ci varie avec le potentiel appliqué notamment lorsque celui-ci atteint les valeurs nécessaires à l'activation des réactions redox centrales en pseudo-capacité.

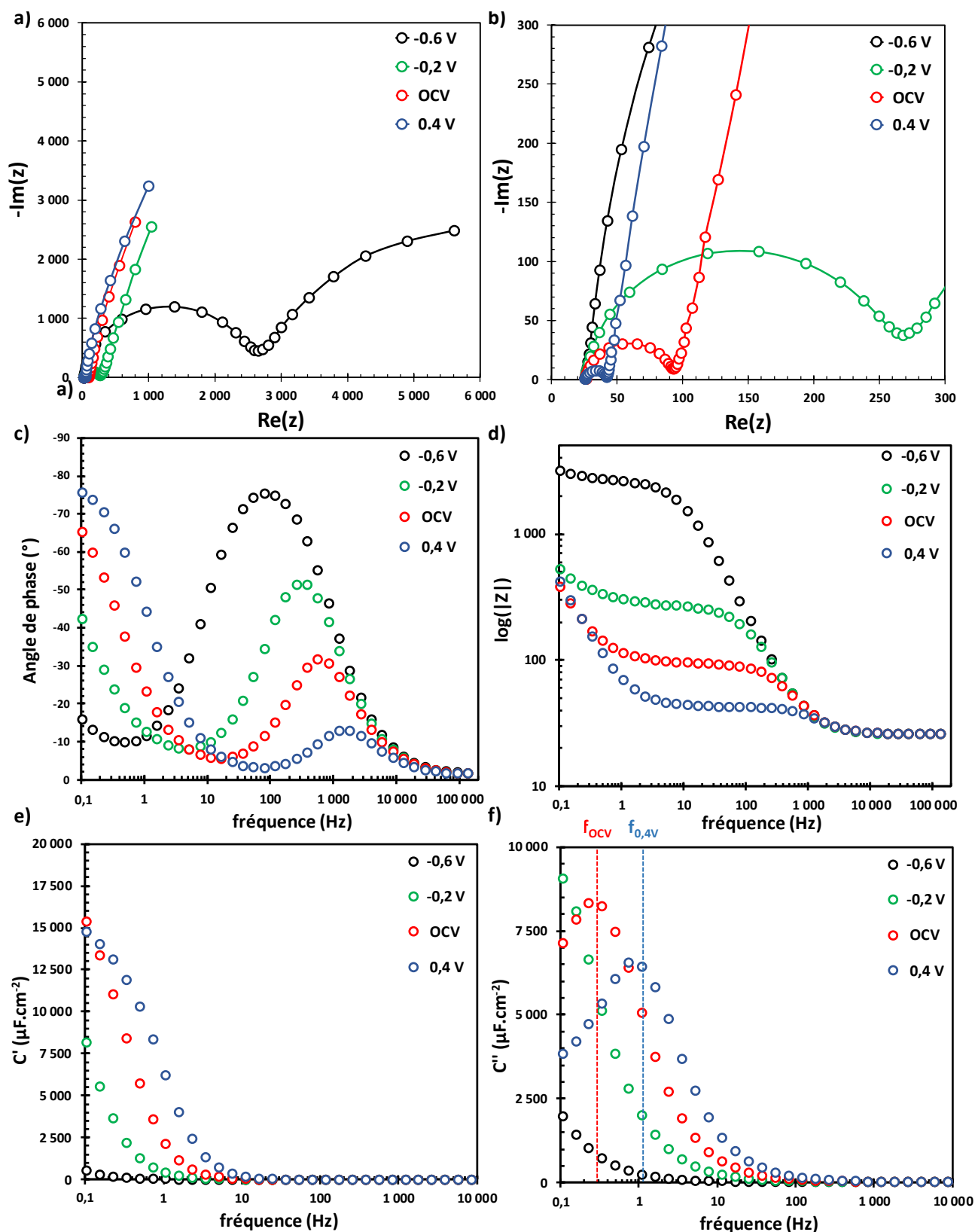
Dans le cas du composite PEDOT-PSS/ nanofils de silicium protégés, la sélection des potentiels d'étude se base sur la réponse électrochimique en voltampérométrie cyclique obtenue précédemment lors de la définition de la fenêtre électrochimique. Il a été montré dans un premier temps la stabilité du matériau d'électrode de MSCs sur une plage de potentiels s'étalant de -0,6 V à 0,4 V vs Ag/AgCl, l'analyse spectroscopique se limitera donc à cette fenêtre. Un pic d'oxydation typique d'un dopage « p » de polymère conducteur a été mis en évidence à -0,2 vs Ag/AgCl suivi d'un plateau de charge de -0,2 V à 0,6 V vs Ag/AgCl. Enfin la signature électrochimique par voltampérométrie cyclique atteint la neutralité ampérométrique autour de -0,6 V vs Ag/AgCl, point caractéristique du comportement pseudo-capacitif d'un matériau. L'analyse en impédance spectroscopique se fera donc aux potentiels correspondants à ces phénomènes électrochimiques respectifs ainsi qu'au potentiel d'OCV.

La **Figure II.C.20 a) et b)** présente les diagrammes de Nyquist d'impédance électrochimique aux potentiels -0,6, -0,2, OCV et 0,4 V vs Ag/AgCl choisis précédemment. La mesure est faite sur une plage de fréquences de 10 mHz à 200 kHz.

La résistance au transfert de charge du système peut facilement être extraite du diagramme de Nyquist **a)**. Celle-ci quantifie la résistance induite par l'opposition au mouvement des ions à l'intérieur même de l'électrolyte et à l'interface matériau/électrolyte. Dans le cas du matériau étudié, la résistance au transfert de charges évolue fortement selon le potentiel d'étude et les réactions électrochimiques correspondantes en passant de 16  $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  à 0,4 V vs Ag/AgCl à plus de 2500  $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  à -0,6 V vs Ag/AgCl. On retrouve donc bien les domaines de neutralité et le plateau capacitif mis en évidence lors de la définition de la fenêtre électrochimique et caractéristiques du comportement d'un polymère conducteur. La résistance est de 250  $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  à -0,2 V, au potentiel du pic d'oxydation faradique du polymère conducteur, valeur supérieure au 67  $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  à l'OCV. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la résistance induite par l'opposition au mouvement ionique lors des réactions faradiques à cinétique relativement lente.

A basse fréquence et à des potentiels de -0,2 V, OCV et 0,4 V vs Ag/AgCl respectivement, la réponse en impédance du composite se rapproche d'une ligne droite avec un angle entre l'inverse de la partie imaginaire et la partie réelle du signal proche de l'axe des imaginaires typique d'un comportement capacitif idéal malgré une inflexion à partir de 20 mHz (cf. **Annexe I-** Méthodes électrochimiques). A l'opposé, à un potentiel de 0,6 V vs Ag/AgCl, la réponse en impédance signe une courbe avec un angle alpha proche des réels, symbole d'une grande résistivité à la diffusion ionique en accord avec la zone de neutralité du polymère atteinte à ce potentiel.

En définitive, l'analyse initiale en impédance confirme les différences critiques de comportement électrique de l'électrode composite selon la zone de fonctionnement électrochimique. L'étude aux potentiels caractéristiques n'en est que plus légitime.



**Figure II.C.20** a) Diagramme de Nyquist des mesures de spectroscopie d'impédance de l'électrode de MSCs à base PSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs aux potentiels caractéristiques de la voltampérométrie cyclique, -0,6 -0,2 OCV et 0,4V vs Ag/AgCl respectivement. Mesures effectuées en montage 3 électrodes dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M sur une plage de fréquence de 10 mHz à 200 kHz. b) Mise en évidence du demi-cercle de Warburg aux hautes fréquences à chacun des potentiels d'études. c), d), e) et f) Diagramme de Bode présentant respectivement l'angle de phase, le module, la partie réelle et imaginaire de la capacité complexe de l'électrode étudiée en fonction de la fréquence.

Les **Figure II.C.20 c)** présentent l'évolution de la phase du signal sinusoïdal mesuré en spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction de la fréquence, son étude permet de déterminer le domaine de fréquence dans lequel un supercondensateur est utilisable. En effet, la modélisation classique d'un supercondensateur (voir **Annexe I** Méthodes électrochimiques), met en évidence une zone intermédiaire entre deux pulsations de coupure caractéristiques où le comportement du dispositif peut être modélisé par un condensateur idéal, avec un angle de phase totale proche de  $-90^\circ$ . L'existence de ces pulsations de coupure permet de délimiter la plage dans laquelle le condensateur peut être utilisé, zone pour laquelle l'angle de phase est inférieur à  $-45^\circ$ . Dans le cas de notre demi-dispositif micro-supercondensateur ladite zone augmente avec le potentiel appliqué jusqu'à atteindre 1,10 Hz à 0,4 V vs Ag/AgCl (contre 0,6 Hz à l'OCV). On a ici la confirmation de l'impact du potentiel de travail de l'électrode et donc de la résistance au transfert de charges du système sur la réponse en spectroscopie d'impédance.

Les propriétés supercapacitives de l'électrode considérée au potentiel de 0,4 V vs Ag/AgCl et à l'OCV sont proches de l'idéalité, avec un angle de phase proche de  $-90^\circ$  à basse fréquence, une fréquence de coupure de l'ordre du Hertz et un diagramme de Nyquist proche de l'axe des imaginaires purs.

L'évolution du module du signal sinusoïdal appliqué au système lors de la mesure d'impédance électrochimique est donnée en **Figure II.C.20 d)**. Le comportement de l'électrode étudiée aux potentiels -0,2 V, à l'OCV et à 0,4 V vs Ag/AgCl respectivement se rapproche d'un condensateur idéal avec 3 zones caractéristiques de fonctionnement séparées par deux fréquences de coupures caractéristiques. On note les deux fréquences de coupures caractéristiques autour du Hz aux basses fréquences et autour de 800 Hz aux hautes fréquences. L'ESR, donnée par la valeur du logarithme du module à hautes fréquences est stable autour de  $20 \Omega$  comme montré durant l'analyse précédente du diagramme de Nyquist.

D'après la **Figure II.C.20 e)** montrant l'évolution de la partie réelle de la capacité complexe de l'électrode, la capacité maximale du système à l'OCV et à 0,4 V vs Ag/AgCl est estimée à  $15 \text{ mF.cm}^{-2}$ . L'ordre de grandeur de  $14,1 \text{ mF.cm}^{-2}$  trouvé précédemment par régression linéaire reste donc valable même si la sous-estimation de celui-ci est bien confirmée ici. Le rapport de la capacité issue de réactions faradiques sur la capacité totale se rapproche donc des 75% et tend à confirmer l'apport majeur de l'ajout du polymère conducteur.

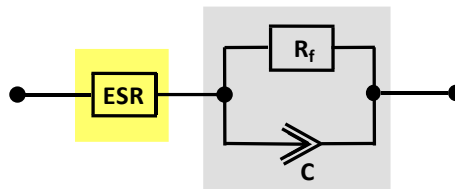
En conclusion de cette analyse d'impédance électrochimique, la **Figure II.C.20 f)** donne l'évolution de la partie imaginaire de la capacité complexe de l'électrode étudiée. La constante de temps du système, généralement notée  $\tau$ , peut être tirée de l'analyse en fréquence des extrema des courbes à basse fréquence. Il s'agit en pratique du temps au-dessus duquel le supercondensateur délivre plus d'énergie qu'il n'en dissipe par effet Joule. La constante de temps du supercondensateur peut être dérivée de cette fréquence de coupure par une formule similaire à celle du condensateur ( $T = R.C$ , cf. Chapitre III de ce manuscrit de thèse).

Il est d'usage en électrochimie de comparer les valeurs de constante de temps de différents matériaux à l'OCV même si dans le cas d'un matériau pseudo-capacitif le potentiel imposé impacte la valeur de celle-ci. Dans le cas de notre système, la mesure de la constante de temps se limitera aux potentiels nous permettant de dériver la fréquence de coupure, c-à-d l'OCV et 0,4 V vs Ag/AgCl. On obtient ainsi 635 et 152 ms respectivement. La diminution de la constante de temps au potentiel du plateau capacitif n'est pas étonnante sachant que la résistance au transfert de charge du système y est également plus faible.



La mesure d'impédance à 0,4 V vs Ag/AgCl caractérise le comportement du composite sur le domaine pseudo-capacitif principal de -0,2 à 0,6V vs Ag/AgCl et son étude détaillée est donc significative. La **Figure II.C.20 a)** a présenté la mesure d'impédance en question avec sélection des hautes fréquences en **Figure II.C.20 b)**. Il a également été montré que le comportement en spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode étudiée se rapproche d'un supercondensateur idéal avec des différences notables selon le potentiel d'étude. Dans le but de quantifier cet écart à l'idéalité, il convient de créer un modèle électrique du système électrode/électrolyte plus proche de son fonctionnement réel.

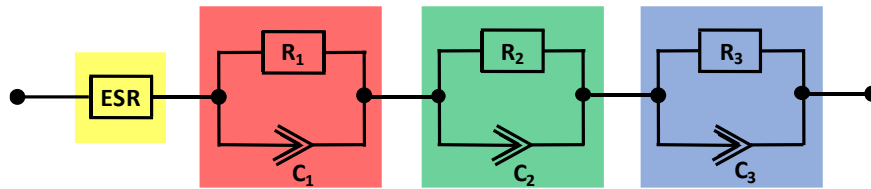
On se base sur le modèle classique d'un supercondensateur décrit comme une simple résistance, l'ESR, en série avec un condensateur lui-même en parallèle avec une seconde résistance que l'on notera  $R_f$  pour résistance de fuite : sa représentation schématique est donnée en **Figure II.C.21**. L'ESR provient à la fois de la résistance des collecteurs de courant, de la résistance des électrodes, mais aussi de la résistance de l'électrolyte et des résistances interfaciales (électrode/électrolyte, collecteur de courant/électrode...) dont les contributions individuelles sont difficilement dérivables. Le système ESR en série avec un condensateur représente l'une des modélisations classiques d'un condensateur idéal, l'ajout de la résistance de fuite permet de modéliser le supercondensateur. Malgré sa simplicité relative, ce modèle décrit avec bonne précision le comportement d'un supercondensateur en condition réelle.



**Figure II.C.21** Modèle électrique classique utilisé pour modéliser le comportement d'une électrode seule ou d'un dispositif supercondensateur complet.

Comme définit précédemment, l'ESR provient de multiples résistances parasites en série dont les contributions individuelles sont difficilement dérivables. La modélisation se concentrera donc sur l'explicitation du second bloc, en gris respectivement, pour le cas de notre système.

Afin de décorrélérer et de quantifier l'impact de chacune des résistances internes au système cellule électrochimique/ électrode composites de MSC/ électrolyte, un modèle de la réponse en impédance est mis en place. La modélisation se fait avec l'outil Z-fit, module inclus dans le programme EC-Lab. Après analyse de la littérature sur le sujet de la modélisation en impédance d'électrodes de MSCs à comportements pseudo-capacitifs, 3 schémas électriques équivalents fortement liés ont été sélectionnés. [55] Chacun d'eux est construit sur les mêmes bases, un premier bloc purement résistif quantifiant l'ESR, donc difficilement explicitable, et trois blocs pour l'instant identiques qui seront amenés à s'étoffer pour modéliser des phénomènes électrochimiques spécifiques. Le second bloc sera formé d'une résistance en parallèle avec une capacité modélisant le comportement de la double couche électrochimique à l'interface électrode/électrolyte. Viendra s'ajouter un bloc construit sur la même base et modélisant la capacité totale de l'électrode ainsi que la résistance à la diffusion des ions à l'intérieur des porosités de celle-ci. Enfin, le dernier bloc suivra la théorie de l'impédance de Warburg et modélisera la résistance à la diffusion ionique. [56], [57] Il sera modifié comme tel en conclusion de cette étude. La **Figure II.C.23** résume le circuit équivalent utilisé comme base pour notre étude.



**Figure II.C.22** Circuit équivalent utilisé comme point de départ à la modélisation poussée de l'électrode de micro-supercondensateur. Les différents blocs de couleur seront explicités ensuite.

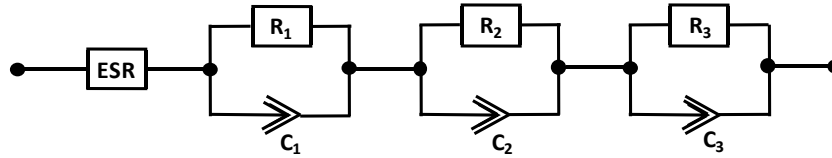
La mesure de l'adéquation de chacun des modèles avec le comportement en impédance réel de l'électrode de micro-supercondensateur mesurée précédemment se fera grâce aux outils statistiques fournis par le module Zfit. La simulation se base sur des paramètres fixes : la méthode de modélisation choisie est l'aléatoire combiné à l'algorithme simplex sur le premier cycle seulement. Il s'agit d'une méthode basée sur une génération aléatoire d'une série de paramètres d'impédance et l'ajustement de ces données à la courbe réellement mesurée. Cet ajustement se fait par un algorithme d'interpolation par minimisation d'aire appelée « simplex ». Celui-ci a été mis au point dans les années soixante par Nelder et Mead puis amélioré ensuite [58] et [59]. En bref, l'algorithme se base sur la génération d'un simplex, la généralisation du triangle 2D dans des espaces à n dimensions, puis la minimisation de sa surface autour du point de la série de données à interpoler. La génération du simplex original étant aléatoire et donc possiblement éloignée du point à interpoler, l'algorithme demande une puissance de calcul non optimale face à d'autres algorithmes d'interpolations et l'erreur finale peut être importante. Il n'en demeure pas moins que sa répétition permet des interpolations de courbes poussées et précises.

Dans le cas de la modélisation de l'électrode de micro-supercondensateur en impédance, on choisit d'arrêter la méthode aléatoire/simplex au bout de 10000 itérations. Il faut alors définir un paramètre mesurant l'erreur entre une minimisation donnée et les mesures « réelles ». Le logiciel Zfit utilise le test dit du « khi-deux », test statistique donnant la distance entre valeur mesurée et valeur modélisée. Il s'agit d'un outil statistique permettant de quantifier l'adéquation d'une loi de probabilité, définie ici par l'algorithme simplex, à une série de données, ici les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance. Afin de calibrer la mesure du khi-deux, le « poids statistique » de chaque donnée est défini sur la base de la valeur du module de l'impédance au point à interpoler. Un poids statistique permet de donner plus ou moins d'importance à certains éléments d'un ensemble et donc de créer une « échelle » permettant de mesurer des distances entre deux éléments dans un espace de données. Le choix d'un poids dérivé d'une impédance électrochimique garantit la justesse du test du khi deux dans le cas de spectroscopie d'impédance électrochimique. Il s'agit en fait d'une distance dans l'espace complexe des impédances, c'est à dire un module. Dans le cadre de cette étude, on choisit le 999<sup>ème</sup> quantile de la loi du khi-deux comme seuil de validité de notre ajustement de courbe. Il s'agit en fait de la probabilité d'ajustement de la loi de probabilité avec la série de valeurs mesurée qui doit être supérieure à 0,999. [60] La notation mathématique utilisée est  $\chi_{x,q}^2$  avec x le nombre de variables de la loi de probabilité et q le quantile de corrélation choisi.

Le premier modèle donné en **Figure II.C.23** ne diffère pas du circuit équivalent de départ, il s'agit en fait de quantifier l'erreur de notre modèle de base. La modélisation se base sur une méthode itérative avec répétitions de l'algorithme définie précédemment et fixation d'une des variables du schéma électrique à chaque étape. Après ajustement de courbes multiples par Zfit et selon la méthode définie plus haut, la validité de la modélisation est vérifiée par le test du khi pour les 3 dernières variables libres restantes. Dans le cas du modèle initial appelé « modèle 1 » par convenance, la valeur du khi-deux calculé est  $\chi_{mod1}^2 = 0,0543$  sachant que la valeur limite de corrélation est  $\chi_{3,999}^2 = 0,0243$  d'après les

tables de la loi du khi-deux. Le modèle de départ choisi est proche de la validité même si des modifications s'imposent.

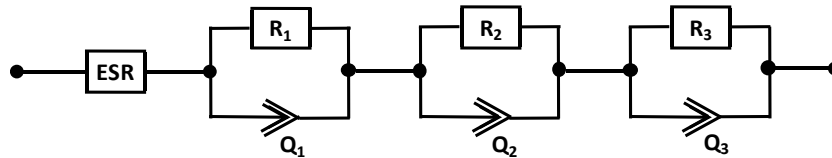
**Modèle 1**



**Figure II.C.23** Modèle électrique initiale de modélisation du comportement électrochimique de l'électrode de MSCs à base de PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs.

Les condensateurs des trois blocs principaux du modèle 1 sont modifiés en charge Q sachant que Zfit est capable de simuler plus précisément leur fonctionnement. Le modèle électrique est présenté en **Figure II.C.24** ci-dessous. Même si le choix de charges ajoute 3 variables supplémentaires à la simulation, la précision du test khi-deux n'est pas diminuée et la valeur seuil  $\chi_{3,999}^2 = 0,0243$  est gardée. Après ajustement de courbe, la valeur obtenue est  $\chi_{mod2}^2 = 0,0013$ . Il s'agit d'une valeur acceptable et ce modèle est donc valable selon les critères mathématiques préalablement définis. Néanmoins, l'ajout d'un élément électrique dit de Warburg devrait augmenter la précision de la modélisation.

**Modèle 2**



**Figure II.C.24** Modèle électrique amélioré par l'ajout de charges.

L'une des charges est finalement modélisée comme une impédance selon la théorie de Warburg afin de quantifier l'impact de la résistance la diffusion ionique à la surface de l'électrode. La valeur de khi-deux finale est de  $\chi_{mod2}^2 = 0,00098$ . Le modèle numéro 3 est donc validé comme circuit électrique réduit avec la plus haute adéquation lors de la mesure de l'ajustement avec la courbe de données mesurées.

Un résumé des différentes valeurs de corrélation des trois modèles est donné dans le **Tableau II.C-ii**. Le rapport de pondération  $\frac{\chi^2}{|Z|}$  mesure l'adéquation de la méthode d'ajustement de courbe pondérée cette fois par le module de l'impédance de chaque mesure.  $\frac{\chi}{\sqrt{N}}$  donne la normalisation du paramètre khi-deux avec le nombre de points N préalablement mesurées, 44 ici.

**Tableau II.C-ii** Résumé des résultats du test statistique obtenus pour chaque modèle par le module Zfit d'EC-LAB.

Paramètres statistiques	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3
$\chi^2$	$5,54 \cdot 10^{-2}$	$1,294 \cdot 10^{-3}$	$9,87 \cdot 10^{-4}$
$\frac{\chi^2}{ Z }$	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-6}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$
$\frac{\chi}{\sqrt{N}}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$	$5,618 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-5}$

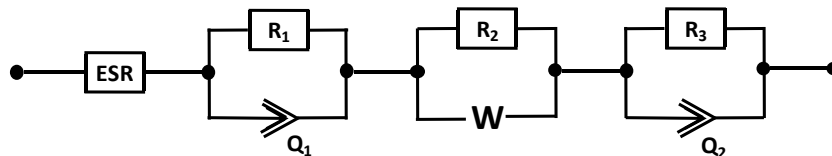
La géométrie finale du circuit électrique réduit est donnée en **Figure II.C.25** après ajout d'un élément de Warburg noté W en parallèle avec une résistance R<sub>2</sub>.

Les paramètres du circuit électrique équivalent sélectionné sont les suivants :

- **ESR** = 25,53 Ω.
- **R<sub>1</sub>** = 14793 Ω, **Q<sub>1</sub>** = 15,69\*10<sup>-6</sup> F.s<sup>(a1-1)</sup>, **a<sub>1</sub>** = 0,9242.
- **R<sub>2</sub>** = 41,85 Ω, **s<sub>w</sub>** = 2,385 Ω. s<sup>1/2</sup>.
- **R<sub>3</sub>** = 16,63 Ω, **Q<sub>2</sub>** = 3,635\*10<sup>-3</sup> F.s<sup>(a2-1)</sup>, **a<sub>2</sub>** = 0,9185.

Le modèle final suit donc les préceptes posés par le modèle de départ. Une première résistance typique, l'ESR représentant la résistance équivalente en série du système. Un second bloc modélisant la double couche électrochimique à l'interface électrode/ électrolyte avec Q<sub>1</sub> comme capacité de double couche électrochimique en parallèle avec R<sub>1</sub> résistance au transfert de charges à l'interface. Basé sur la théorie d'impédance de Warburg, le bloc suivant modélise la résistance à la diffusion ionique à la surface du matériau avec R<sub>2</sub> pour résistance et s<sub>w</sub> le coefficient de Warburg. Enfin un dernier bloc modélise la capacité totale de l'électrode ainsi que la résistance à la diffusion des ions à l'intérieur des porosités avec la combinaison de Q<sub>2</sub> et de R<sub>3</sub>.

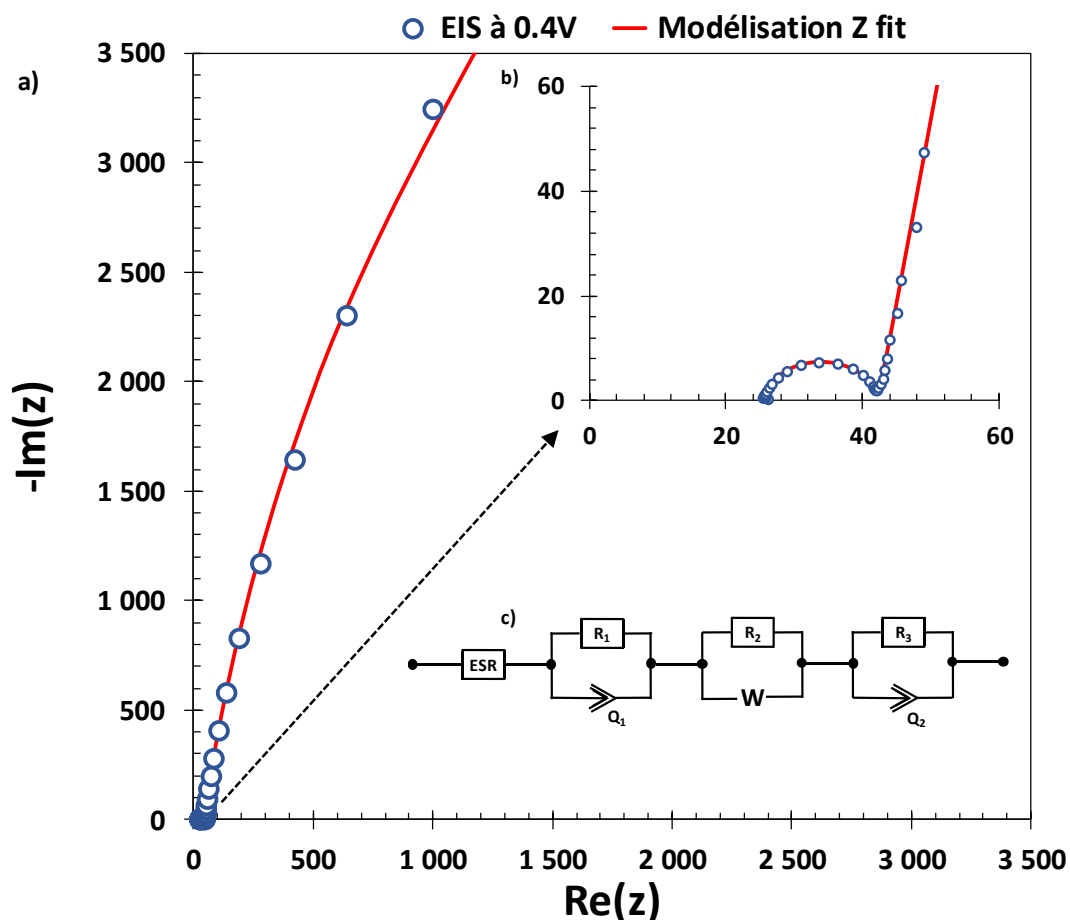
**Modèle 3**



**Figure II.C.25** Modèle électrique final avec inclusion de la théorie de l'impédance de Warburg

Un résumé du processus de modélisation en impédance de l'électrode de PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs est donné en **Figure II.C.26** avec le diagramme de Nyquist du signal à un potentiel de 0,4V vs Ag/AgCl et la modélisation correspondante. D'après l'analyse mathématique précédente, il est légitime de considérer le schéma électrique fournit en **Figure II.C.26 c)** comme une modélisation du

fonctionnement du composite dans le domaine de stockage pseudo-capacitif. Il est néanmoins difficile d'explicitier totalement le sens électrochimique des valeurs de résistances, capacités et paramètres démontrés ici à travers une démarche orientée statistique.



**Figure II.C.26 a)** Diagramme de Nyquist reprenant la modélisation électrique finale de l'électrode de PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs des mesures données par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'ajustement de la courbe modélisée aux mesures obtenues est présenté par l'allure de la courbe rouge. **b)** Mise en évidence du comportement à hautes fréquences en encadré supérieur droit. **c)** Schéma électrique correspondant à la modélisation présentée et modélisant le comportement de l'électrode étudiée.

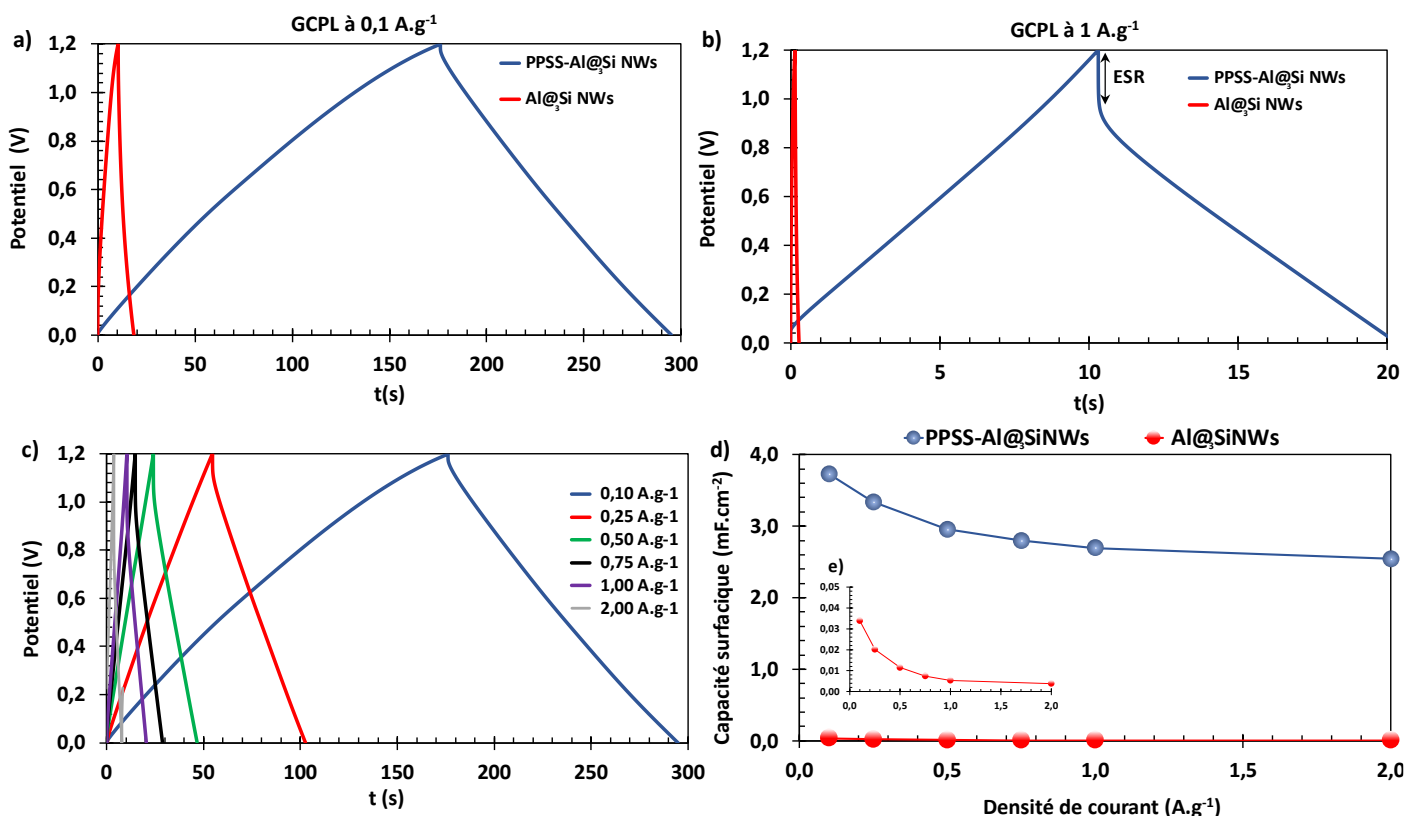
### II.C.3. Etude électrochimique en dispositif micro-supercondensateur

L'étude électrochimique du matériau composite PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs se poursuit en dispositifs micro-supercondensateurs complets. La cellule contient ici deux électrodes de travail symétriques de matériaux identiques à l'étude précédente. La méthode galvanostatique est privilégiée afin de mesurer les performances en fonctionnement supercondensateur réel. Les **Figure II.C.27 a)** et **b)** présentent les résultats de charges et décharges galvanostatiques, d'un dispositif de nanostructures de silicium protégées avec et sans addition de polymère conducteur à 0,1 A.g<sup>-1</sup> et à 1 A.g<sup>-1</sup> respectivement. La fenêtre électrochimique préalablement définie est conservée et s'élève donc toujours à 1,2 V dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Les réponses galvanostatiques des deux dispositifs aux différentes densités de courants sont bien triangulaires et caractéristiques d'un comportement supercondensateur. Néanmoins avec l'ajout du polymère conducteur, la chute de courant ohmique liée à l'ESR devient importante sous une densité de courant de 1 A.g<sup>-1</sup>. Celle-ci atteint une valeur de 0,25 V correspondant à une résistance de 250 Ω, valeur bien supérieure au 14,5 Ω à 0,1 A.g<sup>-1</sup> pour ce même dispositif. L'augmentation de la

résistance équivalente en série du dispositif à haute densité de courant peut s'expliquer par la cinétique lente des réactions faradiques mises en jeu dans le comportement pseudo-capacitif du composite. Malgré l'augmentation de la densité de courant, l'évolution du potentiel mesuré est limitée par la cinétique d'insertion des dopants à l'intérieur des chaînes polymériques et par la cinétique de réaction de dopage du polymère conducteur. L'ESR croît donc logiquement avec l'augmentation de la densité de courant appliquée au dispositif.

La comparaison des réponses galvanostatiques met également en évidence l'impact électrochimique de l'ajout du polymère conducteur. L'amplitude temporelle d'un cycle de charge/décharge galvanostatique d'un dispositif avec polymère PEDOT-PSS atteint 295 s à une densité de courant de 0,1 A.g<sup>-1</sup> face au 19s sans celui-ci. Sachant que l'ESR est faible à ce régime ampérométrique, l'énergie stockée puis déchargée par le dispositif progresse d'une manière sensiblement égale. Malgré la chute ohmique importante à 1 A.g<sup>-1</sup>, la durée totale d'un cycle galvanostatique passe de 0,20 à 21s par ajout du polymère. Bien que moindre à ce régime de courant, la capacité spécifique subira la même augmentation relative.

La **Figure II.C.27 c)** reporte les mesures galvanostatiques d'un dispositif à électrodes de PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs à différents régimes de courant. L'étude se porte ici sur l'impact de l'augmentation des régimes de courant sur la réponse galvanostatique et la chute ohmique qui lui est liée. La réponse reste triangulaire même si l'ESR augmente avec la densité de courant comme observé précédemment. Les valeurs de capacités spécifiques des dispositifs étudiés dérivées des mesures galvanostatiques à différents régimes de courant sont données en **Figure II.C.27 d)**. Un agrandissement supérieur de la courbe rouge correspondant au dispositif sans polymère conducteur est donné en encart **Figure II.C.27 e)** pour garantir la bonne compréhension du lecteur. La comparaison des performances met en évidence l'intérêt du micro-supercondensateur avec addition du polymère qui voit des capacités de l'ordre de 50 fois supérieur à son homologue pour atteindre 3,8 mF.cm<sup>-2</sup> à une densité de 0,1A.g<sup>-1</sup>. De plus la stabilité de sa capacité surfacique est supérieure, cela peut s'expliquer par la part grandissante de l'ESR dans le potentiel galvanostatique mesuré. On atteint la saturation des sites réactionnels de dopage du polymère par limitation cinétique.

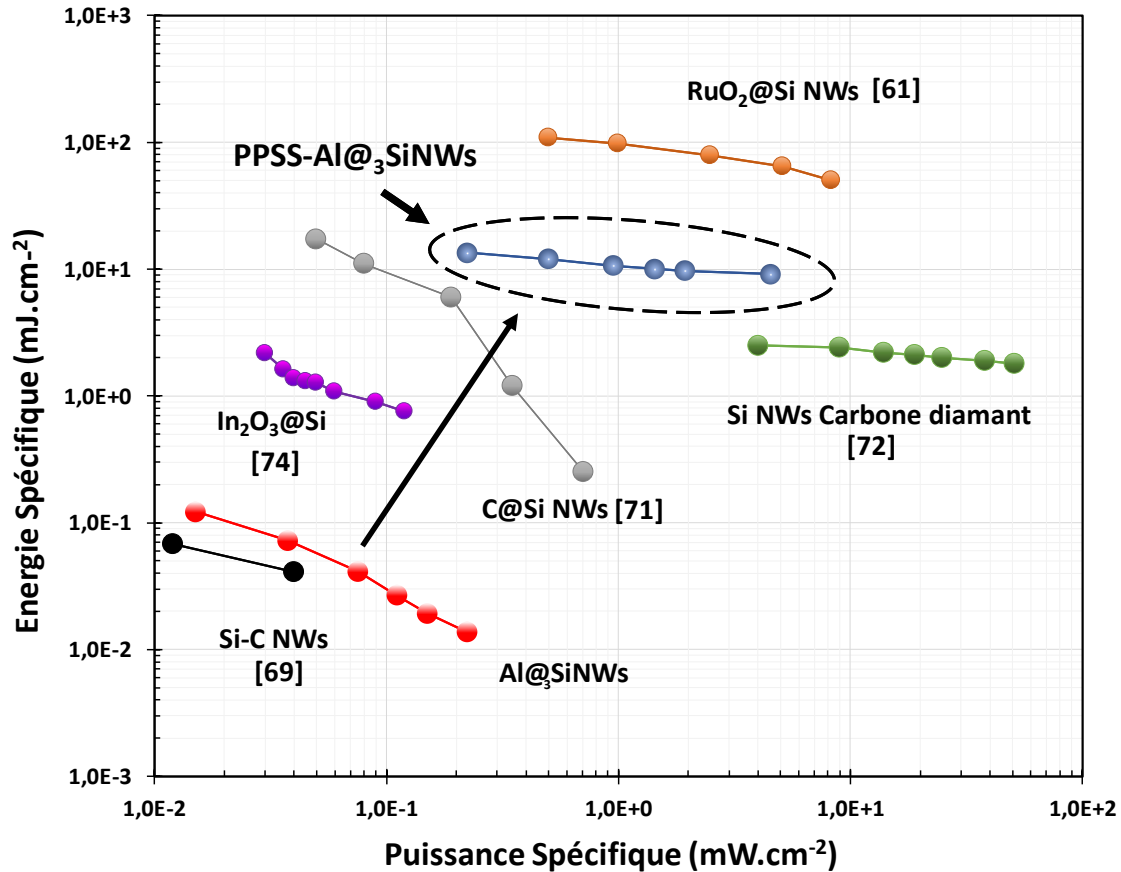


**Figure II.C.27** Caractérisations électrochimiques en dispositif complet d'un micro-supercondensateur à électrodes de PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs en montage 2 électrodes dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5M et sur une plage de potentiel de 1,2 V. **a)** et **b)** Comparaison de la réponse galvanostatique à 0,1 et 1 A.g<sup>-1</sup> d'un échantillon micro-supercondensateur avec et sans polymère PEDOT-PSS. **c)** Étude de l'impact de la densité de courant sur la réponse galvanostatique de l'échantillon composite. **d)** Dérivation des valeurs de capacités surfaciques correspondant aux mesures galvanostatiques précédentes et comparaison avec un dispositif n'ayant pas subi l'addition du polymère conducteur. **e)** Encart mettant en évidence les performances des nanostructures de silicium protégées.

Les performances des dispositifs micro-supercondensateurs étudiés dans ce chapitre sont comparées en **Figure II.C.28** à l'état de l'art du domaine sous forme de diagramme de Ragone. Dans un souci de clarté et de cohérence comparative, il a été choisi de privilégier ici les micro-supercondensateurs dont les électrodes sont à base de silicium et utilisant un électrolyte aqueux. Chaque grande classe de matériaux d'électrodes de MSCs est résumée par la référence scientifique de son micro-dispositif à électrolyte aqueux le plus performant à la date d'écriture de ce manuscrit de doctorat. Le lecteur pourra autrement se référer au chapitre I proposant une étude poussée de la littérature scientifique dans le domaine. Le diagramme de Ragone peut également être complété par des lignes de courant transversales renseignant le temps nécessaire à la charge et décharge des unités de stockage électrochimique. Dans le cas présent, l'absence de données renseignées par les auteurs sur le sujet ne permet pas d'inclure ces informations pourtant cruciales.

En termes d'énergies et de puissances surfaciques, les micro-supercondensateurs électrodes composites PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs offrent des performances se classant parmi les meilleurs dispositifs du domaine. Le micro-dispositif étudié dans ce chapitre combine de bonnes spécifications tant au niveau de l'énergie potentiellement stockée mais aussi de l'efficacité avec laquelle celle-ci est déchargée (puissance spécifique). Au demeurant, une caractéristique clé du stockage de type supercondensateur.

Parmi les alternatives du domaine, seule l'addition récente d'oxyde de ruthénium a permis l'obtention de meilleurs résultats courant 2019 sachant que malgré ses propriétés électrochimiques impressionnantes, le coût d'un tel matériau est important. [61] Le prix d'un kilogramme de ruthénium sur le marché international s'élève ainsi à 7200 euros à l'écriture de ce manuscrit, prix en forte et constante augmentation depuis 2014 où il se négociait alors à 1300 euros le kg seulement. [62]



**Figure II.C.28** Diagramme de Ragone reportant les performances en puissance et en énergie spécifique des micro-supercondensateurs à base de nanostructures de silicium à électrolyte aqueux de la littérature.

Au niveau de la puissance spécifique, les nanofils de silicium recouverts de carbone diamant proposent des performances de premier ordre avec un extremum en puissance spécifique à 61 mW.cm<sup>-2</sup> malgré des énergies spécifiques inférieures d'une décade aux dispositifs de cette étude. Ce résultat a été obtenu dans le cadre d'une collaboration avec un laboratoire Fraunhofer à travers un projet européen NEST. [4] Les micro-supercondensateurs présentés dans ce manuscrit sont quant à eux capables de fournir des énergies surfaciques autour de la dizaine de mJ.cm<sup>-2</sup> se maintenant à 9,15 mJ.cm<sup>-2</sup> pour une puissance de 5,5 mW.cm<sup>-2</sup> même à un régime de courant de 2 A.g<sup>-1</sup>. L'énergie la plus élevée est logiquement atteinte à 0,1 A.g<sup>-1</sup> avec 13,4 mJ.cm<sup>-2</sup> pour 0,25 mW.cm<sup>-2</sup>. La comparaison entre dispositifs avec et sans polymère est également claire, l'ajout de celui-ci permet d'augmenter sensiblement les performances d'énergies et de puissance spécifique ainsi que la résilience à l'augmentation des régimes de courant.

#### II.C.4. Stabilité électrochimique des électrodes micro-supercondensateurs

L'apport électrochimique de l'ajout du polymère conducteur sur les nanostructures de silicium a été démontré. Il convient maintenant d'estimer la durée de vie en opération de tels micro-dispositifs



de stockage d'énergie. En effet, l'une des caractéristiques qui est à l'essence même de l'intérêt des supercondensateurs face à d'autres solutions de stockage reste leur stabilité importante à un grand nombre de cycles de charge et décharge galvanostatique. Comme indiqué en début de chapitre, le lecteur aura relevé cette caractéristique comme la faiblesse majeure des polymères conducteurs pour application supercondensateur. Malgré leurs nombreuses qualités électrochimiques, l'application de tels matériaux est donc tout naturellement encore limitée et de nouveaux procédés doivent être mis en place.

L'origine de la faible résilience électrochimique de cette classe de matériaux est à chercher dans les méthodes même de dopage et donc de stockage d'énergie mises en œuvre dans leur comportement pseudo-capacitif. L'intercalation et la dé-intercalation répétée des ions de l'électrolyte à l'intérieur du matériau actif vont rapidement le dégrader par contrainte mécanique et réduire fortement la stabilité du dispositif de stockage global au cours du fonctionnement. Typiquement, un supercondensateur à électrode à base de polymère conducteur n'est utilisable que sur quelques milliers de cycle galvanostatiques au maximum en électrolytes aqueux.[63] Les polymères de la famille des poly(pyrole)s sont les plus stables en milieu aqueux et peuvent atteindre par combinaison avec des dérivés carbonés des stabilités de 10000 cycles dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [64] Il a récemment été montré cependant que l'utilisation d'électrolytes organiques tels que des liquides ioniques permet d'atteindre des stabilités supérieures de l'ordre de quelques milliers de cycles de charge/décharge.[65]

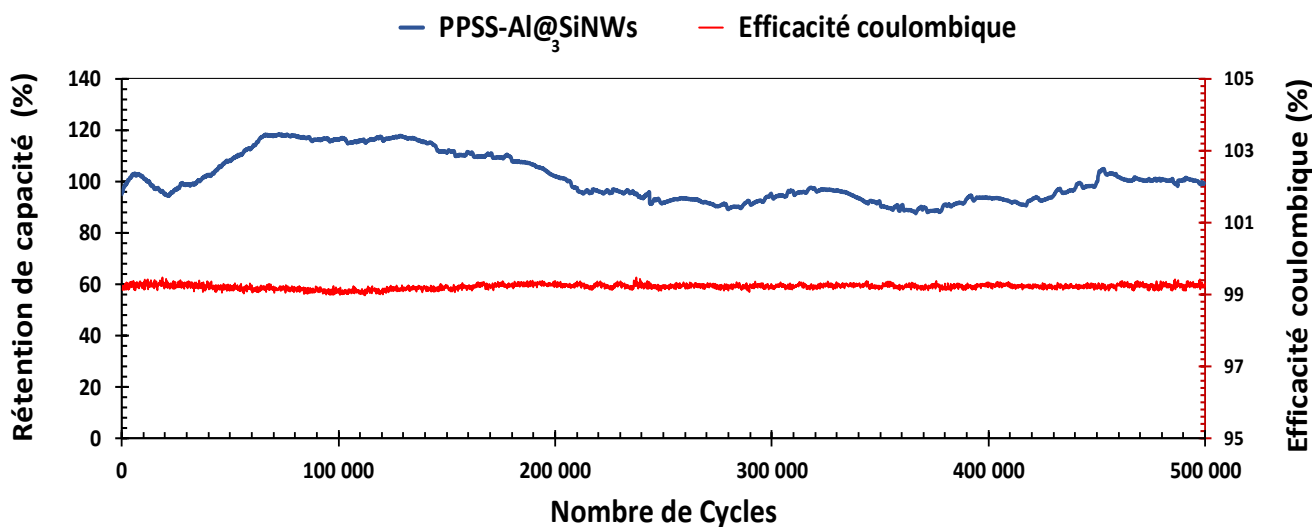
L'idée à l'origine de la combinaison des matériaux étudiés dans ce chapitre était d'ajouter un renfort électro-chimiquement stable, les nanofils de silicium protégés par de l'alumine, à un matériau hautement capacitif mais fragile en comparaison, le PEDOT-PSS. Les performances capacitives sont au rendez-vous, la rétention de capacité reste à établir. Pour ce faire, la méthode de caractérisation électrochimique par cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel est choisie. Vient ensuite le choix du régime ampérométrique à appliquer au dispositif pour sa charge et décharge. Celui-ci se doit d'être représentatif du comportement global du dispositif, les extrema sont donc à éviter. Une densité de courant intermédiaire de 0,5 A.g<sup>-1</sup> est sélectionnée d'après les mesures de l'étude précédente présentée en **Figure II.C.27 c)**. La fenêtre d'évolution du potentiel mesuré reste constante à 1,2V. Enfin l'enchaînement de cycles galvanostatiques n'est lancé qu'après stabilisation électrochimique du dispositif par un traitement en voltampérométrie à balayage sur 500 cycles avec une fenêtre de potentiel absolue de 1,2 V et selon une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Les résultats de rétention de capacité électrochimique d'un micro-dispositif symétrique à électrodes de PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs sont donnés en **Figure II.C.29**, l'efficacité coulombique du système est ensuite dérivée et donnée en axe secondaire.

Après plus de 500 000 cycles de charges et décharges, le dispositif à électrodes composites est capable de conserver une capacité relative à hauteur de 95% de la capacité originale. Il s'agit d'une performance considérable pour un composite à matrice polymérique pour application micro-supercondensateur à électrolytes aqueux. L'insertion et la désinsertion de dopants de types ioniques n'impacte pas l'intégrité mécanique du composite au cours du fonctionnement du dispositif. La liaison mécanique entre le polymère conducteur et la protection nanométrique d'alumine amorphe sur les nanostructures de silicium semble donc effective. Cette mesure établit un record dans la littérature scientifique du domaine pour de tels matériaux d'électrodes sachant que le polymère le plus stable reporté jusqu'alors est un dérivé de poly(aniline) sur 9000 cycles en milieu organique par Ryu et al. [66].

Il faut néanmoins nuancer ce propos face au comportement du dispositif au cours de la mesure. La capacité surfacique du PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs mesurée n'est pas constante sur toute la durée de l'expérimentation comme observé au chapitre III dans le cas de nanostructures de silicium protégées.

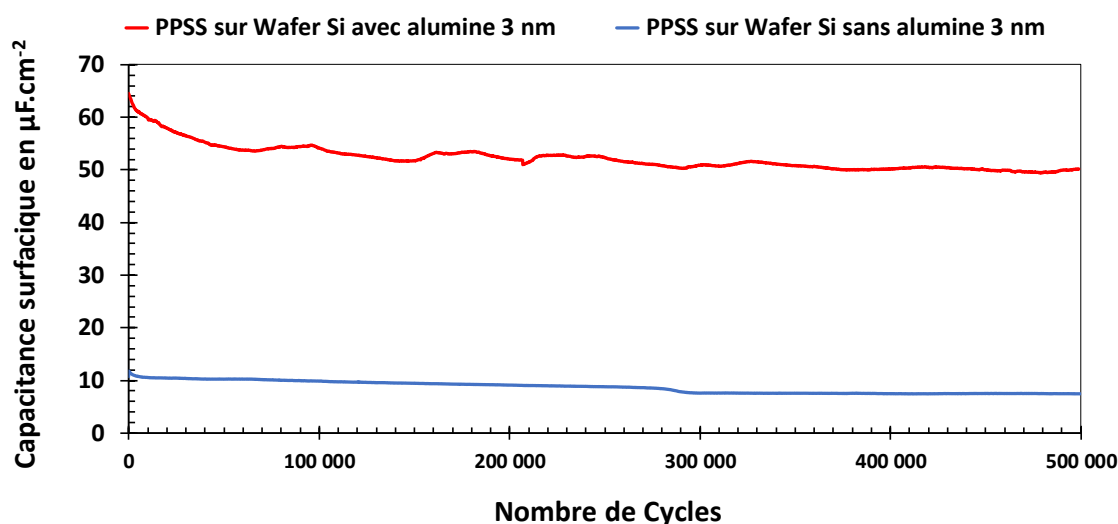
Ici l'évolution est lente mais réelle, la capacité augmente tout d'abord sur les 80 000 premiers cycles depuis l'origine jusqu'à atteindre plus de 119 % de sa valeur initiale. Ensuite à partir d'une centaine de milliers de cycles environ, l'évolution devient quasi-cyclique avec des séquences de croissance et décroissance répétées et réparties sur des intervalles de 50 000 cycles. Avant de se lancer dans l'explication de ce comportement, il est important de rappeler la durée d'une telle manipulation. Comme décrit en **Figure II.C.27 c)** de ce chapitre, un cycle complet de charge /décharge galvanostatique nécessite 35s, environ 5 mois, de septembre 2017 à février 2018, ont donc été nécessaires pour finalement atteindre les 500 000 cycles de mesure de rétention. Les variations de la température ou de la luminosité extérieures ne sont donc pas les causes du comportement observé. Afin d'assurer la répétabilité des résultats obtenus, plusieurs dispositifs, démontrant les mêmes propriétés, ont été testés puis stoppés après 2 à 4 semaines de charges/décharges correspondant à des cyclages de 50 000 à 100 000 cycles.

L'évolution de l'organisation du polymère par relaxation structurelle lente est une hypothèse susceptible d'expliquer le comportement non conventionnel observé. Le matériau actif de ce dispositif étant un composite de type « gélatineux », il se gonfle d'électrolyte lors de l'ajout de celui-ci. Durant le cyclage galvanostatique, l'électrolyte percole à l'intérieur de la couche 10  $\mu\text{m}$  de matériau actif et réarrange lentement la matrice polymérique au gré des intercalations et dé-intercalations des ions en son sein. La capacité surfacique augmente avec la réorganisation du polymère jusqu'à ce que celui-ci atteigne une structure optimale mais instable à cause de la charge et décharge des ions de l'électrolyte. L'agencement des chaînes polymériques est de nouveau modifié localement et la capacité surfacique va diminuer. Le composite atteint finalement un comportement cyclique durable avec un réarrangement polymérique progressif et une capacité surfacique évoluant entre 90 et 100 % de sa valeur initiale. Un tel processus de réorganisation progressive d'une architecture polymérique sous contrainte mécanique a déjà été observé dans la littérature à plusieurs reprises par le passé. L'équipe du Professeur J. Rodriguez a étudié l'évolution de l'organisation sur le long terme des chaînes d'un muscle polymérique artificiel soumis à contrainte mécanique par impulsions électriques. Une réorganisation lente des chaînes similaire au phénomène observé ici a été mis en évidence pour un échantillon de poly(pyrrole). [67], [68]



**Figure II.C.29** Rétention de capacité et efficacité coulombique correspondante d'un dispositif micro-supercapaciteur à électrode de PPSS-Al@SiNWs avec soumis à des charges et décharges galvanostatiques à une densité de courant de 0,5 A.g<sup>-1</sup> dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M avec potentiel limité à 1,2 V.

Le comportement oscillatoire de la capacité démontré par les nanostructures de silicium couverte d'alumine a été attribué à des réorganisations lentes du polymère PEDOT-PSS avec le cyclage. Dans le but de comprendre le rôle mécanique des nanofils et de l'adhérence entre le polymère et l'alumine, on réalise la même mesure mais sur wafer de silicium seul cette fois (donc sans nanostructuration). La **Figure II.C.30** donne l'évolution de la capacité de deux micro-supercondensateurs faits de wafers de silicium fonctionnalisés ou non par de l'alumine puis recouverts de PEDOT-PSS. Les capacités mesurées pour un MSC fait de wafer couvert d'alumine 3 nm sont largement supérieures à celles mesurées pour des échantillons ne contenant pas de diélectrique. Le rôle de la couche de diélectrique est net avec des valeurs mesurées quasiment six fois supérieures. L'adhésion et la connexion électrique entre polymère sont améliorées par le contrôle de l'état de surface du silicium en milieu aqueux. Encore une fois, un diélectrique démontre des propriétés de conduction électrique lorsque d'épaisseur nanométrique. L'évolution de la capacité du MSC dont les électrodes sont couvertes d'alumine préalablement au dépôt par « drop-cast » du polymère est de nouveau oscillatoire selon une fréquence proche de celle observée précédemment. Les amplitudes des oscillations sont moins importantes que dans le cas précédant même si proches selon une considération relative. L'hypothèse de la réorganisation lente du polymère au contact de l'alumine lors du cyclage est confirmée ici.



**Figure II.C.30** Rétenion de capacité d'un dispositif micro-supercondensateur à électrodes de wafer de silicium protégé ou non par de l'alumine et couvert de PEDOT-PPSS par la méthode de drop-cast. Échantillons soumis à des charges et décharges galvanostatiques à une densité de courant de  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,5 \text{ M}$  avec potentiel limité à  $1,2 \text{ V}$ .

En conclusion de cette étude de performances électrochimiques des micro-dispositifs à électrode de PPSS-Al@<sub>3</sub>SiNWs, un tableau résumant les caractéristiques techniques des principales références du domaine est donné en **Tableau II.C-iii**. L'avantage du choix d'une électrode composite est souligné : les micro-supercondensateurs sont parmi les rares à combiner hautes performances de stockage pur (énergie et puissance spécifique) et stabilité au vieillissement par cyclage galvanostatique. Un polymère conducteur intrinsèque est ainsi démontré comme capable de rivaliser en stabilité avec les standards des dérivés carbonés majoritaires dans le domaine. Enfin, l'objectif de réalisation d'un dispositif à base de nanostructures de silicium démontrant des performances supérieures en milieu aqueux est rempli.

**Tableau II.C-iii** Performances électrochimiques de micro-dispositifs supercondensateurs à électrodes basées sur du silicium et utilisant un électrolyte aqueux.

Matériaux d'électrodes	Capacité (mF.cm <sup>-2</sup> )	Energie spécifique (mJ.cm <sup>-2</sup> )	Puissance spécifique (mW.cm <sup>-2</sup> )	Electrolyte	Stabilité au cyclage	Références
Al@ <sub>3</sub> Si NTs	0,96 à 20 mV.s <sup>-1</sup>	0,082 à 0,1 mA.cm <sup>-2</sup>	0,084 à 1 mA.cm <sup>-2</sup>	0.2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2*10 <sup>6</sup> , 99% (99%)	Chapitre III
SiC/SiNWs	1,7 à 50 mV.s <sup>-1</sup>	0,85	ND	1 M KCl	1000, 95%	[69]
SiC NW	0,440 à 10 mV.s <sup>-1</sup>	0,068 à 10 μA.cm <sup>-2</sup>	0,040 à 100 μA.cm <sup>-2</sup>	3,5 M KCl	20000, 95%	[70]
C/SiNWs	25,6 à 0,1 mA.cm <sup>-2*</sup>	8,192 à 0,1 mA.cm <sup>-2</sup>	3,51 à 0,1 mA.cm <sup>-2</sup>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25000, 75%	[71]
Diamant/SiNWs	0,6 à 2,5 mA.cm <sup>-2*</sup>	1,5 à 2,5 mA.cm <sup>-2</sup>	50 à 20 mA.cm <sup>-2</sup>	0,1 LiCl <sub>4</sub>	2*10 <sup>5</sup> , 70%	[72]
RuO <sub>2</sub> /SiNWs	45 à 5 mV.s <sup>-1</sup>	36,25 à 1 mA.cm <sup>-2</sup>	0,5 à 1 mA.cm <sup>-2</sup>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25000, 80 %	[61]
Si/TiN/MnO <sub>2</sub>	41.3 à 200 mV.s <sup>-1</sup>	ND	ND	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5000, 85%	[73]
PPSS A@ <sub>3</sub> Si NWs	14,1 à 20 mV.s <sup>-1</sup>	14,5 à 0,1 A.g <sup>-1</sup>	5,1 à 1 A.g <sup>-1</sup>	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5*10 <sup>5</sup> , 95% (99%)	Chapitre IV
Al@ <sub>3</sub> Si NWs	0,55 à 20 mV.s <sup>-1</sup>	0,13 à 0,1 A.g <sup>-1</sup>	0,24 à 1 A.g <sup>-1</sup>	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2*10 <sup>6</sup> , 99% (99%)	Chapitre IV
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @ Silicium	1,3 à 10 mV.s <sup>-1</sup>	0.59 à 50 μA.g <sup>-1</sup>	0,12 à 200 μA.g <sup>-1</sup>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2000, 95%	[74]
Si@Ti@TiN	48 à 200 mA.cm <sup>-2*</sup>	20 mWh.cm <sup>-3</sup>	1 W.cm <sup>-3</sup>	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2*10 <sup>4</sup> , 96% (95%)	[75]

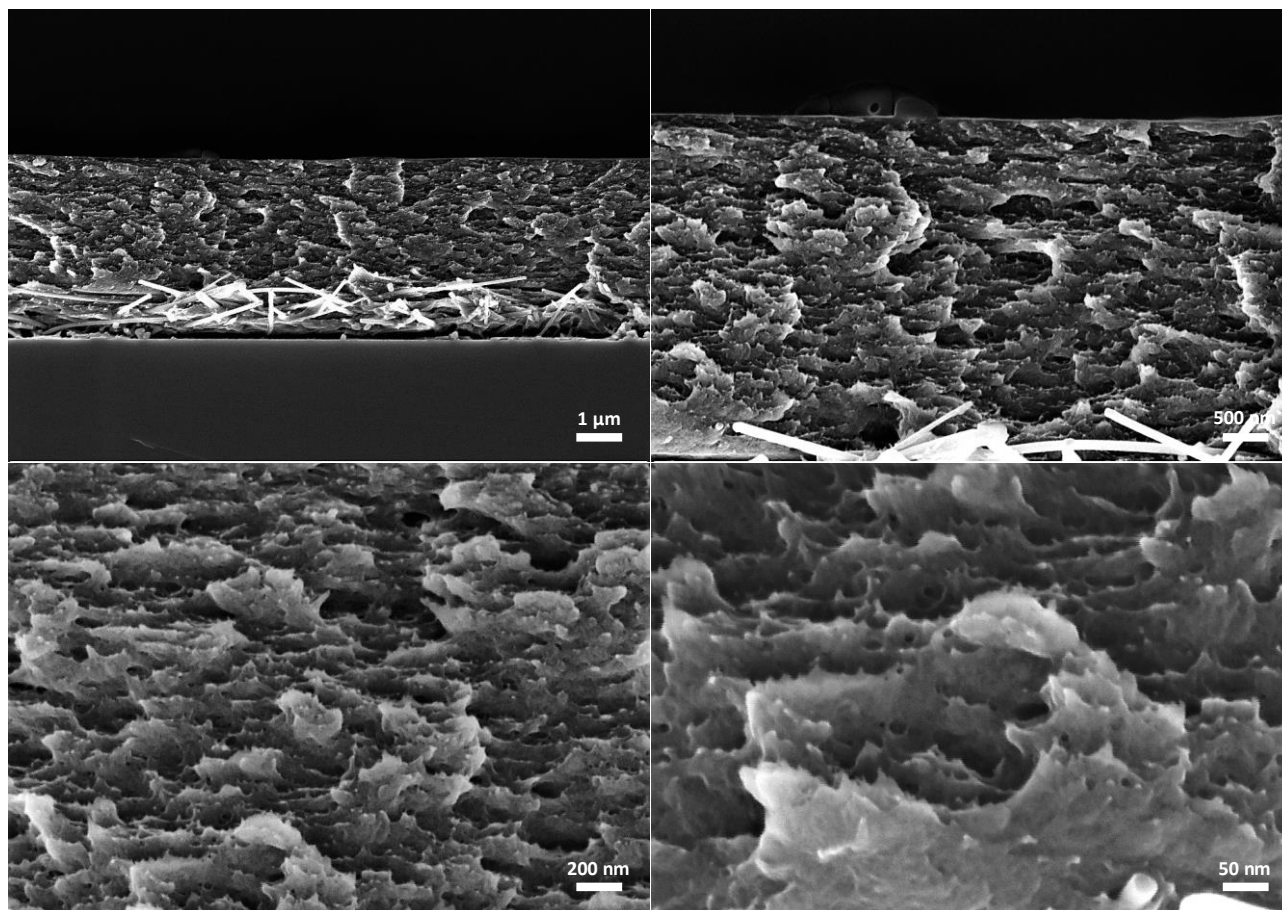
\*Indique une valeur mesurée en cellule deux électrodes et rapportées à la surface de la cellule.

La morphologie de la nanostructure après 500 000 cycles galvanostatiques est donnée en **Figure II.C.31** L'étude du composite après cyclage permet de mieux comprendre les mécanismes d'insertion de l'électrolyte lors de la mise en opération de l'électrode de micro-supercondensateur et les réorganisations polymériques subséquentes.

L'aspect global du composite est conservé même après 3 mois de tests électrochimiques avec toujours une couche de 4 μm d'épaisseur faite de nanofils emprisonnés dans une matrice polymérique gélatineuse. Les contraintes mécaniques lors de la charge/décharge des électrodes mais également durant le montage / démontage de la cellule n'ont pas affectées la cohésion de la structure. Crûs par épitaxie sur le substrat de silicium et présentant des caractéristiques mécaniques supérieures, les nanofils de silicium auraient pu être dissociés de la matrice polymérique lors de l'ouverture du micro-supercondensateur. Le PEDOT-PSS a quant à lui subi des réarrangements structurels importants sous l'effet des insertions / désinsertions des porteurs de charges de l'électrolyte. Il est maintenant constitué de pores de dimension nanométrique régulièrement répartis à sa surface (diamètre maximum de 50 nm). Un tel réseau privilégie la pénétration de l'électrolyte à l'intérieur du composite et le stockage de ces ions. Le diamètre moyen des pores du polymère permet de classer sa porosité globale comme mésoporeuse. L'objectif initial de complétion des vides de la nanostructure inorganique est ainsi pleinement rempli, le matériau ajouté est bien poreux à l'électrolyte comme espéré. Par sa structure mésoporeuse le polymère offre des surfaces potentielles d'absorption / adsorption d'ions importantes, la capacité finale en est ainsi d'autant améliorée. Il a toutefois été montré au début des années 2000 que, contrairement à l'opinion simpliste admise jusqu'alors par la communauté des électrochimistes, les ions solvatés de l'électrolyte de diamètre supérieur à celui des micropores (diamètre inférieur à 2 nm) sont capables d'accéder à ceux-ci par des phénomènes dits de désolvation. En entrant dans ces micro pores, les porteurs de charges vont se séparer d'une partie de leur enveloppe de solvation puis la reformer lors de leur sortie. Le diamètre optimal des porosités pour le stockage de l'énergie par ségrégation des ions d'un électrolyte a ainsi été démontré comme étant proche du nanomètre. [76]

Même si le diamètre des pores n'atteint pas de telles tailles dans le cas de la nanostructure étudiée dans ce chapitre.

Une étude détaillée de l'évolution de la taille et de la répartition des pores du polymère au cours d'un cyclage de longue durée, tous les 100 000 cycles par exemples, permettrait d'approfondir les mécanismes de réarrangement polymérique du PEDOT-PSS sous contraintes ioniques. Une telle analyse nécessite la monopolisation d'une dizaine de lignes de tests de galvanostat sur des périodes dépassant le mois. En effet, Les moyens techniques mis à disposition durant le travail de thèse étaient insuffisant.



**Figure II.C.31** Clichés par microscopie électronique à balayage de l'état du composite pseudo-capacitif après 500 k cycles de charges / décharges galvanostatiques à  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ . Les images a), b) et c) ont été enregistrées avec un angle de  $90^\circ$  par rapport la surface de l'échantillon.

La synergie entre la matrice polymérique et le renfort inorganique est une nouvelle fois mise en évidence par un argument indirect, l'augmentation importante de stabilité électrochimique jusqu'à des valeurs inatteignables jusqu'alors. La caractérisation totale de la liaison, chimique ou non, qui s'établit entre polymère et alumine demande des expérimentations qui n'ont pu être faites durant le temps imparti à ce travail de thèse. Des idées et collaborations sont toutefois en cours pour réaliser des analyses par microscopie à force atomique confocalisé avec un spectromètre Raman ou par sonde ionique focalisée de manière transversale au composite.

En définitive, un procédé peu cher, reproductible et se basant sur un polymère conducteur commercial a permis l'obtention d'un matériau d'électrode de micro-supercondensateurs capable de hautes performances. Le composé polymérique décrit dans ce chapitre démontre une stabilité électrochimique sans précédent dans le stockage de l'énergie. Une réponse a été apportée à la fragilité inhérente à la famille des polymères conducteurs. L'application de la même démarche à d'autres polymères pourrait montrer des résultats prometteurs.

Pour la technologie des micro-supercondensateurs silicium, la question de l'utilisation des volumes vides des nanostructures est également résolue. Le concept du matériau plateforme trouve une nouvelle démonstration avec cette fois le silicium choisi comme un additif. De plus, à partir du composite réalisé ici, il n'est pas difficile d'imaginer la réalisation d'un micro-dispositif flexible et tout solide. Le polymère PEDOT-PSS est déjà utilisé pour des applications flexibles comme des cellules solaires organiques par exemple. [77] Le gel polymérique emprisonne mécaniquement les nanofils inorganiques. Aussi, la suppression du substrat solide de croissance suffirait à obtenir une électrode flexible. Il faut toutefois apporter une nuance à ces propos. La réalisation d'électrodes de ce type nécessite la production en quantité suffisante de nanofils de silicium autosupportés. Les capacités techniques disponibles au laboratoire ne permettent pas pour l'instant de produire des quantités suffisantes de matériaux. Pour cette raison, le chapitre final de cette thèse sera l'occasion d'augmenter drastiquement les volumes à travers la collaboration avec une entreprise spécialisée dans la production de matériaux.

—CONCLUSION CHAPITRE IV—

---

L'utilisation des nanofils de silicium protégés par ALD comme additif pour matériau composite à base de polymères conducteurs permet l'obtention d'un matériau capacitif capable de performances considérables en milieux aqueux. Plusieurs méthodes de dépôt de polymère sur nanostructures ont été testées afin de démontrer l'adhérence du polymère sur les structures inorganiques. La déposition par « drop-cast » mise en place dans ce chapitre autorise la réalisation facile et reproductible de micro-supercondensateurs silicium composites constitués d'une quantité importante de polymère. De surcroît, son industrialisation demande des modifications mineures au procédé développé initialement. Une électrode composite faite de PEDOT-PSS commercial renforcée par de nanofils de silicium couverts de 3 nm d'oxyde d'alumine démontre un comportement pseudo-capacitif typique sur une fenêtre de stabilité de 1,2 V conjugué à une capacité maximum de 14,1 mF.cm<sup>-2</sup> à une vitesse de balayage de 10 mV.s<sup>-1</sup>. L'application de la méthode de Trasatti quantifie d'ailleurs la composante faradique à hauteur de 68 % de la capacité totale. La résistance au transfert de charge du composite n'est pas constante sur sa fenêtre de stabilité et doit donc être mesurée par spectroscopies d'impédance électrochimique répétées. La modélisation du comportement en impédance de l'électrode étudiée a été l'objet d'une réflexion sur la viabilité des instruments de calculs utilisés de façon classique en électrochimie. Enfin, le matériau composite en question a été utilisé pour la réalisation de micro-supercondensateurs à base de silicium démontrant des performances électrochimiques remarquables : une fenêtre électrochimique large de 1,2 V en électrolyte aqueux, une capacité spécifique de 3,8 mF.cm<sup>-2</sup> et des densités d'énergies de 8,9 à 14,5 mJ.cm<sup>-2</sup> (multipliées par un facteur 100 par rapport à des MSCs faits de nanoarbres protégés par exemple) pour des densités de puissance de 0,05 à 5,1 mW.cm<sup>-2</sup>. L'ajout du renfort mécanique fait de nanofils de silicium apporte une stabilité électrochimique considérable pour un micro-supercondensateurs à base de polymère puisque seulement 5 % de la capacité initiale est perdue après pas moins de 500 000 cycles de charges/décharges galvanostatiques sous une densité de courant de 0,5 A.g<sup>-1</sup>. Il s'agit d'un sans précédent pour un polymère conducteur dans la littérature démontrant l'intérêt des nanostructures de silicium comme additifs pour applications en électrolyte aqueux.

---

### III. Références

- [1] A. Sari, A. Biçer, and G. Hekimoğlu, “Effects of carbon nanotubes additive on thermal conductivity and thermal energy storage properties of a novel composite phase change material,” *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 21, pp. 2967–2980, Oct. 2018.
- [2] D. Aradilla *et al.*, “Novel hybrid micro-supercapacitor based on conducting polymer coated silicon nanowires for electrochemical energy storage,” *RSC Adv.*, 2014.
- [3] D. Aradilla *et al.*, “An innovative 3-D nanoforest heterostructure made of polypyrrole coated silicon nanotrees for new high performance hybrid micro-supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 26, pp. 13978–13985, 2015.
- [4] D. Aradilla *et al.*, “Designing 3D Multihierarchical Heteronanostructures for High-Performance On-Chip Hybrid Supercapacitors: Poly(3,4-(ethylenedioxy)thiophene)-Coated Diamond/Silicon Nanowire Electrodes in an Aprotic Ionic Liquid,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016.
- [5] D. Aradilla, S. Sadki, and G. Bidan, “Beyond conventional supercapacitors: Hierarchically conducting polymer-coated 3D nanostructures for integrated on-chip micro-supercapacitors employing ionic liquid electrolytes,” *Synth. Met.*, vol. 247, pp. 131–143, Jan. 2019.
- [6] Q. Meng, K. Cai, Y. Chen, and L. Chen, “Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials,” *Nano Energy*. 2017.
- [7] C. Zhou, Y. Zhang, Y. Li, and J. Liu, “Construction of High-Capacitance 3D CoO@Polypyrrole Nanowire Array Electrode for Aqueous Asymmetric Supercapacitor,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 5, pp. 2078–2085, May 2013.
- [8] J. Zhu *et al.*, “Multifunctional Architectures Constructing of PANI Nanoneedle Arrays on MoS<sub>2</sub> Thin Nanosheets for High-Energy Supercapacitors,” *Small*, vol. 11, no. 33, pp. 4123–4129, Sep. 2015.
- [9] Y. Chen *et al.*, “Flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor assembled using coaxial NiMoO<sub>4</sub> nanowire arrays with chemically integrated conductive coating†,” *Electrochim. Acta*, vol. 178, pp. 429–438, Oct. 2015.
- [10] Y. Chen, L. Du, P. Yang, P. Sun, X. Yu, and W. Mai, “Significantly enhanced robustness and electrochemical performance of flexible carbon nanotube-based supercapacitors by electrodepositing polypyrrole,” *J. Power Sources*, vol. 287, pp. 68–74, Aug. 2015.
- [11] J.-C. Chiang and A. G. MacDiarmid, “Polyaniline’: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime,” *Synth. Met.*, vol. 13, no. 1–3, pp. 193–205, Jan. 1986.
- [12] T. H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, “Electrical and electrochemical properties of conducting polymers,” *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 4, 2017.
- [13] L. Zhang and M. Wan, “Synthesis and characterization of self-assembled polyaniline nanotubes doped with D-10-camphorsulfonic acid,” *Nanotechnology*, vol. 13, no. 6, pp. 750–755, Dec. 2002.
- [14] J. Zhu, Y. Xu, J. Wang, J. Wang, Y. Bai, and X. Du, “Morphology controllable nano-sheet polypyrrole–graphene composites for high-rate supercapacitor,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 30, pp. 19885–19894, Jul. 2015.
- [15] K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae, and Y. H. Lee, “High-Capacitance Supercapacitor Using a Nanocomposite Electrode of Single-Walled Carbon Nanotube and Polypyrrole,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 8, p. A1058, Aug. 2002.
- [16] C. Zhou, Y. Zhang, Y. Li, and J. Liu, “Construction of High-Capacitance 3D CoO@Polypyrrole Nanowire Array Electrode for Aqueous Asymmetric Supercapacitor,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 5, pp. 2078–2085, May



- 2013.
- [17] T. Qian *et al.*, “On-chip supercapacitors with ultrahigh volumetric performance based on electrochemically co-deposited CuO/polypyrrole nanosheet arrays,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 42, p. 425402, Oct. 2015.
- [18] M. Reyes-Reyes, I. Cruz-Cruz, and R. López-Sandoval, “Enhancement of the Electrical Conductivity in PEDOT:PSS Films by the Addition of Dimethyl Sulfate,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 47, pp. 20220–20224, Dec. 2010.
- [19] G. Heywang and F. Jonas, “Poly(alkylenedioxythiophene)s—new, very stable conducting polymers,” *Adv. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 116–118, Feb. 1992.
- [20] M. Łapkowski and A. Proń, “Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) — ‘in situ’ conductivity and spectroscopic investigations,” *Synth. Met.*, vol. 110, no. 1, pp. 79–83, Mar. 2000.
- [21] A. Elschner, *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. CRC Press, 2011.
- [22] R. B. Ambade *et al.*, “Flexible-wire shaped all-solid-state supercapacitors based on facile electropolymerization of polythiophene with ultra-high energy density,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 19, pp. 7406–7415, May 2016.
- [23] S. R. P. Gnanakan, N. Muruganatham, and A. Subramania, “Organic acid doped polythiophene nanoparticles as electrode material for redox supercapacitors,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 6, pp. 788–793, Jun. 2011.
- [24] Y. Yang *et al.*, “Vapor Phase Polymerization Deposition Conducting Polymer Nanocomposites on Porous Dielectric Surface as High Performance Electrode Materials,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 40–46, Mar. 2013.
- [25] S. Nejati, T. E. Minford, Y. Y. Smolin, and K. K. S. Lau, “Enhanced Charge Storage of Ultrathin Polythiophene Films within Porous Nanostructures,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 6, pp. 5413–5422, Jun. 2014.
- [26] B. H. Patil, S. J. Patil, and C. D. Lokhande, “Electrochemical Characterization of Chemically Synthesized Polythiophene Thin Films: Performance of Asymmetric Supercapacitor Device,” *Electroanalysis*, vol. 26, no. 9, pp. 2023–2032, Sep. 2014.
- [27] A. des sciences (France). A. du texte, “Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des sciences / publiés... par MM. les secrétaires perpétuels,” 1900.
- [28] M. Nič, J. Jiráť, B. Kořata, A. Jenkins, and A. McNaught, Eds., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
- [29] R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, and R. D. McCullough, “A Simple Method to Prepare Head-to-Tail Coupled, Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) Using Grignard Metathesis,” *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 250–253, Mar. 1999.
- [30] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, and R. D. McCullough, “Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity,” 2001.
- [31] C. A. Chavez, J. Choi, and E. E. Nesterov, “One-Step Simple Preparation of Catalytic Initiators for Catalyst-Transfer Kumada Polymerization: Synthesis of Defect-Free Polythiophenes,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 2, pp. 506–516, Jan. 2014.
- [32] S. G. Youm *et al.*, “Polythiophene Thin Films by Surface-Initiated Polymerization: Mechanistic and Structural Studies,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 13, pp. 4787–4804, Jul. 2016.
- [33] N. Cheng, L. Zhang, J. Joon Kim, and T. L. Andrew, “Vapor phase organic chemistry to deposit conjugated

- polymer films on arbitrary substrates,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 23, pp. 5787–5796, 2017.
- [34] F. Teixidor *et al.*, “Are the Doping Anion Company Cations Influential in the Conducting Organic Polymers? The Case of the Popular PEDOT,” *Chem. – A Eur. J.*, pp. 1–13, 2019.
- [35] G. Bencsik, Z. Lukács, and C. Visy, “Photo-electrochemical sensor for dissolved oxygen, based on a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/iron oxalate hybrid electrode,” *Analyst*, vol. 135, no. 2, pp. 375–380, Jan. 2010.
- [36] Y. Hui, C. Bian, S. Xia, J. Tong, and J. Wang, “Synthesis and electrochemical sensing application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-based materials: A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 1022, pp. 1–19, Aug. 2018.
- [37] F. R. Mayo and F. M. Lewis, “Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 66, no. 9, pp. 1594–1601, Sep. 1944.
- [38] Y. Mai and A. Eisenberg, “Self-assembly of block copolymers,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 18, p. 5969, 2012.
- [39] J. Huang, P. F. Miller, J. S. Wilson, A. J. de Mello, J. C. de Mello, and D. D. C. Bradley, “Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 290–296, Feb. 2005.
- [40] K. Kirihaara, Q. Wei, M. Mukaida, and T. Ishida, “Reduction of specific contact resistance between the conducting polymer PEDOT:PSS and a metal electrode by addition of a second solvent during film formation and a post-surface treatment,” *Synth. Met.*, vol. 246, pp. 289–296, Dec. 2018.
- [41] W. Meng *et al.*, “Conductivity Enhancement of PEDOT:PSS Films via Phosphoric Acid Treatment for Flexible All-Plastic Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 25, pp. 14089–14094, Jul. 2015.
- [42] V. Lombardo *et al.*, “Transparent conductive polymer obtained by in-solution doping of PEDOT:PSS,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 155, pp. 199–207, Oct. 2018.
- [43] S. Mukherjee *et al.*, “Solution-Processed Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Films as Transparent Conductors: Effect of *p*-Toluenesulfonic Acid in Dimethyl Sulfoxide,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 17792–17803, Oct. 2014.
- [44] B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, and R. L. Opila, “Promising Thermoelectric Properties of Commercial PEDOT:PSS Materials and Their Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Powder Composites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3170–3178, Nov. 2010.
- [45] H. D. G. and Co., “PEDOT-PSS with coarse particle size and high PEDOT-content,” 16/346,307.
- [46] Rosemount Analytical, “Conductance data for commonly used chemicals,” *Emerson*, vol. 44, no. December, pp. 1–33, 2010.
- [47] S. Zhang and N. Pan, “Supercapacitors Performance Evaluation,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 6, p. 1401401, Mar. 2015.
- [48] L. Smith and B. Dunn, “Opening the window for aqueous electrolytes,” *Science (80-. )*, 2015.
- [49] L. Suo *et al.*, “Water-in-salt electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries,” *Science*, vol. 350, no. 6263, pp. 938–43, Nov. 2015.
- [50] S. Ardizzzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, “‘Inner’ and ‘outer’ active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 1, pp. 263–267, Jan. 1990.

- [51] L. Coustan, P. Lannelongue, P. Arcidiacono, and F. Favier, “Faradaic contributions in the supercapacitive charge storage mechanisms of manganese dioxides,” *Electrochim. Acta*, vol. 206, pp. 479–489, Jul. 2016.
- [52] John Wang, Julien Polleux, and James Lim, and B. Dunn\*, “Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO<sub>2</sub> (Anatase) Nanoparticles,” 2007.
- [53] T. Lé *et al.*, “Understanding the energy storage mechanisms of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated silicon nanowires by electrochemical quartz crystal microbalance,” *Mater. Lett.*, vol. 240, pp. 59–61, Apr. 2019.
- [54] S. L. Candelaria *et al.*, “Nanostructured carbon for energy storage and conversion,” *Nano Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 195–220, 2012.
- [55] A. Mery, F. Ghamouss, C. Autret, D. Farhat, and F. Tran-Van, “Aqueous ultracapacitors using amorphous MnO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide,” *J. Power Sources*, vol. 305, pp. 37–45, Feb. 2016.
- [56] V. S. Muralidharan, “Warburg impedance - basics revisited,” *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 44, no. 1, pp. 26–29, Feb. 1997.
- [57] S. R. Taylor and E. Gileadi, “Physical Interpretation of the Warburg Impedance,” *CORROSION*, vol. 51, no. 9, pp. 664–671, Sep. 1995.
- [58] J. A. Nelder and R. Mead, “A simplex method for function minimization.”
- [59] K.-H. Chang, “Stochastic Nelder–Mead simplex method – A new globally convergent direct search method for simulation optimization,” *Eur. J. Oper. Res.*, vol. 220, no. 3, pp. 684–694, Aug. 2012.
- [60] C. Blisle, “Table de la loi du khi-deux.”
- [61] Y. Bencheikh *et al.*, “High performance silicon nanowires/ruthenium nanoparticles micro-supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 311, pp. 150–159, Jul. 2019.
- [62] Metals Daily, “Live PGM Prices - Price of Iridium, Rhodium, Rhenium, Osmium and Ruthénium.” [Online]. Available: <https://www.metalsdaily.com/live-prices/pgms/>. [Accessed: 20-Jun-2019].
- [63] Y. Chen, L. Du, P. Yang, P. Sun, X. Yu, and W. Mai, “Significantly enhanced robustness and electrochemical performance of flexible carbon nanotube-based supercapacitors by electrodepositing polypyrrole,” *J. Power Sources*, vol. 287, pp. 68–74, Aug. 2015.
- [64] H. Zhou, G. Han, Y. Xiao, Y. Chang, and H.-J. Zhai, “A comparative study on long and short carbon nanotubes-incorporated polypyrrole/poly(sodium 4-styrenesulfonate) nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes,” *Synth. Met.*, vol. 209, pp. 405–411, Nov. 2015.
- [65] K. S. Ryu, K. M. Kim, N.-G. Park, Y. J. Park, and S. H. Chang, “Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 103, no. 2, pp. 305–309, Jan. 2002.
- [66] K. S. Ryu, K. M. Kim, N.-G. Park, Y. J. Park, and S. H. Chang, “Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 103, no. 2, pp. 305–309, Jan. 2002.
- [67] T. F. Otero, H. Grande, and J. Rodríguez, “Reversible electrochemical reactions in conducting polymers: A molecular approach to artificial muscles,” *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 9, no. 6, pp. 381–386, Jun. 1996.
- [68] T. F. Otero, H.-J. Grande, and J. Rodríguez, “Reinterpretation of Polypyrrole Electrochemistry after Consideration of Conformational Relaxation Processes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 19, pp. 3688–3697, Jul. 2002.
- [69] J. P. Alper, M. Vincent, C. Carraro, and R. Maboudian, “Silicon carbide coated silicon nanowires as robust

- electrode material for aqueous micro-supercapacitor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 16, p. 163901, Apr. 2012.
- [70] J. P. Alper *et al.*, “Silicon carbide nanowires as highly robust electrodes for micro-supercapacitors,” *J. Power Sources*, 2013.
- [71] R. R. Devarapalli, S. Szunerits, Y. Coffinier, M. V. Shelke, and R. Boukherroub, “Glucose-Derived Porous Carbon-Coated Silicon Nanowires as Efficient Electrodes for Aqueous Micro-Supercapacitors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016.
- [72] D. Aradilla *et al.*, “Powering electrodes for high performance aqueous micro-supercapacitors: Diamond-coated silicon nanowires operating at a wide cell voltage of 3 V,” *Electrochim. Acta*, 2017.
- [73] P. Lu *et al.*, “Ternary composite Si/TiN/MnO<sub>2</sub> taper nanorod array for on-chip supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 248, pp. 397–408, Sep. 2017.
- [74] B. Zhu *et al.*, “High-Performance On-Chip Supercapacitors Based on Mesoporous Silicon Coated with Ultrathin Atomic Layer-Deposited In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 1, pp. 747–752, Jan. 2019.
- [75] B. Wei *et al.*, “Construction of 3D Si@Ti@TiN thin film arrays for aqueous symmetric supercapacitors,” *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 10, pp. 1402–1405, 2019.
- [76] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, “Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer,” *Science (80-. )*, vol. 313, no. 5794, pp. 1760–1763, Sep. 2006.
- [77] T. Lei *et al.*, “13.5% flexible organic solar cells achieved by robust composite ITO/PEDOT:PSS electrodes,” *Mater. Today Energy*, vol. 14, p. 100334, 2019.

## Chapitre V

### Programme InnoEnergy - Collaboration avec la société Elkem Silicon Materials

---

Ce dernier chapitre détaillera les progrès conduits vers la production en quantité de nanofils de silicium, leur isolation et leur addition en électrode pour micro-dispositifs flexibles et autosupportées. Pour atteindre cet objectif, la collaboration avec l'entreprise de production de matériaux à base de silicium *Elkem Silicon Materials*, basée en Norvège, sera détaillée à travers le programme InnoEnergy PhD School. Ainsi, les méthodes de croissance de nanostructures de silicium, d'isolation de nanofils et d'assemblage de micro-électrodes ont été repensées en s'inspirant de l'industrie de la microélectronique et de la production de batteries. L'adjonction d'un module en quartz fait sur-mesure au réacteur CVD commercial utilisé à l'IRIG laisse envisager une capacité de production suffisante pour l'ouverture de la technologie du silicium pour micro-supercondensateurs aux applications flexibles. Enfin, à titre d'exemple, un composite entre un matériau développé par l'entreprise Elkem à l'échelle industrielle et des nanofils de silicium comme additif est proposé.

---

<b>Chapitre V- Programme InnoEnergy - Collaboration avec la société Elkem Silicon Materials .....</b>	<b>202</b>
<b>I. Vers un micro-supercondensateur composite et flexible .....</b>	<b>204</b>
I.A. Nouveaux enjeux du stockage.....	204
I.A.1. Émergence du flexible autosupporté.....	204
<b>II. Mobilité InnoEnergy et collaboration avec Elkem .....</b>	<b>205</b>
II.A. Le Groupe Elkem.....	206
II.A.1. Présentation du partenaire.....	206
II.B. Démarche de collaboration .....	207
II.B.1. Caractéristiques des particules de silicium d’Elkem pour MSCs flexibles.....	208
II.C. Le défi de la production de masse.....	212
II.C.1. Les pistes envisagées.....	212
II.C.2. Méthodes d’isolation de nanofils en phase solide .....	212
II.C.3. Evolution de la production à l’IRIG .....	215
II.C.4. Qualité du produit final.....	216
II.C.5. Module réacteur de CVD .....	218
<b>III. Réalisation des électrodes nanocomposites .....</b>	<b>221</b>
III.A. Méthode – « battery like ».....	221
III.A.1. Protocole de formulation d’électrodes.....	221
III.A.2. Caractérisations morphologiques des électrodes.....	224
III.A.3. Résultats électrochimiques préliminaires .....	226
III.B. Retour d’expérience personnelle et pérennité du projet.....	228
<b>IV. Références .....</b>	<b>231</b>

## I. Vers un micro-supercondensateur composite et flexible

### I.A. Nouveaux enjeux du stockage

#### I.A.1. Émergence du flexible autosupporté

Parmi les tendances actuelles, l'émergence des dispositifs flexibles et autosupportés modifie de manière significative le paysage du stockage électrochimique supercapacitif. Cette technologie présente des avantages majeurs : légèreté, flexibilité, faible coût, réalisation d'électrodes de formes variées, diminution de l'impact environnemental, implantation sur de nombreuses surfaces... Des efforts considérables ont été déployés ces dernières années pour satisfaire les exigences des futurs dispositifs de stockage flexibles et un vaste domaine d'applications commence à se profiler.

Face à ce nouveau paradigme, les nanostructures de silicium pour micro-dispositifs restent une solution de matériau d'électrode encore en retrait. Les micro-supercondensateurs testés pour l'instant ont été exclusivement constitués d'électrodes nanostructurées sur substrats solides. La réalisation des électrodes utilisées jusque-là, s'appuie sur des croissances CVD de nanostructures organisées sur wafer de silicium fortement dopés et bon conducteur. Il est alors logique de conserver le substrat de croissance épitaxiale, donc l'organisation structurale, pour des applications supercondensatrices classiques. À l'inverse, pour le domaine du stockage flexible, il est nécessaire de s'affranchir de la rigidité imposée par le wafer de silicium support de croissance. Pour des électrodes autosupportées, il sera question de garantir une bonne adhésion entre matériau électrochimiquement actif et prise de contact sur celui-ci. Si l'on reprend la notion des nanostructures de silicium comme « boîte à outil » adaptable à l'application, l'obtention du matériau silicium sous forme autosupporté, donc isolé de son wafer de croissance originel, est essentielle.

Ce dernier chapitre propose de préparer la technologie des micro-supercondensateurs silicium à un pan nouveau du stockage de l'énergie, les dispositifs flexibles. L'enjeu est de démontrer que les micro-supercondensateurs silicium sont capables de se libérer de leur wafer silicium de croissance lorsque l'application le demande. Pour cela les problématiques principales à adresser concernent la production en quantité de nano-objets de haute qualité et leur isolation sous forme autosupportée. Dans l'optique d'une ouverture du sujet vers l'applicatif, le matériel de croissance de nanostructures de silicium disponible au laboratoire, malgré les nombreux avantages de la méthode CVD décrits dans l'état de l'art [1], ne permet pas de produire des quantités suffisantes de matériaux.

Prenons l'exemple classique des nanofils de silicium crûs sur wafers silicium dopés type-n. Le réacteur utilisé au laboratoire pour produire tous les échantillons de silicium nanostructurés est un « EasyTube 3000 » commercialisé par la firme CVD Equipment. Il est doté d'un porte-échantillon circulaire d'un diamètre de 15 cm pouvant accueillir une quarantaine de substrats de croissance en silicium dopé de 1 cm<sup>2</sup>. Pour une croissance sur 40 échantillons de 1 cm<sup>2</sup> de surface de nanofils de longueur et diamètre typique 100 µm et 50 nm respectivement, et de forte densité, la masse effective de silicium nanostructuré crû est d'environ 1,2 mg. Même dans le cas idéal où cette masse de nanofils peut être isolée en totalité des substrats solides de croissance puis séchée pour être conservée sous forme de poudre, elle n'est pas suffisante à l'échelle de l'application. Les nanofils de silicium protégés par de l'alumine ont démontré des propriétés électrochimiques et mécaniques intéressantes comme additif pour un composite pseudo-capacitif. Pour que cette utilisation soit valide, il faut être capable de démontrer la possibilité de la production d'une quantité suffisante de matériau de haute qualité autosupporté pour des applications flexibles par exemple. Même si une concentration de 1 % en nanofils de silicium est suffisante pour augmenter les propriétés mécaniques et de conduction d'une

électrode composite (cf. Chapitre IV de ce manuscrit), 100 mg de matériau d'électrode obtenu pour chaque croissance CVD ne représentent qu'une faible quantité à l'échelle de l'application

Les problématiques énoncées plus-haut sont critiques et réponses devront y être apportées pour démontrer la validité des nanostructures de silicium comme matériau principal ou comme additif pour applications micro-supercondensateur flexibles. Les enjeux industriels sont parfois éloignés voire antagonistes de la recherche fondamentale classique et nécessitent souvent des manières de fonctionner différentes. Aussi l'appui d'un acteur déjà implanté sur un marché et capable d'apporter son expérience est un atout majeur. Dans cette optique, une collaboration a été mise en place avec un partenaire industriel spécialisé dans la production de matériaux à grande échelle : le groupe *Elkem* et plus particulièrement l'une de ses implantations norvégiennes à Kristiansand. Ce rapprochement a été possible grâce à l'appui de l'institution européenne *KIC InnoEnergy* (depuis rebaptisée simplement *InnoEnergy*).

Au début de mon travail de thèse, en fin d'année 2016, la vision du sujet des nanostructures de silicium que j'ai défendu devant l'institution européenne *InnoEnergy* a été retenue pour être soutenue financièrement par la *InnoEnergy PhD School*. Ce programme propose aux doctorants européens sélectionnés une formation académique dans plusieurs universités européennes dans le domaine de l'énergie de façon générale et l'innovation dans celui-ci. En fin de cursus, une mobilité en industrie ou en laboratoire industriel est financée afin de concrétiser les avancées enregistrées durant le travail de thèse vers une possible application. Une description des possibilités offertes par le programme et son impact sur la formation reçue durant ma thèse est disponible en **Annexe IV** de ce manuscrit. La collaboration avec le groupe *Elkem* décrite dans ce chapitre est la conclusion de la formation reçue par le biais de ce programme.

Ce chapitre présente les travaux effectués lors de la période finale du travail de thèse au sein de l'institut IRIG puis prolongés dans l'entreprise *Elkem* Norvège. L'enjeu est l'ouverture de la technologie des micro-supercondensateurs silicium aux applications flexibles et autosupportées. Pour ce faire, les méthodes de croissance de nanostructures de silicium et l'assemblage de micro-électrodes ont été repensées en s'inspirant de l'industrie de production de batteries. Les travaux présentés ici s'orientent donc sur la mise en place de procédés, de protocoles et d'outils utiles pour les applications flexibles des nanostructures de silicium. Un exemple de composite est ensuite proposé avec la combinaison d'un matériau développé par l'entreprise *Elkem* à l'échelle industrielle avec des nanofils de silicium comme additif pour la conduction. Les résultats des chapitres précédents seront ensuite adaptés à ce nouveau contexte. Par la mise en place de nouvelles collaborations et l'exploration de nouveaux pans du domaine du stockage supercapacitif, ce travail œuvre pour la pérennité de la thématique au sein de l'institut IRIG.

## II. Mobilité InnoEnergy et collaboration avec Elkem

Le programme InnoEnergy propose de financer une mobilité en Europe, dans un laboratoire ou une entreprise, d'une période minimum de 4 mois et ce jusqu'à 12 mois afin d'apporter une application à des travaux de thèses ou de mettre en place un partenariat avec un industriel. Les prérequis sont modestes : le pays d'accueil de la mobilité doit être différent du pays d'activité original (et bien-sûr européen), la mobilité doit se faire durant la période réglementaire de doctorat. Le reste est à la liberté du candidat et de son équipe de direction. Face aux besoins et à la maturité de la technologie des micro-supercondensateurs silicium, le projet présenté dans ce chapitre s'est concentré sur la mise en place d'un partenariat avec un acteur industriel plutôt qu'académique.



## II.A. Le Groupe Elkem

### II.A.1. Présentation du partenaire

Le but du projet de collaboration est de renforcer le potentiel de la technologie des nanostructures de silicium pour les applications flexibles en s'appuyant sur l'expérience et le savoir-faire d'un industriel du domaine de l'énergie de la production de la matière première à la réalisation du dispositif final. Des grands groupes spécialisés dans le stockage comme Varta ou Hutchinson ont été naturellement les premiers ciblés. Néanmoins, ces tentatives de collaboration ont été infructueuses pour les raisons suivantes :

- Le stockage de l'énergie par le silicium est un domaine sous fortes tensions actuellement car promis à une croissance majeure dans les prochaines années (accumulateurs secondaires notamment). Aussi la protection industrielle des informations et données de recherches par les acteurs du marché est draconienne. Une relation de confiance est alors difficile à mettre en place sur la période restreinte d'un travail de thèse.
- Pour ces grands groupes, une mobilité directe au sein de leurs installations n'est pas envisageable pour ces mêmes raisons. La collaboration scientifique à travers un projet de recherche financé par un tiers (comme une ANR ou un contrat européen par exemple) n'engage pas l'entreprise à accueillir un collaborateur extérieur en son sein. Elle est donc souvent plus facile à mettre en place.

La création d'un partenariat débouchant sur une mobilité sur une période de deux années environ est ardue, surtout avec une compagnie de production d'unités de stockage. Il s'avère de plus que les besoins du projet ne correspondent pas aux prérogatives de ce genre de groupe plutôt axé sur l'optimisation de cellules d'accumulateurs secondaires. Le point faible principal du silicium nanostructuré pour applications de stockage flexibles est la production de matière suffisante à l'échelle industrielle. La combinaison avec un autre matériau, capable d'être produit en quantité, sous la forme d'un additif composite répondrait à ce problème. Le partenariat logique devrait donc se faire avec un groupe de production de silicium, même pour applications différentes.

#### *Elkem Fiskaa*

Une collaboration s'est mise en place avec le groupe norvégien *Elkem* par l'intermédiaire de sa filière de production de matériaux à bases de silicone, *Elkem Silicones* anciennement connu sous le nom de *Bluestar Silicones* et dérivée historique de l'activité silicones du groupe français *Rhodia*. Les premières discussions avec *Elkem Silicones* ont commencé avec les équipes de leur implantation lyonnaise dans la vallée de la chimie à Saint-Fons.

Dans l'optique d'une coopération sur le matériau silicium pour applications dans le stockage de l'énergie, les discussions se sont rapidement réorientées sur la collaboration avec la partie *Silicon Materials* du groupe *Elkem*. Cette filiale est spécialisée dans la production de silicium, oxydes de silicium et autres silices de pyrogénéation pour des applications variées comme la construction, le photovoltaïque, le stockage de l'énergie, la production d'aluminium... Le site de Elkem Fiskaa à Kristiansand en Norvège a été ciblé pour sa composante recherche fondamentale sur les matériaux importants au sein du groupe *Elkem Silicon Materials*. Leur expertise dans la production de silicium pour l'énergie et leur activité naissante de caractérisation de cellules d'accumulateurs secondaires font logiquement écho aux enjeux du projet.

La démarche de collaboration est bénéfique aux deux institutions impliquées : le groupe *Elkem Silicon Materials* se positionne sur une nouvelle technologie, les supercondensateurs et leurs dérivés flexibles, étudie de nouvelles applications pour ses matériaux et se rapproche d'une recherche plus fondamentale sur les matériaux pour l'énergie. À l'inverse, l'institut IRIG profite du savoir-faire d'un groupe de production de matériaux, explore de nouvelles applications de son matériau « plateforme », s'ouvre à des collaborations diverses (électrolytes en poly(siloxanes) avec *Elkem Silicones* par exemple.

## II.B.Démarche de collaboration

Le but initial de la collaboration mise en place avec l'entreprise Elkem et décrite dans ce chapitre est la combinaison de deux matériaux silicium propres à chaque partenaire afin de profiter de leurs avantages respectifs. *Elkem Silicon Materials* produit déjà du silicium sous forme de particules cristallines pour des applications dans le stockage de l'énergie par accumulateurs secondaires. Les volumes de matériaux qui peuvent être fournis par le groupe sont à l'échelle industrielle. En atteste les unités de masse typiquement utilisées à Elkem qui ne descendent pas en dessous du kilogramme. Ce matériau n'est par contre pas propice à l'application en dispositif macro ou micro-supercondensateurs. En effet, sa conductivité électrique est faible par sa structuration en particules et sa surface spécifique limitée lorsque sous forme d'électrodes pressées. De plus ses propriétés mécaniques sont limitées par la dimensionnalité 0 D d'un matériau sous forme de particules. À l'opposé, les nanostructures de silicium développées à l'IRIG ont prouvé leur intérêt pour application en micro-supercondensateurs en milieu liquide ionique et aqueux. Le dopage important du silicium réalisable durant la croissance et la dimensionnalité 1D d'un objet sous forme de fil sont bénéfiques pour applications capacitives. Cependant la quantité effective de matériau qu'il est possible d'obtenir à chaque croissance est limitée au milligramme environ. Le **Tableau I.B-i** propose un inventaire des caractéristiques de chacun des matériaux et de leur pertinence pour applications supercapacitives.

**Tableau I.B-i** Caractéristiques comparées des nanofils de silicium produits à l'IRIG et de particules sub-micrométriques fournies par *Elkem Silicon Materials*.

Propriétés du matériau	Nanofils de silicium IRIG	Particules de silicium Elkem
Dimensionnalité pour applications capacitives	1D	0D
Contrôle du taux de dopants	In-situ avec fort dopage	Après cristallisation, dopage à taux moyen.
Résistivité électrique	Faible (6 mΩ.cm à 300K)	Elevée (0,5 Ω.cm à 300K)
Coûts de production	Elevés	Très faibles (produit commercialisable)
Degré de maturité industrielle	Possible par CVD	Commercialisation proche
Echelle	Laboratoire	Industrielle

La démarche du projet est de réaliser un matériau composite à l'image de celui décrit dans le chapitre précédent en utilisant les nanofils de silicium pour améliorer la conductivité de la matrice de particules fournies par Elkem et assurer la percolation électronique pour des applications capacitives. L'idée s'inspire de l'ajout de nanotubes de carbone en faible quantité dans des matériaux minéraux pour augmenter leurs propriétés de conduction de chaleur et d'électricité pour applications dans le domaine de l'énergie. [2] Elle s'inspire aussi et surtout des techniques de formulation d'électrodes de batteries où des additifs carbonés sont utilisés pour améliorer la conduction. Il s'agira ici de démontrer que le silicium sous forme de nanofils peut remplir ce rôle pour des particules commerciales. Dans une optique applicative, les techniques et procédés mis en œuvre tout au long du projet s'inspireront du savoir-faire d'Elkem et des méthodes de l'industrie de la microélectronique. L'utilisation des milieux aqueux comme électrolyte est privilégiée dans un souci de mise en place des pré-tests

Les particules développées par Elkem ne semblent pas a priori être un bon candidat pour applications supercondensateurs. Il n'est d'ailleurs pas certain que le mélange avec un additif tel que les nanofils soit suffisant. Quoi qu'il en soit, la réflexion menée durant ce chapitre servira aux développements futurs du sujet des nanostructures de silicium pour micro-supercondensateurs et à la mise en place d'une collaboration pérenne avec le groupe Elkem. Les résultats décrits ici sont une première étape dans cette direction.

### II.B.1. Caractéristiques des particules de silicium d'Elkem pour MSCs flexibles

Les particules de silicium proposées par *Elkem Silicon Materials* sont des cristaux de silicium de tailles micrométriques obtenus par broyage dans un broyeur-agitateur de type SMD 185 de la marque Metso. En bref, une barbotine contenant des morceaux de silicium de différentes tailles est soumise à une agitation rotative afin de réduire la taille des particules de silicium par chocs et broyage mécanique (pour plus d'informations se référer au livre [3]). La matrice silicium initiale est issue de la purification par des procédés métallurgiques de silicium polycristallin de qualité cellule solaire. (cf. [4]) L'appellation « compensated silicon » est largement utilisée pour ce genre de produits. [5] La résistivité typique du matériau initial est proche de  $0,5 \Omega \cdot \text{cm}$  à 300K. D'ailleurs, les particules sub-micrométriques utilisées dans cette étude ne sont pas dopées. Elles peuvent toutefois l'être par des techniques de broyage avec sonde ionique focalisée à l'échelle micrométrique par exemple. [6] Le produit, toujours en phase de test, est communément référencé sous l'appellation « sub-micron silicon » pour silicium sub-micrométrique et devrait être commercialisé sous la qualité de poudre « SILGRAIN® ». Pour plus de simplicité, il sera identifié dans ce chapitre sous l'appellation commune de particules sub-micrométrique ou de particules de *Elkem Silicon Materials*. Les informations disponibles sur celui-ci sont critiques pour le groupe Elkem et confidentielles. Aussi, seules les données non stratégiques sur le matériau seront données dans ce chapitre. L'auteur n'a d'ailleurs pas eu accès à des données supplémentaires durant la collaboration.

Pour des raisons de quantités pouvant être produites, normes de sécurité, moyens techniques et selon les intérêts du groupe Elkem, le matériau fourni ne rentre pas dans le domaine des nanomatériaux. La distribution en taille des particules suit une gaussienne telle que le diamètre médian massique (DMM ou D50, taille de particule pour laquelle 50 % de la masse de silicium est plus fine) est de 300 nm. De la même façon, le D99 est estimé à 1  $\mu\text{m}$ . La surface spécifique du matériau est estimée à  $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  par BET azote. La composition chimique moyenne du matériau est obtenue par pyrolyse et donnée dans le **Tableau I.B-ii**. Pour éviter leur oxydation, les particules d'*Elkem Silicon Materials* sont conservées à l'abri de l'oxygène, typiquement dans de l'isopropanol ultrapur. L'absence d'oxygène parmi les éléments répertoriés n'est donc pas surprenante. Le bore et le phosphore sont généralement utilisés pour le dopage des particules de silicium donc présents en quantités résiduelles, dopage P et N respectivement. Le procédé d'obtention des particules de tailles micrométriques, voir nanométriques,

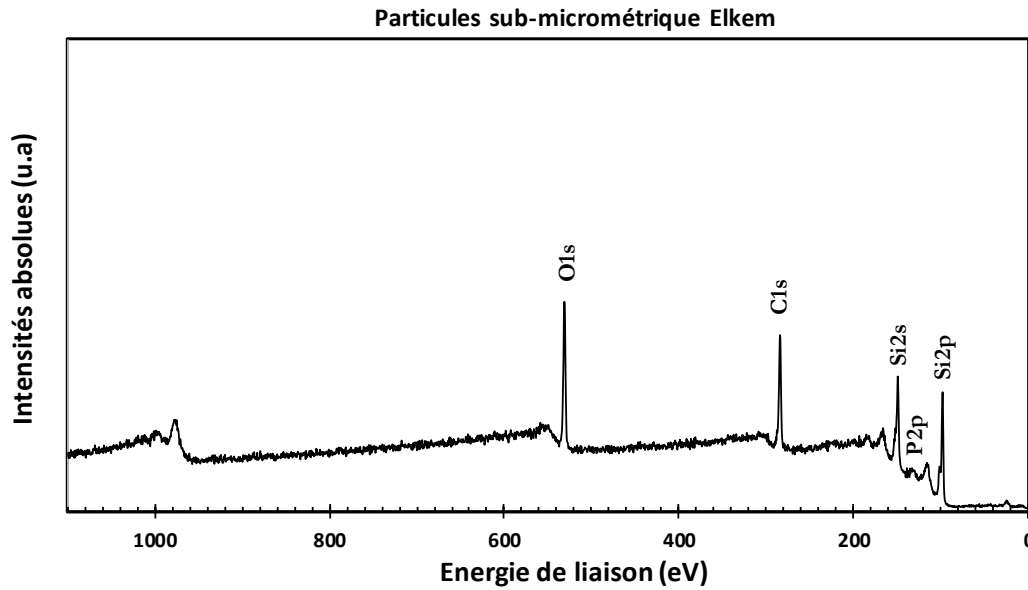
par broyage est à l'origine des traces de fer, aluminium et titane mesurées. Enfin, la présence de calcium est plus difficile à expliquer avec les données qui sont à la disposition de l'auteur. Il pourrait toutefois s'agir de résidus issus de calcaires mélangés à la silice à l'origine de la production initiale du silicium.

**Tableau I.B-ii** Concentrations massiques des espèces atomiques constituant les particules sub-micrométriques fournies par *Elkem Silicon Materials*.

Concentrations massiques	Si (% pds)	Fe (% pds)	Al (% pds)	Ca (% pds)	Ti (% pds)	B (ppmp)	P (ppmp)
<b>Max.</b>	-	0,05	0,12	0,02	0,005	35	35
<b>Min.</b>	-	0,02	0,07	0,005	0,001	-	-
<b>Moyenne</b>	99,8	0,04	0,09	0,013	0,001	25	30

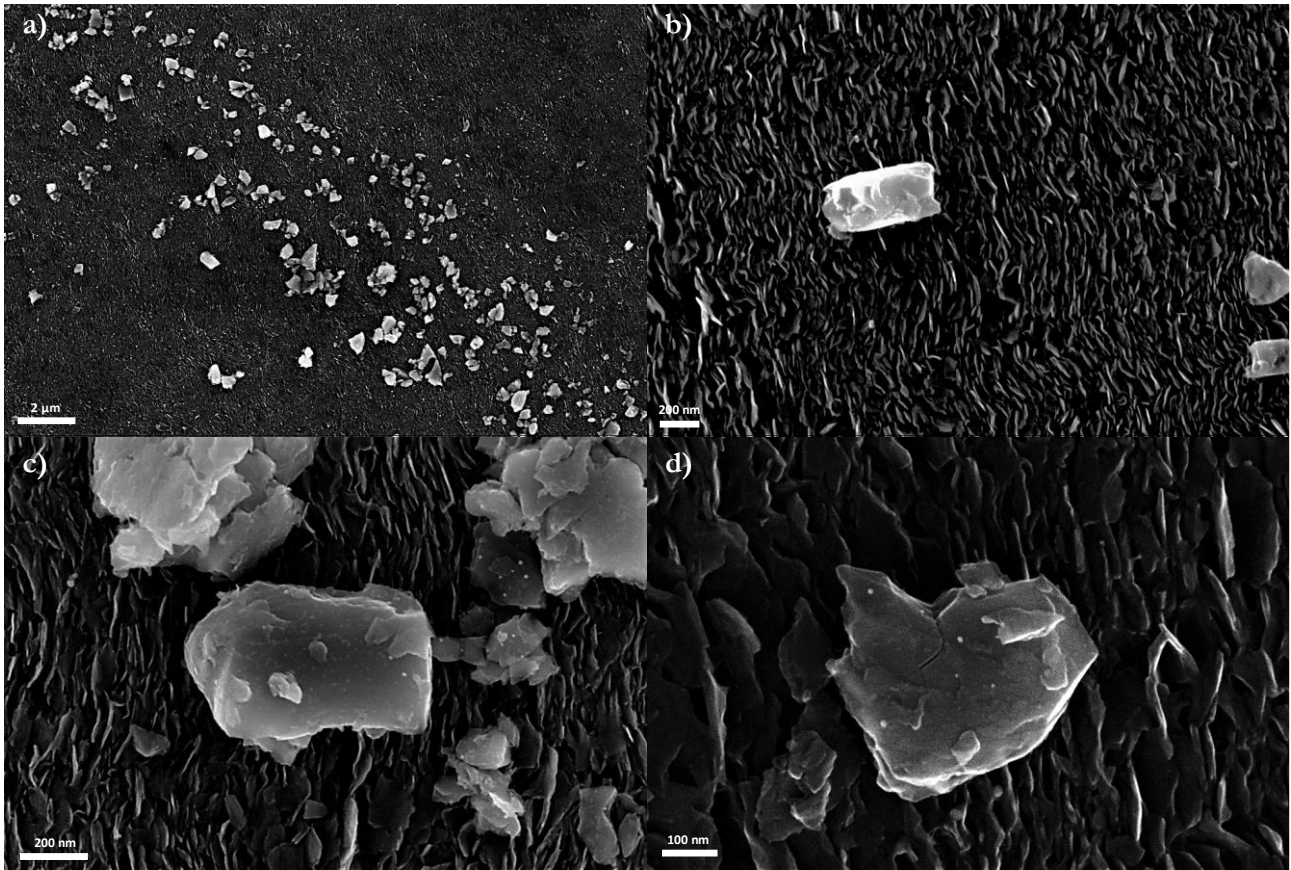
ppmp = particules par million en masse, % pds = pourcentage massique.

Des analyses par spectrométrie photoélectronique X (XPS de l'anglais X-Ray photoelectron spectrometry) du matériau ont ensuite été effectuées à l'IRIG, elles sont disponibles en **Figure II.B.1**. Pour plus de sécurité et afin de faciliter leur envoi, les particules ont été préalablement isolées de la solution d'isopropanol, séchées puis envoyées. Elles se sont donc naturellement oxydées durant ces étapes. Toutefois, la présence du pic de liaison carbone C1s à 284 eV en intensité importante est surprenante et indique une possible contamination de l'échantillon soit lors de son séchage ou de son transport. Il faut tout de même garder à l'esprit que la méthode XPS est une analyse de surface. La taille des particules d'*Elkem Silicon Materials* étant relativement importante, l'analyse XPS ne donne pas la quantité réelle de carbone dans l'échantillon mesuré. On retrouve par contre bien les pics correspondant aux liaisons avec les éléments typiques recensés par les mesures de pyrolyse d'Elkem : l'oxygène O1s à 530 eV, Si2s à 145 eV, Si2p à 99 eV et P2p à 137 eV. La chimie de surface des particules sub-micrométriques n'est pas correctement connue par Elkem et les appareillages de spectrométrie photoélectronique X ne sont pas en leur possession. Des mesures complémentaires doivent être mises en place pour quantifier avec précision la concentration de chaque espèce et déconvoluer proprement les signaux attribués à chaque type de liaison chimique. L'origine du carbone, si sa présence se confirme, devra être identifiée à l'intérieur de la procédure d'*Elkem Silicon Materials*.



**Figure II.B.1** Analyse chimique par spectrométrie photoélectronique X des particules sub-micrométrique d'Elkem Silicon Materials à l'état de poudre séchée et oxydée.

Une caractérisation de la morphologie du matériau a été effectuée par l'auteur à l'aide du microscope à balayage d'électrons présent dans les locaux d'Elkem (modèle de type GEMINI-SEM de la marque Carl Zeiss Microscopy). Les clichés montrés en **Figure II.B.2** ont été réalisés à une accélération de 7 kV. La faible conductivité des particules nécessite l'utilisation d'un porte échantillon recouvert d'une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$  de carbone activé composé localement de voiles de carbone conducteurs (cf. **Figure II.B.2 b**) par exemple). Un vernissage à la laque d'argent permet la liaison électrique avec le support métallique. L'isolation d'une faible quantité de particules est faite par dilution : une quantité de 1 mg de particules est dissoute dans une solution de 20 mL d'isopropanol qui est alors diluée une centaine de fois. Une goutte de la solution finale est déposée sur le porte échantillon et laissée à sécher. La **Figure II.B.2 a**) donne un aperçu de la dispersion en taille des particules sub-micrométriques crûes par Elkem avec des cristaux polycristallins dépassant le micromètre. L'attention est portée sur une particule de taille proche du diamètre médian massique en **Figure II.B.2 c**) et **d**). La cristallisation initiale du silicium selon des directions multiples est appréciable par les nombreuses facettes et plans de clivages visibles.



**Figure II.B.2** Morphologie du dépôt des particules sub-micrométriques développées par *Elkem Silicon Materials*. Images à différents agrandissements obtenus par microscope électronique à balayage à une tension d'accélération de 7 kV.

L'analyse morphologique et chimique des particules sub-micrométriques fournies par *Elkem Silicon Materials* met en évidence plusieurs faiblesses du matériau pour applications supercondensateurs et micro-supercondensateurs, à savoir :

- La taille moyenne des particules est trop importante pour obtenir des performances supercapacitives importantes. Néanmoins, cette étude ne cherche pas l'optimisation des performances capacitives mais l'étude de l'impact de l'ajout de nanofils sur la percolation électronique.
- Les particules sont de formes aléatoires et non liées entre elles. Il faudra avoir recours à des méthodes de formulation d'encre par exemple pour assurer un contact électrique et améliorer les propriétés mécaniques de l'électrode.

La morphologie, l'absence de dopage et l'inhomogénéité du matériau de *Elkem Silicon Materials* sont réhébitoraires pour applications capacitives. L'addition de nanofils pourrait toutefois amener la cohésion nécessaire au composite pour assurer la percolation électronique dans l'électrode pour des applications de stockage flexible. Aussi, pour la réalisation du matériau composite, la production de quantités suffisantes de nanofils de silicium sous forme déshydratés et isolés est nécessaire. Les procédés et résultats démontrés ici pourront être utilisés pour l'ouverture de la technologie des micro-supercondensateurs silicium vers le stockage flexible.

## II.C. Le défi de la production de masse

### II.C.1. Les pistes envisagées

Les capacités actuelles de production de nanofils isolés et séchés permettent d'obtenir en une croissance une quantité maximum d'environ un milligramme lorsque la surface du porte échantillon est remplie de wafers de silicium. Dans une optique applicative cette valeur est beaucoup trop faible et des modifications à la méthode de croissance doivent être apportées. Le réacteur et son porte échantillon ne peuvent toutefois pas être directement modifiés. Or le procédé CVD est tel que l'injection de gaz précurseurs est homogène sur un volume relativement important sur le porte échantillon. Il faut donc être capable d'utiliser tout ce volume disponible et non seulement la surface plane de support.

L'une des premières idées fructueuses a été le maintien vertical de substrats de croissance de surface importante par des creusets en quartz couvert de silicium 2D. Les quantités de nanofils produits ont ainsi été largement améliorées. Cette méthode artisanale a ensuite été validée par la réalisation d'un module réalisé par un professionnel. Celui-ci sera décrit en détails plus tard dans ce chapitre.

La manipulation sécurisée de nano-objets et leur isolation sans pertes majeures représentent dans les faits un challenge important. En aval de l'augmentation de la capacité de production de nanofils, un protocole standardisé et efficace d'isolation des nanofils a été développé. En tant que démonstrateur dans ce chapitre de thèse, un premier objectif d'une masse de 5 mg de nanofils sous forme de poudre est défini. L'ajout du module devrait cependant permettre de multiplier facilement cette valeur dans des travaux futurs à l'IRIG.

### II.C.2. Méthodes d'isolation de nanofils en phase solide

#### *Isolation des nanofils*

La première étape vers le matériau pour électrode autosupportée passe par l'isolation du support de croissance des nanofils de silicium. Les nano-objets en question sont crûs épitaxialement sur wafers de silicium donc mécaniquement solidaires avec celui-ci. En témoigne l'aspect quasi inchangé des électrodes de nanostructures de silicium après insertion dans une cellule électrochimique, ajout d'un électrolyte sur celles-ci, cyclages galvanostatiques sur des millions de cycles et extraction pour caractérisation par microscope à balayage. Il n'est donc pas aisé de retirer efficacement un nano-objet de silicium, crû par CVD, de son wafer sans l'endommager. Dans le cadre de ce projet, l'enjeu est d'isoler et de conserver des nanofils de silicium de longueur et diamètre standard (100  $\mu\text{m}$  et 50 nm respectivement) couverts d'une couche optimisée de 3 nm d'oxyde d'aluminium pour applications en milieu aqueux. Les contraintes de sécurité imposées par la manipulation d'objets de dimension nanométrique imposent la prise de précautions importantes tout au long du processus d'isolation. Ce paragraphe présente une synthèse des réflexions menées durant le projet pour l'isolation du nanomatériau à ajouter aux particules d'*Elkem Silicon Materials* et conclue sur la mise en place d'un procédé reproductible et industrialisable.

Les caractérisations électriques, historiques au laboratoire, avec prise de contact direct sur nanofils de silicium isolés (méthode présentée au chapitre II de ce manuscrit et dans la thèse de A. Solanki [7]) ont eu recours à la sonication, plus ou moins vigoureuse, des wafers de silicium après croissance pour leur arracher les nanofils et les libérer en solution. Le solvant typiquement utilisé est l'isopropanol pour ses bonnes propriétés ultrasoniques et son évaporation relativement facile. Afin d'optimiser la quantité de nanofils produits durant chaque croissance par CVD, des wafers de silicium dopés d'un diamètre de 4" (diamètre maximum du porte échantillon du bâti à notre disposition) ont été recouverts de nanofils de silicium puis de 3 nm d'alumine par ALD. Néanmoins, la technique

classique de sonication est inefficace lorsque les nanofils sont recouverts d'alumine ce qui confirme l'impact mécanique de la protection. Des surfaces de wafer de plus petites tailles ont été testées avec des résultats mitigés et une adhérence quasi-totale des nanofils protégés. D'autres solvants classiques comme l'eau distillée, l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane n'ont pas donnés de meilleurs résultats.

La croissance épitaxiale des nanofils avec leur wafer silicium est à l'origine de leur tenue mécanique importante. Il a logiquement fallu changer de substrats et se rabattre sur l'acier inoxydable (AISI 316L) comme support de la croissance CVD. Il a été démontré au laboratoire à travers un projet européen (Projet FP7 NEST) que la qualité des nanofils de silicium crus sur inox, après dépôt de silicium 2 D par CVD sur l'acier, était identique aux croissances sur wafer de silicium. Les tests électrochimiques n'ont pas montré de différences de performances capacitives selon le substrat de croissance. L'efficacité de la méthode de décrochage par sonication dans l'isopropanol est grandement améliorée par le changement de substrat même si le retrait de tous les nanofils de silicium requiert de la patience. L'utilisation d'une voie liquide permet ici de contrôler la dispersion des nano-objets car circonscrite au solvant. Dans une optique d'industrialisation, l'utilisation de l'acier inoxydable en lieu d'un wafer de silicium hautement dopé permet de réduire drastiquement les coûts liés aux substrats. L'acier est de plus facile à découper et réutilisable après nettoyage chimique ou polissage lorsque de rigidité suffisante.

#### *Récupération et séchage du produit*

La séparation des nanofils de silicium de leur solvant n'est pas chose aisée. L'opération nécessite de plus de respecter les consignes de sécurité pour la manutention de matériaux nanométriques sous forme séchée. Les premiers tests se sont basés sur la méthode de centrifugation à haute vitesse de rotation pour la séparation de la phase solide du solvant isopropanol. Cependant, les volumes important de nanofils dissouts en solution sont rapidement un problème. Une centrifugeuse de laboratoire peut contenir en général 6 tubes de 100 mL maximum qui ne peuvent être remplis complètement pour des raisons de sécurité. La séparation de litres de solution devient longue et fastidieuse. De plus, la manipulation de nanomatériaux en solution est un problème avec cette méthode. Les nanofils de silicium dispersés dans de l'isopropanol demandent une centrifugation à une vitesse minimum de 10 000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 15 min pour former efficacement une phase solide distincte du solvant. À ce régime, la chaleur engendrée par le mouvement des nano-objets est responsable de la rupture des tubes de centrifugation même de qualité supérieure. Enfin séparer un volume important en de multiple petits volumes augmente les surfaces de contact entre solution et contenant, donc la quantité de nanomatériaux perdue par dépôt sur les parois.

Afin de diminuer les pertes et d'accélérer la séparation du produit de son solvant, il faut être capable de traiter des volumes importants de solution en respectant les consignes de sécurité pour la prévention des risques liés aux nanomatériaux. Il a été observé que soumis à un chauffage léger, les nanofils de silicium dans l'isopropanol évacuent la chaleur par un mouvement convectif de rotation. Ce mouvement provoque leur agglomération dans la partie basse de la solution. Comme l'isopropanol est facile à évaporer, la séparation entre solvant se fait mécaniquement avec peu de perte par déposition sur parois. Un chauffage trop important (au-dessus de 130°C) provoque toutefois l'ébullition de l'isopropanol et les dangers qui vont avec. Cette méthode par simple chauffage de solution se révèle très efficace car capable de traiter de grands volumes de solution avec peu de pertes apparentes. Réalisées sous hotte aspirante nanomatériaux et à température contrôlée, elle ne représente pas de danger pour l'utilisateur.



*Protocole d'obtention de nanofils de silicium autosupportés*

Le protocole final de croissance, isolation, de séchage et stockage des nanofils sous forme de poudre est le suivant :

- **Croissance** : Croissance classique par CVD sur acier inoxydable préalablement recouvert d'une couche de silicium 2D de 100 nm d'épaisseur puis de 8 nm de catalyseur or par évaporation métallique. La longueur des nanofils est de 50  $\mu\text{m}$  et leurs diamètres de 100 nm  $\pm$  30 nm. [1], [8], [9] La protection par ALD, si nécessaire, est identique à celle décrite lors du chapitre II et III de ce manuscrit. [10] Les travaux présentés dans ce chapitre n'utilisent pas de dépôt ALD après croissance mais seulement après structuration des électrodes.
- **Séparation** : Les nanofils de silicium sont arrachés de leur substrat par sonication dans l'isopropanol 99 %. Un volume de 500 mL d'isopropanol permet de dissoudre une quantité équivalente à une croissance sur un substrat de 40 cm<sup>2</sup>, une masse d'environ 1,2 mg donc, au bout d'une trentaine de minutes dans un bain à ultrasons de taille standard (5 L). La saturation de la solution est visuelle lorsqu'elle atteint une couleur caractéristique marron foncé.
- **Décantation** : Une étape intermédiaire de décantation sur une nuit permet d'éliminer une grande partie de l'isopropanol (environ 60 %). Les pertes de masse bien que faibles sont de toute façon inhérentes à la manipulation de nanomatériaux.
- **Evaporation** : Les solutions restantes sont regroupées dans un même contenant et évaporées par chauffage lent sous plaque chauffante durant 6 h à 100°C. L'évaporation se fait à l'intérieur d'une hotte filtrant les nanomatériaux fonctionnelle.
- **Séchage** : Lorsque la totalité de l'isopropanol est évaporé, un séchage du matériau à 80°C est effectué en étuve nanomatériaux durant une nuit.
- **Récupération** : Le matériau est récupéré avec une spatule de taille adaptée au contenant puis stocké dans des piluliers. Les nanofils sont extrêmement volatiles du fait de leur légèreté et de leur sensibilité à l'électricité statique. Cette étape doit donc être réalisée avec précautions, l'utilisation de pistolet antistatique (ZeroStat 3 par exemple), une mise à la masse de l'utilisateur est d'ailleurs vivement recommandée. L'aspect final d'un échantillon de 10 mg de nanofils secs est donné en **Figure II.C.3**. Le matériau s'agglomère sous forme de voile lors de la récupération par spatule.



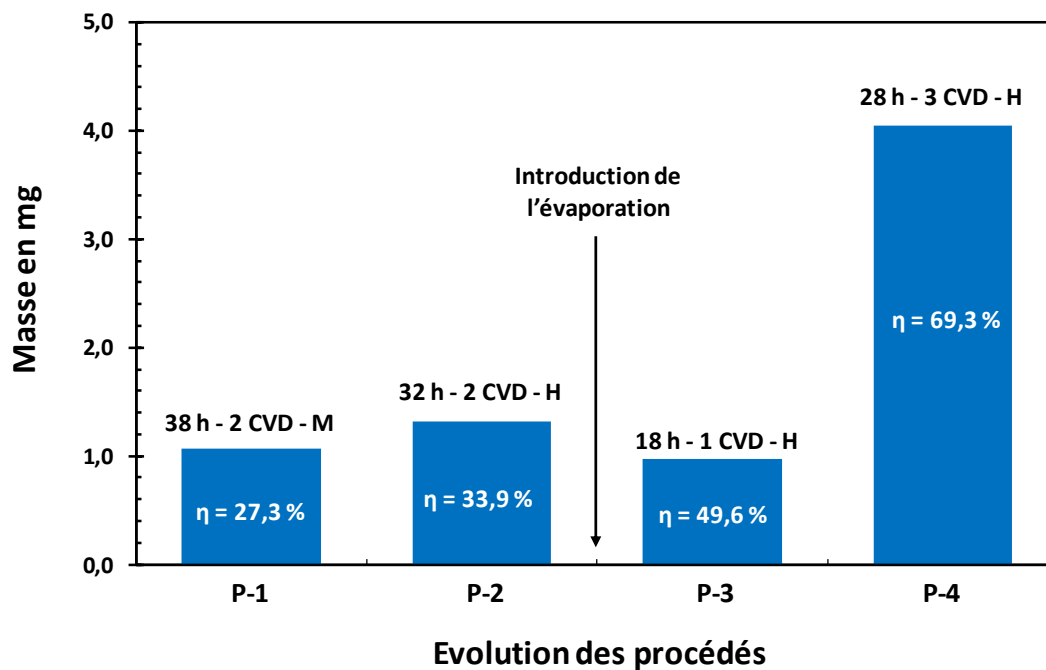
**Figure II.C.3** Aspect final d'une quantité de 10 mg de nanofils isolés par sonication et évaporation. Les nanofils s'agglomèrent sous forme de voiles extrêmement volatiles et sensibles à l'électricité statique.

Des optimisations du protocole proposé ci-dessus peuvent être apportées avec l'acquisition de nouveaux matériels par exemple. La méthode de sonication peut être accélérée par l'utilisation de sonificateur avec sonde pour traiter des volumes plus importants de solutions. Le matériau de la sonotrode devra toutefois ne pas se recouvrir de nanofils de silicium avec les vibrations et l'augmentation de la température. Des solvants moins classiques peuvent être testés même si le coût de séparation des nano-objets de leur support augmentera rapidement, le seul consommable non réutilisable étant l'isopropanol évaporé. Une autre piste pour diminuer les pertes par dépôt sur les parois des récipients est l'utilisation de verrerie en téflon par exemple sur laquelle le matériau est censé peu accrocher. Enfin, les propriétés de sensibilité à l'électricité statique du matériau peuvent en fait être exploitées pour faciliter sa récupération de la verrerie. On peut par exemple penser à des spatules capables de s'électriser de façon contrôlée par frottements et donc de collecter le matériau facilement.

### II.C.3. Evolution de la production à l'IRIG

Les quantités importantes de nanofils secs et isolés requises pour la réalisation d'électrodes composites pour le projet avec l'entreprise *Elkem Silicon Materials* ont obligé à repenser les procédés de l'institut IRIG et ont conduit à la mise en place du procédé décrit précédemment. Ce paragraphe propose une description chiffrée et imagée de l'impact de la mise en place de chacune des améliorations du protocole global sur la quantité de matériaux finalement isolé. Une réflexion sur les performances du protocole finale est ensuite proposée. La **Figure II.C.4** donne les masses de matériaux obtenus pour chacun des procédés mis en place et l'efficacité de ces derniers. Des informations sur la durée, le nombre de croissances nécessaires et la qualité du matériau obtenu sont indiqués en légende des barres du diagramme. À titre d'exemple (**38h - 2 CVD- M**) correspond à une durée de manipulations de 38 h, deux croissances de nanofils successives et une mauvaise qualité de matériau. Il est estimé que chaque croissance recouvre une surface d'environ 100 cm<sup>2</sup> pour une masse effective maximum de nanofils d'environ 1,95 mg (la longueur des nanofils est de 50 µm dans ce cas). Les rendements donnés en légende sont calculés à partir de cette valeur. Le protocole 1 est basique : centrifugation, non optimisation du remplissage des tubes et de l'utilisation de la verrerie. La qualité du produit final est d'ailleurs mauvais dû à une pollution extérieure au carbone. Le protocole 2 est identique avec

optimisation des étapes : masse et qualité sont améliorées. Ensuite, l'introduction de la décantation et de l'évaporation d'isopropanol permet des améliorations importantes. A noter que le rendement final supérieur à 60% pour le dernier protocole laisse à penser qu'une contamination carbone est toujours présente même si la qualité du produit est jugée haute. Ce paradoxe et l'origine de la pollution seront expliqués par la suite. Au final, il s'agit d'un procédé capable d'isoler une quantité importante de nanofils avec une efficacité élevée. Il est de plus facile d'augmenter les volumes traités (donc la masse séchée) sans perte d'efficacité et seulement par adaptation du matériel utilisé. Dans une optique industrielle, les seuls coûts irrécupérables du procédé sont pour l'instant les précurseurs gazeux de CVD et l'évaporation de l'isopropanol. Ce dernier pourra être supprimé par la mise en place d'un recyclage du solvant alcoolique.

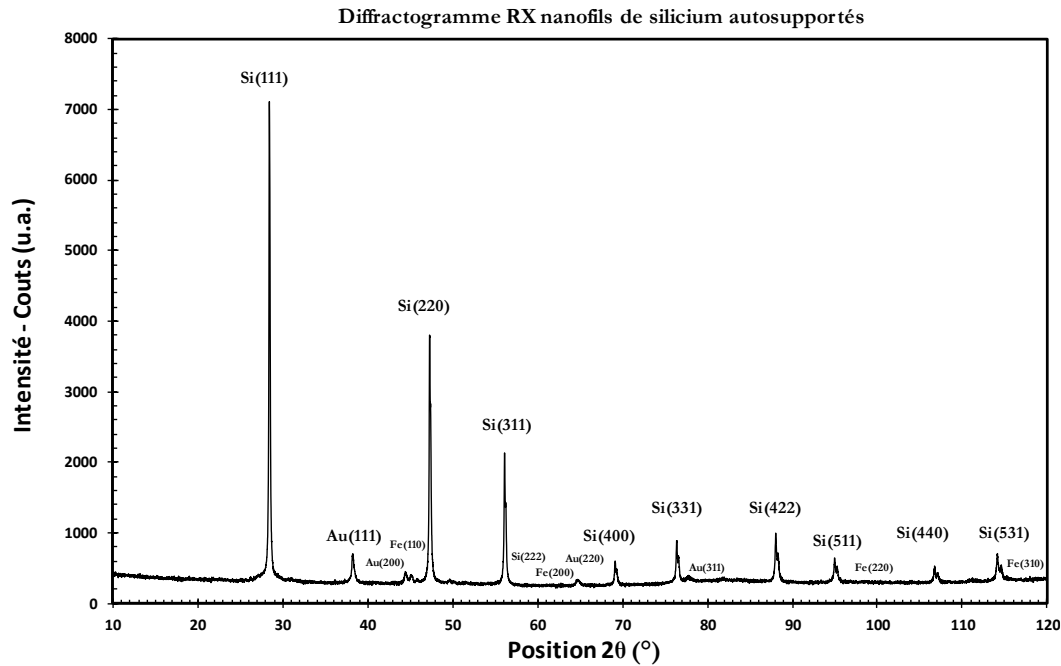


**Figure II.C.4** Evolution de la masse de nanofils collectés après chacun des protocoles mis en place. Le rendement  $\eta$  est donné en pourcent pour chaque procédé. H signifie une qualité haute de matériau et M une mauvaise qualité de matériau.

#### II.C.4. Qualité du produit final

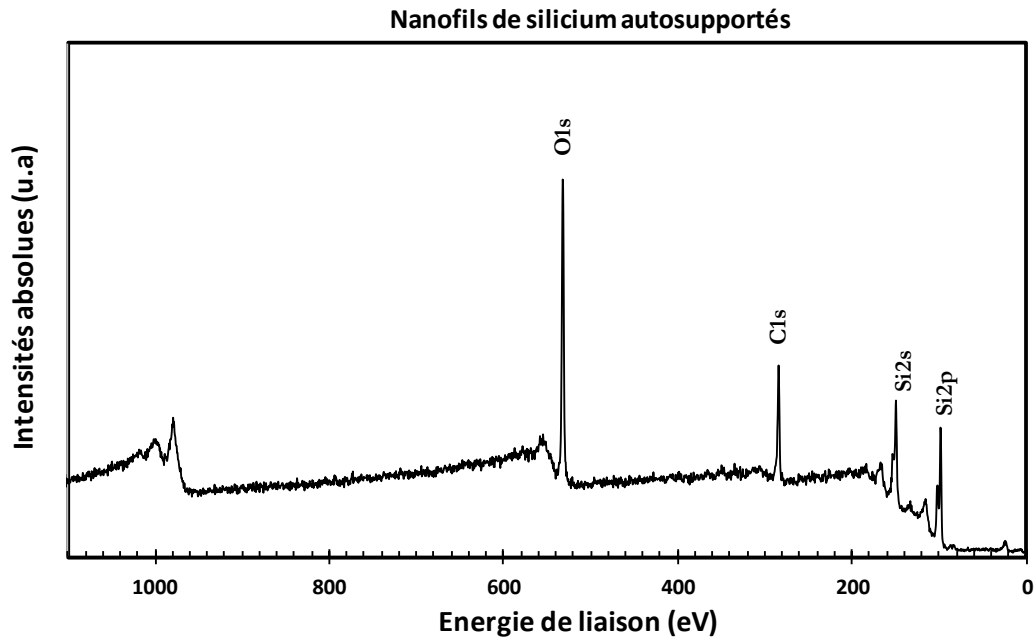
La qualité du produit obtenu suivant le procédé défini plutôt est mesurée par diffractométrie de rayons X. L'échantillon contrôlé est tiré du matériau obtenu au protocole 4. Le diffractogramme des nanofils de silicium séchés est donné en **Figure II.C.5**. Les pics attribués au silicium cristallin sont nettement définis (Si (111), Si (220) et Si (311)) de fortes intensités et leurs occurrences secondaires largement présentes (Si (222), Si (440) ...). On note aussi la présence de quelques pics assignés à l'or comme catalyseur de croissance. Les pics bien définis restant sont alloués au fer probablement issu des substrats de croissance en acier 316 voir dans une moindre mesure des spatules de collecte des fils séchés. Les dépôts initiaux de silicium 2 D sur les substrats inox sont amorphes et n'apparaissent donc pas directement sous forme de pics sur le diffractogramme mais composent le bruit de fond du spectre.

Celui-ci est d'ailleurs de faible intensité ce qui donne une indication sur la faible concentration relative de silicium 2 D parmi le matériau final.



**Figure II.C.5** Diffractogramme RX des nanofils de silicium autosupportés. L'indexation des pics est faite à partir de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre utilisé comme anode.

À l'image des tests sur les particules *Elkem Silicon Materials*, une analyse chimique des nanofils de silicium issus du protocole 4 par spectrométrie photoélectronique X. Les résultats sont donnés en **Figure II.C.6**. Les nanofils de silicium sont laissés à l'air libre (même si contenus dans un pilulier fermé), leur oxydation est donc inévitable : l'élément oxygène est donc bien présent avec le pic O1s à 530 eV. Les autres éléments notables sont logiquement le silicium avec Si2s à 145 eV, Si2p à 99 eV, le carbone C1s à 284 eV et de manière plus surprenante le soufre S2p à 169eV et S2s à 221 eV. Enfin le carbone, également suggéré par les rendements importants obtenus au procédé 4, est en fait issu d'utilisations passées des substrats en acier inoxydable pour la croissance de graphène en vue d'applications supercondensateurs. Le nettoyage des surfaces d'acier (effectué jusque-là par polissage manuel puis sonication dans l'acétone et l'isopropanol) est à revoir. L'utilisation de plaque d'acier plus épaisse pourrait par exemple permettre d'envisager un polissage mécanique sans risque de pliage des surfaces d'acier. Dans le cadre du projet d'électrode composite avec *Elkem Silicon Materials* la présence de carbone n'est pas un problème direct pour l'amélioration de la percolation électronique : un additif carboné devra être de toute façon être utilisé pour respecter les procédures de réalisation d'électrodes de batterie d'*Elkem*.



**Figure II.C.6** Analyse chimique par spectrométrie photoélectronique X des nanofils de silicium autosupportés produits à l'IRIG à l'état de poudre séchée et oxydée.

### II.C.5. Module réacteur de CVD

La mise en place d'un protocole standardisé d'isolation de nanofils en combinaison avec des croissances sur substrats d'acier verticaux selon le porte échantillons a permis d'améliorer significativement la capacité de production jusqu'à 3 milligrammes de nanofils séchés environ. Le maintien des substrats de croissance dans la chambre est organisé manuellement par l'utilisation de creusets en quartz. Afin d'uniformiser ce procédé et d'augmenter largement sa capacité, un module sous la forme d'un panier en quartz de qualité supérieure est ajouté au réacteur de croissance de l'IRIG. L'idée s'inspire des fours de recuits de wafer silicium de l'industrie de la microélectronique constitués de supports échelonnés sous forme de racks. Un verrier spécialisé dans la réalisation de pièce sur-mesure en quartz a été commandé pour exécuter le module que nous appellerons « panier à wafer CVD ». La **Figure II.C.7** donne un aperçu de la réalisation, la couleur mate est issue du dépôt de silicium 2 D sur celui-ci afin de protéger le quartz pour manipuler facilement le panier. Le panier est constitué d'une grille de tubes de 2,5 cm de diamètre délimitant 17 emplacements pour la réception de wafers de croissance verticaux. On peut reprendre les calculs de masse maximum de nanofils crûs par croissance :

- Le panier peut recevoir 17 substrats d'acier inoxydable de  $8,5 \times 10$  cm<sup>2</sup> couverts pouvant être couverts de catalyseur or sur leurs deux faces. On a donc une surface totale de croissance de 2890 cm<sup>2</sup>.
- La croissance de nanofils de longueurs 100 nm et de diamètre 50 nm dépose une masse d'environ 1,2 mg de silicium nanostructuré sur une surface de 40 cm<sup>2</sup> (on part ici du principe que le diamètre des fils est constant ce qui n'est vrai que pour un dépôt d'or colloïdal. Le calcul s'avère beaucoup plus complexe pour un dépôt d'or par évaporation donnant lieu à une croissance avec des diamètres de nanofil variables).
- La masse de nanofils crûs sur une surface de 2890 cm<sup>2</sup> est donc d'environ 86,7 mg.

- En supposant un rendement d'environ 60% pour l'isolation et le séchage des nano-objets, on obtient une masse finale sèche d'environ 52 mg par croissance CVD.



**Figure II.C.7** Aperçu en contre plongée du « panier à wafer CVD », module pour le réacteur EasyTube 3000 first Nano en vue de production de masses importantes de nanofils.

Dans une perspective applicative, la fin de cette seconde partie du chapitre V présente l'aspect technique du « panier quartz CVD » en **Figure II.C.8** par un dessin standardisé réalisé au laboratoire. La vue principale est prise par le dessus et la vue en coupe correspondante est réalisée au niveau du centre du panier pour mettre en évidence son architecture intérieure. Une grille faite de 17 baguettes de 2,5 mm de diamètre et de 85 mm de long est posée sur un pavé creux carré de 90 mm de côté. Cette architecture simple permet le maintien en place des substrats de silicium insérés dans les interstices. Elle est de plus facilement adaptable à des réacteurs industriels de plus grande taille. Les plus gros modèles de la marque Applied Materials sont adaptés aux dernières évolutions de la taille des wafers industriels de microélectronique jusqu' à 300 mm de diamètre. Avec de tels équipements, il est envisageable d'atteindre des capacités supérieures au gramme de nanofils crus à chaque croissance CVD.

La mise en place d'un module quartz permet donc l'augmentation substantielle des capacités de production de nanofils silicium à l'IRIG par rapport à leur niveau initialement conditionné par la surface du porte échantillon. La pertinence du silicium comme matériau plateforme pour applications flexibles est renforcée.



### III. Réalisation des électrodes nanocomposites

#### III.A. Méthode - « battery like »

##### III.A.1. Protocole de formulation d'électrodes

La méthode de réalisation d'électrode de micro-dispositifs, que nous appellerons « battery like » dans un souci de simplicité, se base sur des procédés de formulation et d'enduction de mélanges de matériaux sous la forme d'encres. La formulation d'électrode consiste à mélanger le matériau électrochimiquement actif à un matériau conducteur (souvent un dérivé de carbone) et un « liant », matériau apportant la cohésion mécanique à l'ensemble. Il s'agit ensuite de déterminer la combinaison d'additifs la plus appropriée, et les proportions qui garantiront le meilleur compromis entre un bon fonctionnement de l'électrode et une teneur en additifs minimale. S'en suit, l'enduction et de la mixture sur un matériau conducteur et flexible qui fera office de collecteur de courant (feuilles de cuivre ou d'aluminium le plus souvent.). De par leurs propriétés mécaniques, Les polymères conducteurs sont de très bons candidats pour matériau d'électrodes par enduction. Le protocole décrit ci-dessous pourra facilement être adapté pour la réalisation d'électrodes composites flexibles PPSS-Al@<sub>3</sub>Si NWs par exemple.

Le protocole de formulation et d'enduction d'électrodes composites nanofils de silicium / particules sub-micrométriques mis en place pour ce projet s'inspire des protocoles classiques utilisés en électrochimie pour la réalisation d'électrodes d'accumulateurs secondaires à base de silicium. L'objectif est de faciliter au maximum le transfert vers l'application en se basant sur des méthodes déjà utilisées dans l'industrie de l'assemblage de batteries donc de coller au plus près des activités d'*Elkem Silicon Materials*. Aussi le collecteur de courant choisi est le cuivre car majoritairement utilisé pour la réalisation d'électrodes d'accumulateurs secondaires. De même, l'additif conducteur est du noir de carbone, un dérivé ultra-conducteur du carbone issu de la décomposition thermique du gaz naturel ou de sa combustion incomplète comme sous-produit de l'industrie pétrolière. La qualité choisie est dite « super-P » avec des résistivités inférieures à l'Ohm mètre. Enfin le liant est classique, la carboxyméthylcellulose ou CMC dissoute dans l'eau distillée à une concentration de 3 % en masse. Pour des applications batteries, la CMC est souvent utilisée comme liant mécanique pour ses bonnes propriétés mécaniques, son faible coût et sa toxicité moindre comparée aux traditionnels polyfluorures de vinylidène (PVDF) et N-Méthyl-2-pyrrolidones (NMP).

Le but de cette étude est de démontrer l'intérêt de l'addition de nanofils de silicium à des particules de silicium industrielles développées chez *Elkem Silicon Materials*. La quantité d'additif conducteur sous forme de carbone est réduite au minimum des formulations industrielles, 10 %, bien que conservée pour suivre ces mêmes recettes. Le noir de carbone pourra être supprimé dans des travaux futurs sur le sujet qui dépassent néanmoins le cadre de cette thèse. Les concentrations des différents composants de la formulation sont les suivantes : 80 % de matériau actif (nanofils et particules de silicium), 10 % d'additif conducteur (noir de carbone super-P) et 10 % de liant mécanique (CMC, réduite à son minimum également). On parle alors plus simplement de formulation 80/10/10 Parmi les 80 % de matières actives, l'impact de la concentration massique en nanofils est étudiée pour cinq concentration différentes : 0, 1, 2, 5 et 10 % de nanofils.

Sous conseils des équipes d'*Elkem Silicon Materials*, les particules de silicium subissent un prétraitement avant d'être ajoutées au sein d'une formulation d'électrodes. Elles sont traitées thermiquement pendant 2 h à 300 °C sous atmosphère d'argon (montée en température lente à raison de 5°C par minute jusqu'à 300°C et descente en température sur une nuit). Le but est de supprimer les



groupements alcènes à la surface des particules oxydées, reliquats du stockage du matériau après croissance dans l'isopropanol.

*Protocole de réalisation d'électrode « Battery-like »*

- **Pesée** : Le matériau actif principale, les particules de silicium d'*Elkem*, ainsi que les nanofils de silicium sont pesés sous hotte aspirante, **Figure III.C.9 a)**. Les quantités des additifs conducteurs et mécaniques sont ajustées en fonction pour assurer les concentrations de 80/10/10 recherchées.
- **Broyage** : Les matériaux actifs sont ajoutés au noir de carbone EQ-Lib Super-p C65. Le mélange est dissout dans 1 mL de cyclohexane, le tout est broyé manuellement dans un mortier en albâtre durant 15 min minimum jusqu'à obtention d'une mixture homogène, **Figure III.C.9 b)**. Le broyage permet l'élimination des agrégats de matériaux, le bon mélange et la cohésion entre les matériaux de différentes natures, **Figure III.C.9 c)**.
- **Séchage** : La mixture est séchée durant une trentaine de minutes jusqu'à évaporation du cyclohexane. La poudre solide obtenue est un mélange des matériaux actifs avec l'additif conducteur.
- **Dispersion** : La quantité appropriée de CMC est ajoutée au mélange précédent. La dispersion homogène des matériaux dans l'additif mécanique est opérée par un disperseur antidéflagrant de modèle Dispermat LC55-EX de la marque VMA-Getzmann à hauteur de 1000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 10 min, **Figure III.C.9 d)**. On considère qu'une quantité de 400 mg de formulation est un minimum pour que l'étape d'enduction permette d'obtenir une surface homogène assez grande pour la découpe d'une trentaine d'électrodes.
- **Enduction** : Le matériau d'électrode est réalisé par enduction de l'encre obtenue après dispersion, **Figure III.C.9 e)**. La feuille de cuivre, TLB-SS 12 d'une épaisseur de 80 µm, est stabilisée par aspiration pneumatique pour être ensuite recouverte. La méthode dite de « doctor blade » est utilisée pour la couverture à l'aide d'un applicateur de film motorisé 4340, une lame distante d'une hauteur réglable de la feuille, l'épaisseur finale de l'électrode, vient éliminer l'excédent d'encre. La quantité de matériau déposé est donc calibrée. Les feuilles de cuivres couvertes par enduction sont disposées dans un four pour séchage à 100 °C pendant 24 h minimum.
- **Découpage** : Les électrodes à proprement parler sont découpées par poinçonnage selon la forme désirée, **Figure III.C.9 f)**. Les tests postérieurs en cellules dites « piles boutons » nécessitent par exemple des électrodes circulaires d'un diamètre de 14 mm et d'une épaisseur de 50 µm.
- **Cintrage** : Les électrodes préalablement découpées sont pressées à 1 tonne pendant 30 secondes à l'aide d'une presse pneumatique à huile, **Figure III.C.9 g)**.
- **Calibrage** : L'étape finale de la production des électrodes est le calibrage de leur masse et de leur épaisseur à l'aide d'une balance automatique Metler Toledo MX et d'un mesureur d'épaisseur Messmer Buchel respectivement, **Figure III.C.9 h)**. Les tests électrochimiques ultérieurs nécessiteront la connaissance de ces données.



Figure III.C.9 Réalisation d'une électrode composite particules/nanofils par formulation d'encre a), b), c) et d), enduction sur cuivre e), f), g),h).

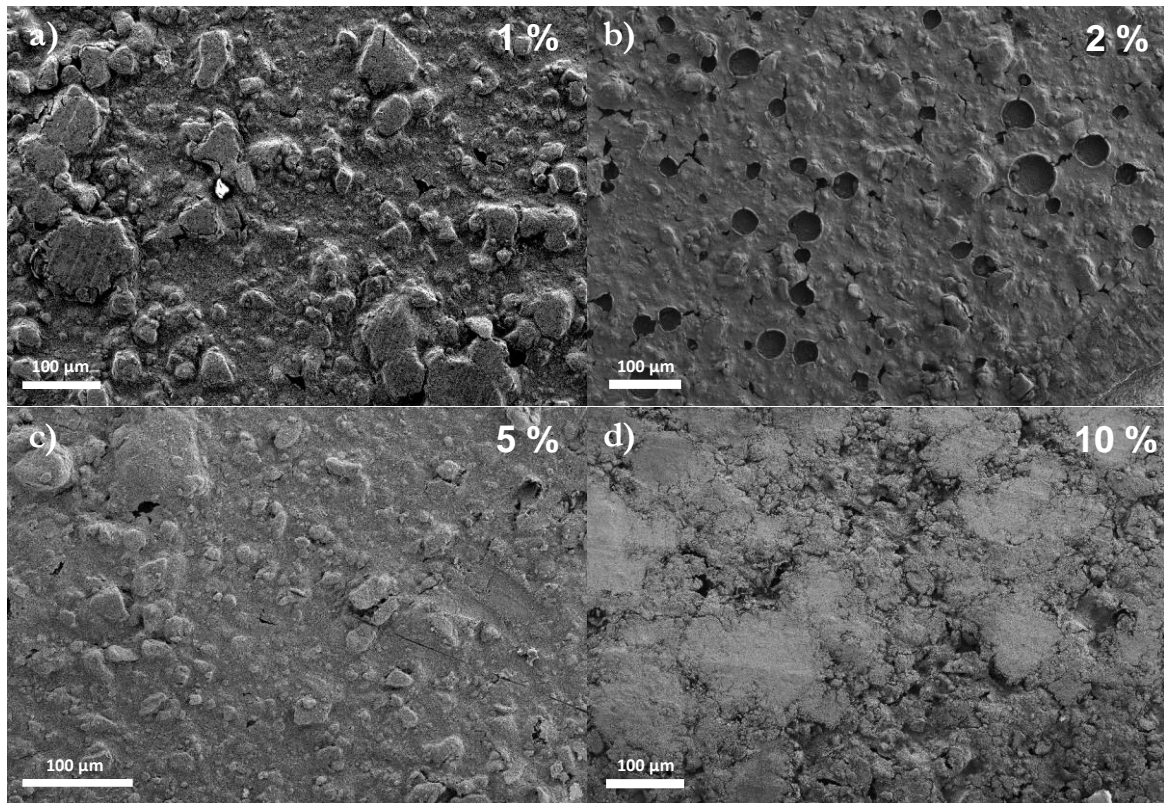
### III.A.2. Caractérisations morphologiques des électrodes

Le protocole ainsi que les illustrations précédentes ont été mis en place au sein du laboratoire du CEA LITEN (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux). Les contraintes temporelles importantes imposées par la mobilité chez *Elkem Silicon Materials* et les défauts techniques d'équipement d'enduction, critiques pour l'élaboration d'électrodes formulées, n'ont permis la réalisation de nombreux échantillons de chaque concentration en nanofils. Les résultats présentés dans cette partie finale de manuscrit pourront toutefois aisément servir de perspective pour de prochains travaux sur le sujet des micro-supercondensateurs flexibles à nanofils de silicium.

Des concentrations de 0, 1, 2, 5 et 10 % en masse de nanofils de silicium ajoutés aux particules fournies par *Elkem Silicon Materials* composent le matériau électrochimiquement actif constitutif des électrodes réalisées (électrodes 80/10/10 donc). Pour chacune d'elles, une étape de protection par ALD avec dépôt de 3 nm d'oxyde d'aluminium est réalisée après l'étape de calibrage directement sur le mélange nanofils/ particules sous forme oxydé. Le choix a été fait d'utiliser des nanofils de silicium natifs (donc non protégés par ALD) en combinaison avec les particules en sachant qu'il n'est pas possible de couvrir des matériaux sous forme de poudres, comme les particules d'*Elkem*, par la méthode de dépôt par couche atomique. Pour des applications différentes utilisant des électrolytes aqueux, il sera bien-sûr plus judicieux de couvrir les nanofils de silicium par de l'alumine et cela directement sur substrat de croissance avant isolation et séchage. Des tests électrochimiques ont également été menés sur des électrodes non protégées par ALD. Les résultats de stabilité au cyclage galvanostatique n'ont pas été probants et il a été fait le choix de ne pas les inclure dans ce manuscrit.

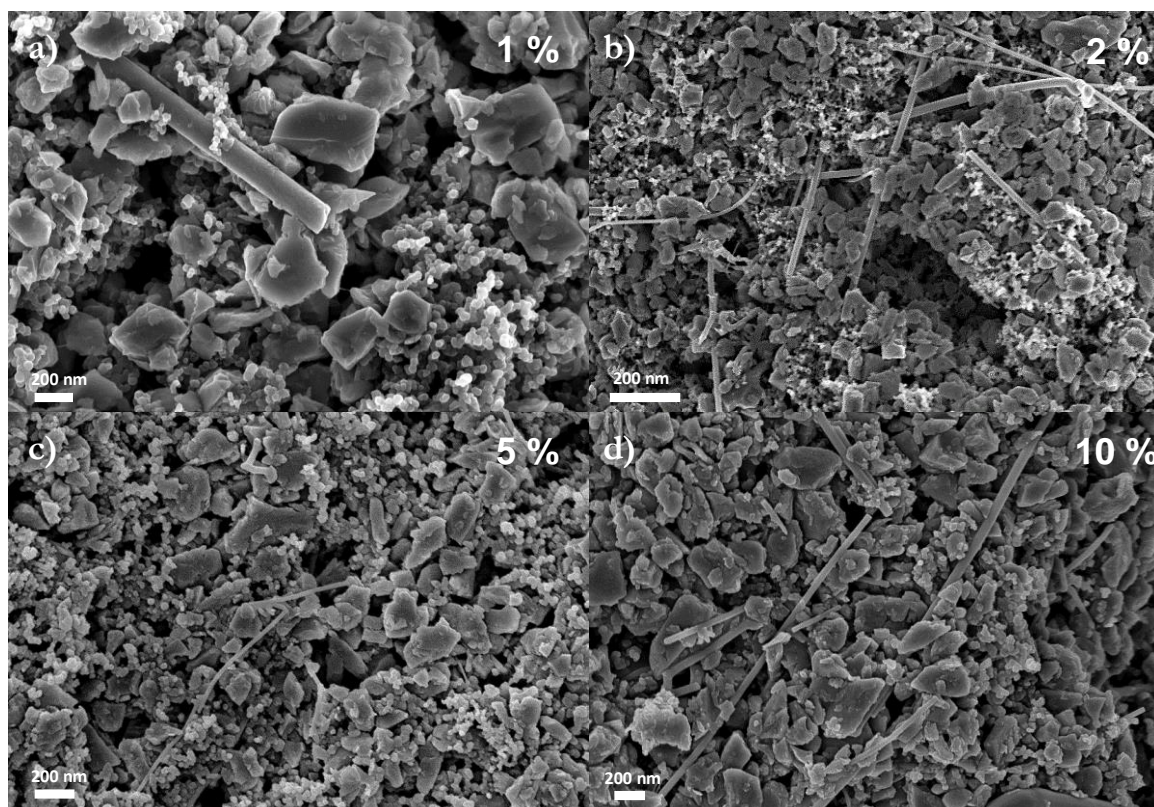
La morphologie des électrodes finalement réalisées dans le cadre de la collaboration avec *Elkem* sont observées au microscope à balayage grâce à l'équipement d'*Elkem Silicon Materials*. Les images ont été acquises pour une accélération de 7 kV des électrons. L'analyse des électrons secondaires émis par les échantillons est donnée en **Figure III.C.10**. L'aspect global des électrodes est donné pour chacune des concentrations en nanofils de silicium. L'homogénéité des enductions composées de 1 % et 5 % sont insuffisante avec notamment la présence d'agglomérat de matériaux actifs de taille micrométrique (autour de la dizaine de micromètre). L'électrode contenant 10 % de nanofils pourrait paraître homogène à première vue mais il n'en est rien. L'étape de cintrage sous une masse d'une tonne a en fait pressée les gros agglomérats pour former les surfaces d'aspect plat. En revanche, l'électrode composée de 2 % de nanofils est relativement homogène mais parsemée de craquelures signe d'une mauvaise manutention après enduction ou d'un séchage trop rapide de l'encre. Cet aperçu ne représente toutefois que la partie la plus endommagée de l'électrode.

La différence majeure entre ces différents échantillons est la quantité d'encre formulée initialement avant enduction. Pour la concentration de 2 % en nanofils, une masse de 500 mg de mixture a pu être obtenue compte tenu des masses de nanofils isolées disponibles à ce moment-là. À l'inverse, les autres mélanges n'ont pas dépassé les 300 mg d'encre. Il est plus ardu d'homogénéiser des quantités aussi faibles par des équipements traitant de gros volume comme le Dispermat LC55-EX et un mélange manuel doit être entrepris. La quantité de nanofils produit sous forme de poudre solide peut maintenant être importante. Il est donc préconisé de recourir à des masses d'encre de 500 mg minimum pour des travaux futurs utilisant des nanofils de silicium en enduction pour applications flexibles.



**Figure III.C.10** Morphologie des électrodes composites de particules sub-micrométriques d'*Elkem Silicon Materials* avec l'ajout de nanofils en concentrations massiques croissantes (de 1 à 10 %, respectivement **a**), **b**), **c**), et **d**)). Les images sont acquises grâce à un capteur d'électron secondaire d'un microscope à balayage électronique à une tension d'accélération de 7 kV.

L'aspect de chacune des électrodes aux dimensions nanométriques est donné en **Figure III.C.11** par microscopie à balayage de nouveau. Afin d'obtenir des images de qualité, un détecteur situé dans la colonne du microscope est cette fois utilisé (souvent appelé détecteur Inlens de l'anglais). L'aperçu des formes exposées en **Figure III.C.11** est cependant biaisé par le choix de ce capteur avec une déformation de la profondeur réelle (compression de celle-ci). La morphologie des électrodes étudiées est similaire avec un mélange effectif entre les particules de silicium d'Elkem (d'aspect multifacété) et les nanofils de silicium (clairement identifiables). Il est également facile de distinguer l'additif carboné pour la conduction et le liant CMC confondu sous la forme d'un « gel » composé de particules d'une dizaine de nanomètres de diamètre. L'enrobage du matériau électrochimiquement actif est d'ailleurs convenable. Enfin, il est difficile d'établir une corrélation entre la concentration massique en nanofils de silicium des électrodes et le nombre de nanofils identifiable sur les images. Un comptage précis nécessiterait en effet le traitement de beaucoup plus d'images.



**Figure III.C.11** Morphologie des électrodes composites de particules sub-micrométriques avec l'ajout de nanofils en concentrations massiques croissantes (de 1 à 10 %, respectivement **a)**, **b)**, **c)**, et **d)**). Mise en évidence des échelles nanométriques par un capteur InLens d'un microscope à balayage électronique à une tension d'accélération de 7 kV.

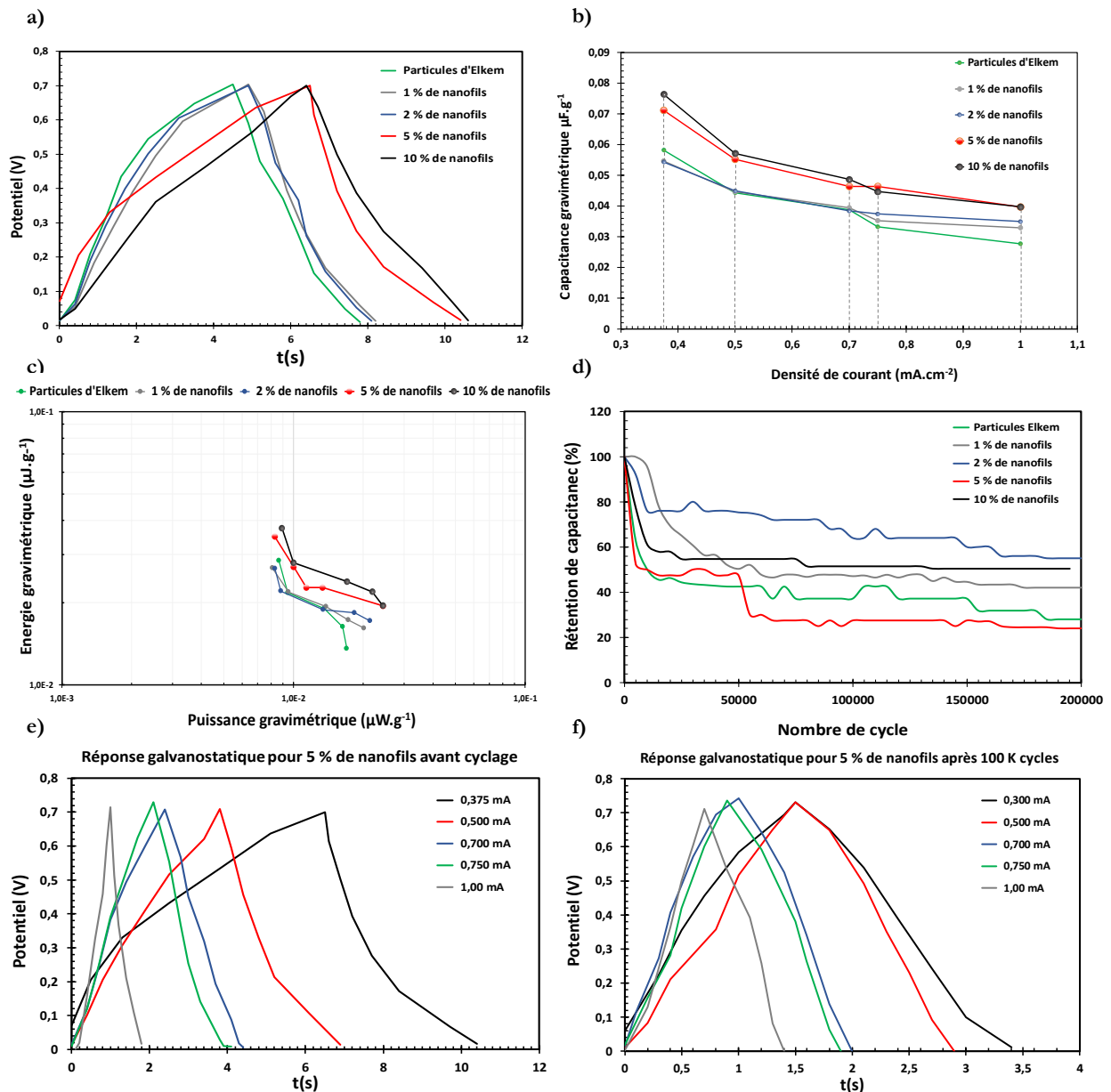
L'analyse morphologique des électrodes contenant différentes concentrations de nanofils met en évidence des problèmes d'homogénéisation de l'encre d'enduction initiale mais également d'adhérence avec le collecteur de courant en cuivre. Des modifications pourront donc être apportées au protocole, à savoir :

- Augmentation des volumes d'encre utilisés pour faciliter l'étape de mélange et réaliser des enductions homogènes sur de grandes surfaces de cuivre.
- Extension de l'étape de broyage des agrégats par mortier et pilon.
- L'ajout possible de quelques gouttes d'eau dans l'encre finale pour contrôler sa viscosité et empêcher les craquelures des électrodes après séchage.
- L'utilisation de feuilles d'aluminium pour collecteur de courant afin d'augmenter sa conductivité, améliorer la stabilité mécanique entre collecteur et matériau actif et se rapprocher des procédés de l'industrie des supercondensateurs.

### III.A.3. Résultats électrochimiques préliminaires

Les électrodes réalisées lors de la collaboration avec l'entreprise *Elkem Silicon Materials* manquent d'homogénéité au niveau du matériau actif et de stabilité mécanique de l'enduction après séchage. Un savoir-faire supplémentaire doit être acquis sur ce mélange de matériaux spécifique afin de corriger ses défauts techniques. Néanmoins, le calendrier très contraint par la mobilité en Norvège et la fin de la thèse n'a pas laissé la place à la réalisation d'autres échantillons. Des tests électrochimiques

sont donc mis en place sur les échantillons existants. Les expérimentations sont réalisées au sein des infrastructures du site de Kristiansand, Norvège, d'*Elkem Silicon Materials*. Un galvanostat BTS4000 5V de la marque chinoise Neware est mis à disposition. Cet équipement est spécialisé dans l'analyse de performance d'accumulateurs secondaires et donc peu adapté pour la caractérisation de dispositif supercondensateur. Seul des analyses en micro-dispositifs supercondensateurs complets ont pu être mis en place à l'aide de cellules dites « piles boutons ». L'analyse par voltampérométrie cyclique à balayage n'était donc pas possible par exemple. Des analyses de stabilité à la charge/décharge galvanostatique et de performances ampérométriques ont tout de même pu être faites. La **Figure III.C.12** détaille les résultats obtenus.



**Figure III.C.12** Caractérisations électrochimiques en dispositif complet de micro-supercondensateur à électrodes de nanofils de silicium ajoutés aux particules d'*Elkem Silicon Materials* selon différentes concentrations. Mesures réalisées dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M sur une plage de potentiel de 0,7 V. **a)** Comparaison de la réponse galvanostatique à 0,1 mA.cm<sup>-2</sup> pour les différentes concentrations. **b)** Dérivation des valeurs de capacité gravimétrique. **c)** Diagramme de Ragone correspondant. **d)** Stabilité au cyclage galvanostatique des électrodes. **e)** et **f)** Comparaison de la réponse galvanostatique avant et après 100 K cycles pour une concentration de 5% de nanofils.

Les mesures obtenues à une densité ampérométrique de  $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour des dispositifs de compositions différentes sont exposées en **Figure III.C.12 a)**. Les signaux ampérométriques acquis pour chaque MSC sont de piètres qualités pour des dispositifs censés stocker de l'énergie de façon capacitive : bien que relativement triangulaires, leurs formes sont éloignées d'un triangle isocèle synonyme de supercondensateur idéal. Le caractère capacitif des électrodes semble donc être limité. Il est à noter que l'électrode contenant la plus grande quantité de nanofils démontre logiquement le comportement le plus proche de l'idéalité.

Les faibles performances capacitives des micro-supercondensateurs sont confirmées avec le calcul de leur capacité gravimétrique selon la densité de courant en **Figure III.C.12 b)**. Le choix a été fait de raisonner en unité gravimétrique dans cette analyse dans le but de comparer les performances de micro-dispositifs à architecture d'électrode quasi-identique et matériaux analogues. Les capacités gravimétriques mesurées sont très faibles et plafonnent d'ailleurs à  $0,01 \text{ }\mu\text{F.g}^{-1}$  environ (correspondant à  $0,005 \text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$  ici). Ce n'est pas étonnant compte tenu des mauvaises performances pour applications supercapacitives des particules d'*Elkem Silicon Materials*. Les meilleures capacités sont démontrées pour les dispositifs à électrodes les plus concentrées en nanofils. De plus l'amélioration des performances semble moins importante avec l'augmentation à des concentrations importantes en nanofils. Ce pourrait être le signe d'une « saturation » en nanofils de la part des particules dont la percolation électronique serait déjà assurée pour de plus faibles concentrations (comme 5 % par exemple). L'augmentation de performance deviendrait alors linéaire avec la concentration de nanofils. Ces hypothèses nécessitent néanmoins l'étude d'échantillons supplémentaires à travers des travaux plus poussés. La **Figure III.C.12 c)** donne le diagramme de Ragone correspondant aux mesures galvanostatiques précédentes. Les conclusions sont identiques : les performances électrochimiques sont faibles et l'ajout de plus de 5% de nanofils ne les augmente que peu.

Enfin, les **Figure III.C.12 d), e) et f)** renseignent sur la stabilité au cyclage galvanostatique. La capacité des différents micro-dispositifs testés s'écroule dès les premiers cycles pour finalement se maintenir à un faible pourcentage de la capacité initiale. La stabilité des différentes formulations d'électrodes est donc faible en électrolyte aqueux. En témoigne les réponses galvanostatiques obtenues avant et après cyclage pour un dispositif à électrodes composées de 5 % de nanofils avec une forte diminution des signaux à tous les régimes de courant.

### III.B. Retour d'expérience personnelle et pérennité du projet

De nombreuses difficultés ont émaillé la mise en place de la collaboration : prise de contact en deuxième partie de doctorat, questions de propriétés intellectuelles, complexités administratives, enjeux parfois opposés, champs lexicaux différents... La patience, les multiples réunions et un travail acharné ont finalement permis d'inclure une mobilité dans un grand groupe étranger dans le calendrier restreint d'un doctorat fixé à trois années par l'administration française. Au sein même du programme InnoEnergy, pourtant censé promouvoir la liaison entre secteur public et privé, la très grande majorité des mobilités des étudiants européens se font en laboratoire universitaire voir dans de petites start-ups (alors même que la durée des contrats doctoraux est en moyenne de 4 ans en Europe). Une mobilité dans un grand groupe de production est donc un accomplissement non négligeable pour tous les acteurs de la collaboration. Même si les résultats électrochimiques ultimes n'ont pas été au rendez-vous, un début de partenariat semble se dessiner entre *Elkem* et l'IRIG avec de potentielles retombées à la clé. Des pistes comme la réalisation de micro-dispositifs tout solide à électrolyte de polysiloxane ou de composites avec des particules nanométriques et dopées sont des idées qui peuvent par exemple être explorées. La pérennité du sujet du silicium pour micro-dispositifs au sein de l'IRIG est d'ailleurs assurée par un financement de type ASTRID, de la part de la DGA et de l'ANR, orientée sur le stockage

flexible et l'étude d'électrolyte polysiloxane (financement ECOPE). Les protocoles mis en place dans ce chapitre pourront d'ailleurs servir à la réalisation d'électrodes flexibles à base du composite avec PEDOT-PSS étudié en détail en chapitre IV. La logique de la démonstration d'adaptabilité du sujet semble donc porter ses fruits.

De par leurs propriétés mécaniques, Les polymères conducteurs sont de très bons candidats pour matériau d'électrodes flexibles par enduction Les protocoles mis en place dans ce chapitre pourront facilement être adaptés pour la réalisation

D'un point de vue plus personnel, la mise en place du partenariat avec *Elkem* puis la mobilité dans les infrastructures d'*Elkem Silicon Materials* auront été l'occasion de me confronter à des cultures de travail bien différentes d'un laboratoire public français classique. Le groupe *Elkem Silicon Materials* est spécialisé dans la production de grande quantité de matériau puisque qu'une commande classique se négocie en kilogrammes. À l'opposé, les unités typiques utilisées en croissance de matériau sont de l'ordre du milligramme. Le vocabulaire, les enjeux, les délais et les motivations sont donc bien différentes. De même, la recherche scientifique mise en place sur le site de Kristiansand s'oriente beaucoup plus sur l'optimisation des procédés et des performances plus que sur la compréhension des phénomènes scientifiques à leur origine. Les équipements de mesures disponibles suivent ce principe et des lacunes se font sentir. En électrochimie par exemple où la mise en place d'un laboratoire de tests de dispositifs complets est toute récente et n'inclut pas de matériels d'étude directe du matériau en lui-même. La collaboration avec un institut de recherche plus fondamentale est donc logique pour les deux parties. La culture norvégienne au travail est également divergente de son homologue française. Des valeurs comme l'honnêteté, la confiance, le respect et la transparence sont exacerbées. À l'inverse, les démonstrations d'émotions, d'autorités ou de supériorités sont proscrites. En définitive, la mobilité chez *Elkem Silicon Materials* m'a permis de confronter les avancées obtenues en laboratoire aux enjeux et fonctionnement différent d'un grand groupe de production internationale. L'expérience a été bénéfique et formatrice pour mon travail de thèse dans son ensemble.



———— CONCLUSION CHAPITRE V ————

À l'aide du soutien du programme InnoEnergy, le dernier chapitre de cette thèse confronte les avancées de la technologie du silicium pour micro-supercondensateurs aux enjeux industriels. Une collaboration enrichissante a été mise en place avec le groupe norvégien *Elkem Silicon Materials* dans l'intention de réaliser des électrodes composites pour micro-dispositifs fonctionnant en électrolyte aqueux. Un protocole a été mis en place pour la production, l'isolation et le séchage des quantités de nanofils nécessaires à ce projet. Une masse d'environ trois milligrammes de nanofils de bonne qualité peut ainsi être produite par croissance sans modification du réacteur CVD utilisé à l'IRIG. Dans l'optique d'une ouverture de la technologie aux micro-dispositifs de stockage flexible, la capacité de production peut être largement augmentée par l'ajout d'un module sous la forme d'un panier en quartz réalisé sur-mesure. Il est ainsi possible de produire puis d'isoler une cinquantaine de milligrammes de nanofils de haute qualité par croissance CVD avec un rendement effectif de 60 %. Un protocole pour la combinaison du matériau silicium fourni par *Elkem Silicon Materials* et des nanofils sous forme de poudre a été mis en place avec la formulation d'une encre et son enduction automatisée. Il sera facilement adaptable à d'éventuelles études ultérieures pour micro-supercondensateurs flexibles notamment avec des polymères conducteurs flexibles comme le PEDOT-PSS. Des électrodes contenant 1, 2, 5 et 10 % de nanofils de silicium à l'intérieur du matériau actif ont été réalisées et étudiées par microscopie à balayage. Les analyses galvanostatiques préliminaires n'ont cependant pas données de résultats concluants et des mesures additionnelles sont requises. La collaboration avec le groupe *Elkem* a toutefois permis la mise en place d'une réflexion sur les procédés utilisés au sein de l'IRIG et amenée à une diversification du savoir-faire pour se préparer aux nouveaux enjeux du stockage flexible.

---

## IV. Références

- [1] D. Gaboriau, “Nanostructures de silicium par croissance chimique catalysée : une plate-forme pour des applications micro-supercondensateurs,” Université Grenoble Alpes, 2016.
- [2] A. San, A. Biçer and G. Hekimoğlu, “Effects of carbon nanotubes additive on thermal conductivity and thermal energy storage properties of a novel composite phase change material,” *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 21, pp. 2967–2980, Oct. 2018.
- [3] A. G. D. Yan, *Mineral Processing Design and Operations*, 2nd ed. Elsevier Ltd., 2016.
- [4] S. P. Bruno Ceccaroli, Eivind Ovrelid, *Solar Silicon Processes: Technologies, Challenges, and Opportunities*. CRC Press, 2016.
- [5] S. Li, W. Gao, Z. Li, H. Cheng, J. Lin and Q. Cheng, “N-type compensated silicon: Resistivity, crystal growth, carrier lifetime, and relevant application for HIT solar cells,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, no. 19, 2017.
- [6] V. La Ferrara, P. M. Aneesh, P. Veneri, L. V. Mercaldo, I. Usatii, T. Polichetti, A. Ricciardi, G. Quero and A. Cusano, “Focused ion beam strategy for nanostructure milling in doped silicon oxide layer for light trapping applications,” *Vacuum*, vol. 99, pp. 135–142, Jan. 2014.
- [7] A. Solanki, “Propriétés électriques et optiques des nanofils uniques de silicium,” 2012.
- [8] F. Oehler, “Etude et compréhension des mécanismes de croissance catalysés des nanofils de silicium obtenus par Dépôt Chimique en phase Vapeur,” 2010.
- [9] P. Gentile, A. Solanki, N. Pauc, F. Oehler, B. Salem, G. Rosaz, T. Baron, M. Den Hertog and V. Calvo, “Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires,” *Nanotechnology*, 2012.
- [10] D. Gaboriau, M. Boniface, A. Valero, D. Aldakov, T. Brousse, P. Gentile and S. Sadki, “Atomic Layer Deposition Alumina-Passivated Silicon Nanowires: Probing the Transition from Electrochemical Double-Layer Capacitor to Electrolytic Capacitor,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, 2017.
- [11] V. Lombardo, L. D’Urso, G. Mannino, S. Scalese, D. Spucches, A. La Magna, A. Terrasi and R. A. Puglisi, “Transparent conductive polymer obtained by in-solution doping of PEDOT:PSS,” *Polymer (Guildf)*, vol. 155, pp. 199–207, Oct. 2018.
- [12] S. K. . Jönsson, J. Birgeron, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. . Denier van der Gon, W. . Salaneck and M. Fahlman, “The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films,” *Synth. Met.*, vol. 139, no. 1, pp. 1–10, Aug. 2003.
- [13] M. Horikawa, T. Fujiki, T. Shiroasaki, N. Ryu, H. Sakurai, S. Nagaoka and H. Ihara, “The development of a highly conductive PEDOT system by doping with partially crystalline sulfated cellulose and its electric conductivity,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 34, pp. 8881–8887, 2015.
- [14] T. R. Chou, S. H. Chen, Y. Te Chiang, T. T. Chang, C. W. Lin and C. Y. Chao, “Highly conductive PEDOT:PSS film by doping p-toluenesulfonic acid and post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free polymer dispersed liquid crystal device,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 48, pp. 223–229, Sep. 2017.

# Conclusion Générale

Dans cette thèse, nous avons développé des voies innovantes dans le domaine des micro-supercondensateurs. Le potentiel des nanostructures de silicium comme électrodes de micro-dispositifs a été renforcé par des études tant fondamentales qu'orientées vers la recherche et développement. Pour ce faire, les travaux menés durant cette thèse ont tenté de répondre à quatre questions essentielles :

- La protection électrochimique offerte par un diélectrique d'épaisseur nanométrique est-elle utilisable pour stabiliser les nanostructures de silicium en milieu aqueux ?
- Quelles sont les améliorations à apporter à la technologie du silicium pour micro-supercondensateur pour que sa conception sous la forme d'une boîte à outils soit valable ?
- Peut-on améliorer les performances électrochimiques des électrodes de silicium nanostructuré, par leur combinaison avec des matériaux pseudo-capacitifs sans que la stabilité de l'unité micro-supercondensatrice soit sacrifiée ?
- Quels sont les leviers à notre disposition pour garantir l'ouverture et la pérennité de la technologie du silicium pour micro-supercondensateurs face aux nouveaux enjeux du stockage de l'énergie flexible ?

**La première partie** de ce travail a consisté en une contextualisation du projet. Les principes généraux et les caractéristiques des supercondensateurs ont été rappelés. Une différenciation claire entre les systèmes de stockage électrochimique a été mise en place et a conduit à la réalisation d'une fiche technique résumant les caractéristiques de chacun. Les grandeurs spécifiques caractérisant les micro-supercondensateurs, ainsi que les différents procédés de microfabrication à leur origine, ont été inventoriés. Les principaux résultats concernant l'utilisation du silicium nanostructuré pour micro-dispositifs ont été mis à jour à travers un inventaire exhaustif de la littérature puis confrontés à l'état de l'art du domaine. En deuxième partie de chapitre, un état des lieux des acquis démontrés jusque-là pour le silicium nanostructuré par synthèse montante a été mené. La conception de la technologie sous la forme d'une boîte à outils capable de s'adapter à l'application a été défendue. Une confrontation avec les enjeux industriels a ensuite été entreprise et enrichie d'une discussion critique des forces et faiblesses d'une technologie uniquement mature à l'échelle du laboratoire. Les développements du sujet présentés dans les chapitres consécutifs se sont alors appuyés sur les conclusions de ces réflexions.

**Le second chapitre** de ces travaux de thèse s'est attaché à la compréhension théorique du comportement électronique de l'interface entre une couche d'oxyde d'aluminium diélectrique d'épaisseur nanométrique déposée par ALD et un nanofil de silicium dopé type-n. Pour cela, des nanofils de silicium recouverts de différentes épaisseurs d'oxyde d'aluminium ont été isolés individuellement et mis en contact électriques par des techniques de microfabrication afin d'être sondés par mesures électriques. L'étude électrique systématique a permis de démontrer que contrairement aux a priori entourant les matériaux diélectriques en électrochimie une conduction électrique est possible à travers une barrière nanométrique selon son épaisseur et sans destruction de celle-ci. Une conduction électrique par effet tunnel a d'ailleurs été démontrée à travers une épaisseur de 3 nm d'alumine sur un nanofil de silicium dopé n alors qu'une couche de 5 nm s'avère isolante sauf à des polarisations supérieures à 10 V. Une réflexion sur les différents modèles de conduction par effet tunnel a été menée afin de sélectionner le plus probable. Des mesures électriques avec variations de températures ont été entreprises afin de quantifier l'impact de la température sur la conduction par effet tunnel. Il a été mis ensuite en évidence que la conduction à travers une barrière de 3 nm de diélectrique alumine sur un

nanofil de silicium s'effectue selon le mode Tunnel direct. À l'inverse, pour une épaisseur de 5 nm et à des polarisations importantes, une conduction peut s'établir suivant le mécanisme de Fowler-Nordheim.

**Le troisième chapitre** exploite les capacités de protection chimique et de conduction électrique démontrées par l'oxyde d'aluminium pour adapter les nanostructures de silicium au fonctionnement capacitif en électrolyte aqueux. Une électrode à base de nanoarbres de silicium optimisés couverts de 3 nm d'oxyde d'alumine a démontré des propriétés électrochimiques remarquables en électrolytes aqueux : un comportement capacitif quasi-idéal, une fenêtre électrochimique de 0,7 V, une résistance au transfert de charges de seulement  $18 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  et une capacité maximale de  $2,77 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , plus haute capacité spécifique démontrée par une électrode de silicium pur jusque-là. La modélisation du comportement fréquentiel de son impédance à l'aide du modèle électrique de Fletcher et al. nous a permis de confirmer sa capacité à stocker de l'énergie électrique par une double couche électrochimique. Contrairement aux a priori sur les matériaux diélectriques en électrochimie, la couche nanométrique a été montrée comme non résistive et essentielle pour le fonctionnement en milieu aqueux. En dispositif complet, les performances électrochimiques ne sont pas en reste avec une stabilité totale sur plus de deux millions de charges/décharges sous  $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  avec moins de 0,5 % de perte de capacité, une capacité spécifique de  $290 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  et des densités d'énergies de 0,07 à  $0,15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour des densités de puissance de 0,05 à  $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . La faiblesse intrinsèque du silicium à l'oxydation en milieu aqueux a donc été résolue par l'ajout d'un diélectrique nanométrique par ALD. Par l'étude électrochimique poussée de la protection par un diélectrique nanométrique, les électrolytes aqueux ont enfin été démontrés fonctionnels pour les micro-supercondensateurs à nanostructures de silicium.

**Le quatrième chapitre** a été l'objet d'une description de la démarche de combinaison des nanofils de silicium comme additif à des matériaux pseudo-capacitifs électrochimiquement performants mais fragiles à la charge/décharge. Plusieurs méthodes de combinaison ont été testées, pour finir par la mise en place d'un procédé de drop-cast capable de déposer facilement et de manière reproductible de grandes quantités de PEDOT-PSS sur les nanostructures. L'industrialisation de cette méthode ne demande d'ailleurs que des modifications mineures au procédé initial. Il a été démontré qu'une électrode composite de PEDOT-PSS commerciale renforcée par des nanofils de silicium couverts de 3 nm d'alumine démontre un comportement pseudo-capacitif typique sur une fenêtre de stabilité de 1,2 V conjugué à une capacité maximum de  $14,1 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . La modélisation du comportement en impédance de l'électrode étudiée a été l'objet d'une réflexion sur la viabilité des instruments de calculs utilisés de façon classique en électrochimie. Le matériau composite a été utilisé pour la réalisation de micro-dispositifs complets démontrant des performances électrochimiques impressionnantes : une fenêtre électrochimique large de 1,2 V en électrolyte aqueux, une capacité spécifique de  $3,8 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$  et des densités d'énergie de 8,9 à  $14,5 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  (multipliées par un facteur 100 par rapport à des MSCs faits de nanoarbres protégés par exemple). Enfin, l'ajout du renfort mécanique fait de nanofils de silicium a permis d'augmenter considérablement la stabilité électrochimique du polymère conducteur électronique intrinsèque avec une rétention de 95 % de la capacité initiale pour un micro-supercondensateurs complets après pas moins de 500 000 cycles de charges/décharges galvanostatiques à  $0,5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette performance établit un record dans la littérature des polymères conducteurs pour le stockage de l'énergie.

Dans ce travail de thèse, nous avons enfin eu l'opportunité de confronter nos avancées à l'échelle industrielle avec **le cinquième chapitre**. Une réflexion sur les capacités de production de nanofils en phase sèche a été menée à travers un partenariat avec le groupe de production de silicium

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

industriel, *Elkem Silicon Materials*. Un nouveau protocole de croissance, d'isolation et de séchage a été mis en place pour assurer la production des quantités de nanofils nécessaire à ce projet. Une masse d'environ trois milligrammes de nanofils de bonne qualité a ainsi pu être produite pour une croissance CVD sans modification du réacteur utilisé à l'IRIG. Dans l'optique d'une ouverture de la technologie aux micro-dispositifs de stockage flexibles, la capacité de production peut être largement augmentée jusqu'à une cinquantaine de milligrammes par l'ajout d'un module sous la forme d'un panier en quartz réalisé sur-mesure. Un protocole pour la combinaison du matériau silicium fourni par Elkem Silicon Materials et des nanofils sous forme de poudre a été mis en place avec la formulation d'une encre et son enduction automatisée. Des électrodes contenant 1, 2, 5 et 10 % de nanofils de silicium à l'intérieur du matériau actif ont été réalisées. Les analyses galvanostatiques préliminaires n'ont cependant pas donné de résultats concluants et des mesures additionnelles sont requises. La collaboration avec le groupe Elkem a toutefois amené à une diversification du savoir-faire au sein de l'IRIG pour se préparer aux nouveaux enjeux du stockage flexibles.

Les innovations démontrées pour le sujet des micro-supercondensateurs à base de nanostructures de silicium durant ce travail de thèse sont résumées sous la forme d'une illustration finale en **Figure I.A.I**. Les avancées obtenues aux chapitres II, III, IV et V sont synthétisés en **Figure I.A.I a), b), c) et d)** respectivement.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

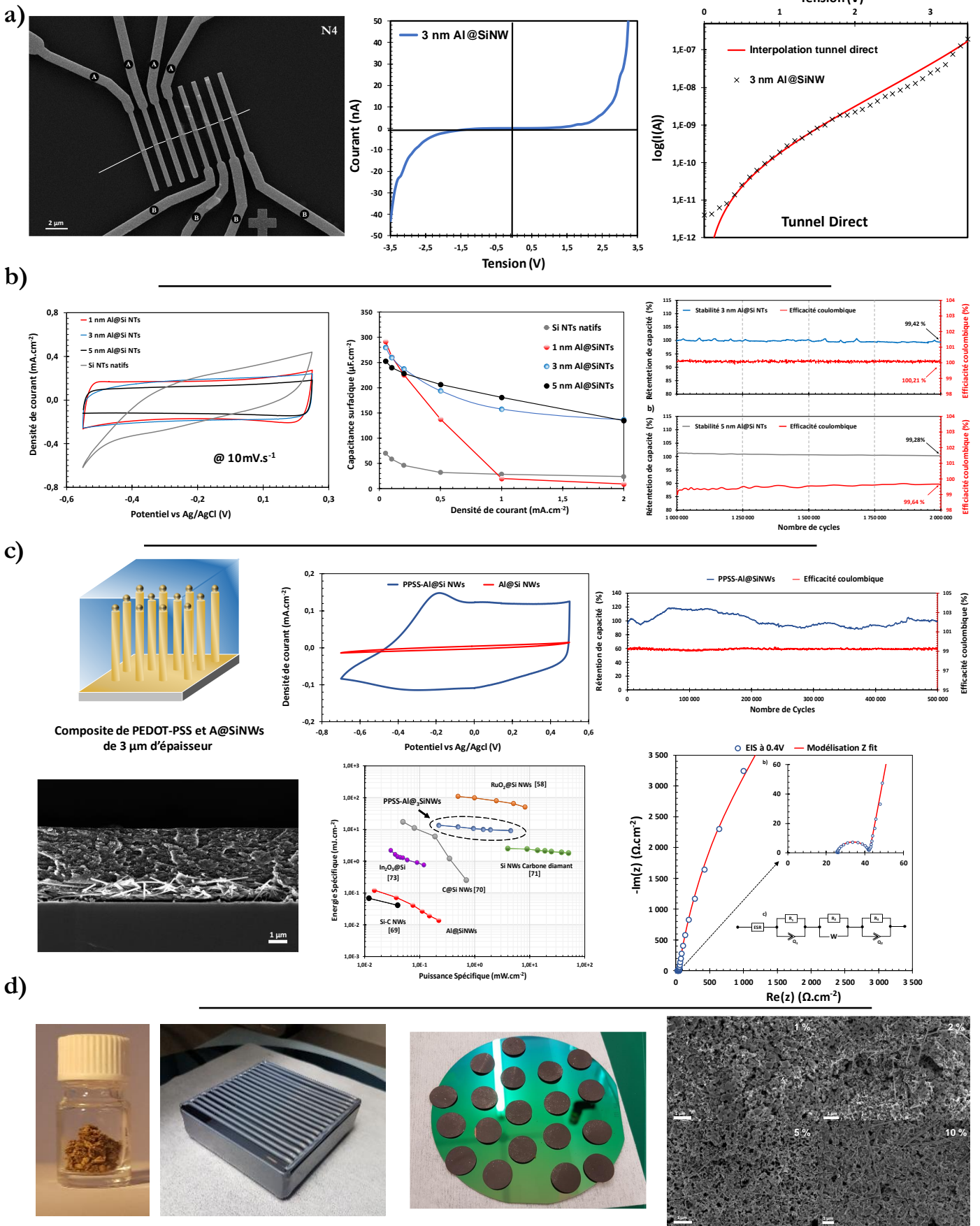


Figure I.A.I Illustration des innovations obtenues lors de ce travail de thèse sur le sujet des micro-supercondensateurs silicium.

## Perspectives

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse permettent d'assurer la pérennité de la thématique des nanostructures de silicium au sein de l'IRIG. De nouvelles orientations se dessinent après ces trois années de travaux. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en développant plusieurs points, à savoir :

- L'étude de nouveaux oxydes métalliques diélectriques comme le dioxyde d'hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) dont les propriétés diélectriques sont supérieures à celle de l'alumine (permittivité diélectrique relative de 25 pour de l' $\text{HfO}_2$  par ALD contre 9 pour de l'alumine). La stabilité chimique d'un tel matériau est d'ailleurs proche de celle de l'alumine. L'augmentation de la constante diélectrique et la modification des bandes énergétiques de la barrière diélectrique pourrait avoir un impact non-négligeable sur les performances électrochimiques des nanostructures de silicium en milieu aqueux.
- La réalisation de micro-supercondensateurs flexibles et autosupportés à partir des nanostructures de silicium en phase sèche. La production de silicium nanostructuré en quantité est maintenant possible et des procédés d'enduction ont été mis en place, une étude systématique est donc très prometteuse. Le projet ASTRID ECOPE financé depuis fin 2019 par la DGA s'inscrit dans cette thématique et s'appuie sur le soutien du LITEN capable de fournir des infrastructures avancées pour la réalisation d'électrode par enduction.
- La compréhension complète de la liaison entre le polymère conducteur PEDOT-PSS et la protection d'oxyde d'aluminium des nanostructures de silicium. Des méthodes expérimentales comme la microscopie par force atomique combinée à la spectroscopie Raman pourraient être appropriées afin de caractériser le type de liaison entre les deux matériaux. Les polymères conducteurs intrinsèques sont de plus des candidats idéaux pour la réalisation d'électrodes flexibles par enduction, fonctionnelles en électrolyte aqueux et capables de performances de stockage élevées.
- Le renforcement de la collaboration avec le groupe *Elkem* et la combinaison de leur savoir-faire en matière de synthèse des poly(siloxane)s pour réaliser des électrolytes tout solides et flexibles de hautes performances.

Toutes ces pistes pourraient à terme permettre de concevoir un ensemble de micro-unités de stockage intégrables sur textiles pour des applications sur fantassin déployé sur un théâtre d'opération par exemple.

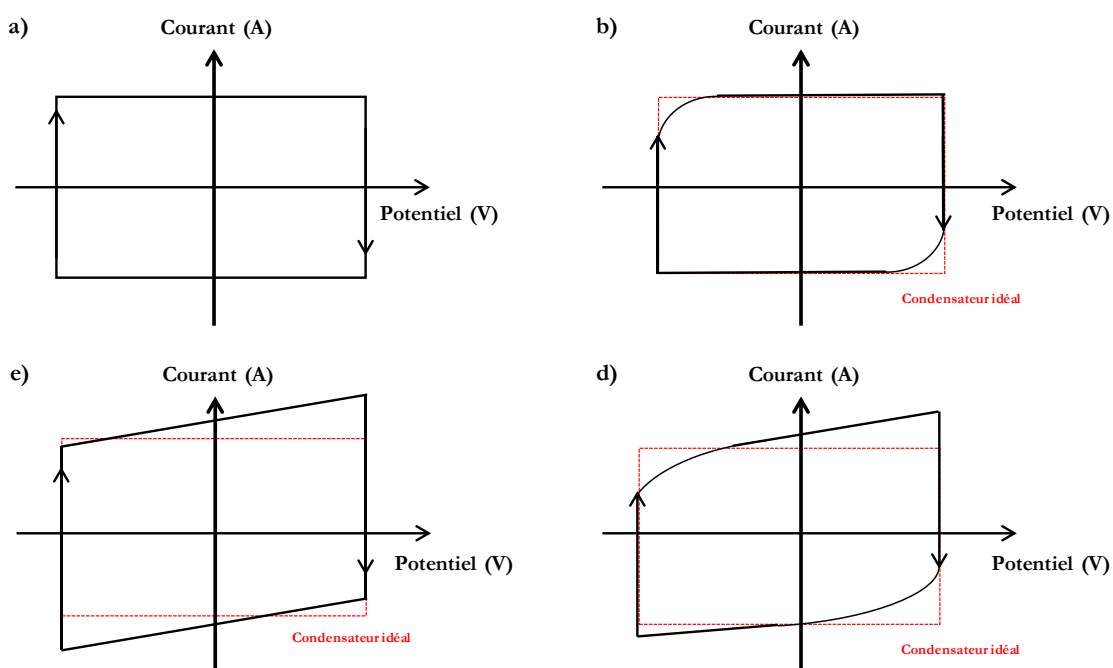
# Annexes

## I Méthodes de caractérisation électrochimique

### IV.A. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique souvent abrégée par « CV ») est une technique de mesure électrochimique des plus utilisées. La mesure est dite potention-dynamique, c-à-d que l'utilisateur impose une variation linéaire cyclique du potentiel au système électrochimique entre deux extrema de potentiel, que l'on notera  $U_{\max}$  et  $U_{\min}$ , à une certaine vitesse de balayage  $v$  en  $V.s^{-1}$  tout en mesurant le courant généré dans le système. L'observation des résultats s'effectue le plus souvent grâce au tracé du courant généré en fonction de la polarisation imposée. Cette technique permet en premier lieu de déterminer la fenêtre de potentiel électrochimique du système c-à-d l'intervalle de potentiels pour lequel son comportement électrochimique est stable. En dehors de celui-ci, l'apparition d'un courant en bordure de cette fenêtre indique qu'une réaction électrochimique intervient entre l'électrode et l'électrolyte, signe dans la plupart des cas de la dégradation de ce dernier.

La technique renseigne sur les mécanismes électrochimiques à la surface d'un matériau d'électrode par balayage plus ou moins lent en potentiel. De plus, des informations sur le comportement capacitif des électrodes et la présence ou non de réactions d'oxydo-réductions peuvent être extraites des signaux de voltampérométrie cyclique mesurés. Le voltampérogramme idéal d'un supercondensateur est caractérisé par un signal rectangulaire en l'absence de toute résistance, cf. la **Figure I.A.I a)**. En réalité et comme explicité dans le premier chapitre de cette thèse, l'existence de résistances en série ou en parallèle à la capacité même du supercondensateur (résistances de contacts, résistances aux interfaces, de l'électrolyte, du matériau d'électrode...) impose une déviation au signal rectangulaire théorique. La **Figure I.A.I d)**, donne l'allure classique de la voltampérométrie cyclique d'un supercondensateur réel.



**Figure I.A.1** Voltampérogramme **a)** d'un supercondensateur idéal, **b)** d'un supercondensateur en série avec son ESR, **c)** d'un supercondensateur en parallèle avec sa résistance de fuite et d'un supercondensateur réel **d)**.



A partir du signal de voltampérométrie cyclique, la capacité du condensateur s'obtient par intégration du courant généré dans le système, tel que :

$$C = \frac{\int I(t).dt}{U_{max} - U_{min}} \quad (\text{I-1})$$

Dans le cas où le condensateur suit un comportement capacitif idéal, le courant reste constant lors du balayage en charge et en décharge, on peut ainsi calculer la capacité suivant l'équation :

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{2v} \quad (\text{I-2})$$

#### IV.B. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (abrégée SIE ou EIS de l'anglais « Electrochemical Impedance spectroscopy ») est une technique de caractérisation électrochimique en régime stationnaire qui permet d'obtenir des informations qualitatives sur un système électrochimique polarisé par la mesure de son impédance en fonction de la fréquence du signal appliqué. Si les cyclages classiques effectués à potentiel constant, courant constant, rampe de potentiel constante, etc., permettent de déterminer la plupart des paramètres électrochimiques d'une cellule, la spectroscopie d'impédance reste une technique de choix pour affiner la connaissance du système et, en particulier, pour bâtir un modèle de circuit électrique équivalent. La mesure EIS est réalisée en appliquant aux bornes de la cellule électrochimique une tension sinusoïdale de faible amplitude  $\Delta E$  (typiquement 5 ou 10 mV) et de pulsation  $\omega$  variable autour d'un potentiel  $E_0$  correspondant souvent au potentiel de circuit ouvert tout au long de la mesure :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{I-3})$$

Si le système se comporte de manière linéaire, cette perturbation sinusoïdale génère un courant sinusoïdal de même pulsation et présente un déphasage  $\varphi$  par rapport à la variation imposée tels que :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{I-4})$$

Avec  $I_0$  le courant initial,  $\Delta I$  l'amplitude du signal et  $\omega$  la pulsation.

La tension appliquée et la réponse en courant peuvent être mises sous forme complexe pour faciliter les traitements mathématiques, à savoir :

$$\underline{E}(\omega) = E_m \cdot e^{j\omega t} \quad (\text{I-5})$$

$$\underline{I}(\omega) = I_m \cdot e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (\text{I-6})$$

Avec  $E_m$  et  $I_m$  respectivement la tension et l'intensité maximales. On peut alors définir l'impédance complexe du système à chaque pulsation selon l'équation :

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\underline{E}(\omega)}{\underline{I}(\omega)} = \frac{E_m}{I_m} \cdot e^{-j(\varphi)} \quad (\text{I-7})$$

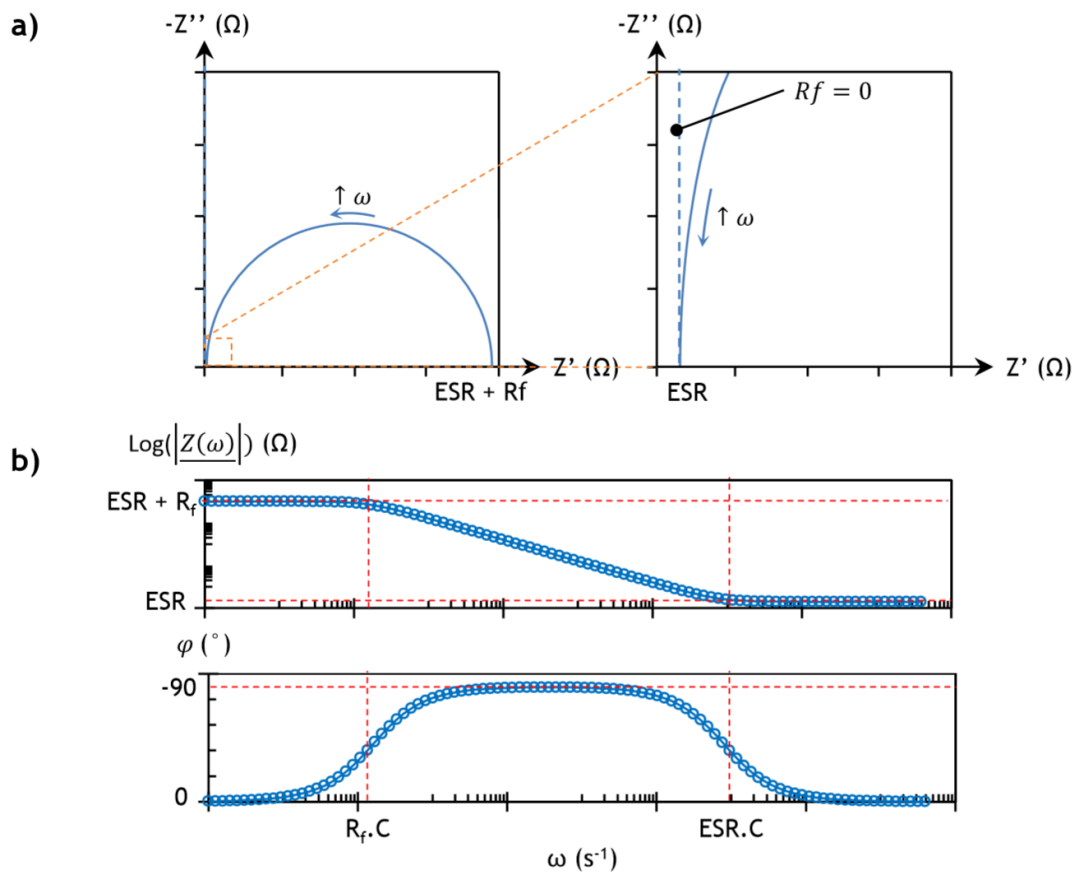
L'impédance complexe peut alors s'écrire sous la forme :  $Z(\omega) = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega)$  (I-8)

Avec  $Z'(\omega)$  sa partie réelle et  $Z''(\omega)$  sa partie complexe. Le diagramme d'impédance usuel, appelé diagramme de Nyquist, représente l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance ( $-Z''(\omega)$ ) en fonction de sa partie réelle ( $Z'(\omega)$ ) à chaque fréquence de mesure, dans une gamme allant le plus souvent de

quelques millihertz à quelques kilohertz. Si l'on suit la modélisation d'un supercondensateur capacitif mise en place au chapitre I sous la forme d'un circuit RC parallèle en série avec une résistance l'ESR en considérant les paramètres du modèle constants quelle que soit la fréquence, on obtient l'expression suivante de l'impédance complexe :

$$\underline{Z}(\omega) = R_{ESR} + \frac{R_f}{1+j.C.R_f.\omega} \cong \frac{R_f(1+j.C.ESR.\omega)}{1+j.C.R_f.\omega} \text{ en considérant que } R_f \gg R_{ESR} \text{ (I-9)}$$

La **Figure I.B.2**, tiré des travaux du manuscrit de D. Gaboriau (chapitre II Elaboration/caractérisation électrochimique des électrodes), décrit l'allure des diagrammes de Nyquist et Bode selon ce modèle. Le condensateur idéal démontre à l'inverse une impédance purement complexe avec un digramme de Nyquist sous la forme d'une succession de points parallèle à l'axe des impédances imaginaires comme décrit en **Figure I.A.4 a)**.



**Figure I.B.2** Diagramme de Nyquist **a)** et de Bode **b)** respectivement pour le modèle électrique du supercondensateur utilisé tout au long de ce manuscrit de thèse.

On constate que :

- Pour  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $Z(\omega) \rightarrow R_{ESR}$

- Pour  $\omega \rightarrow 0$ ,  $Z(\omega) \rightarrow R_f$

- Pour  $\omega_1 = \frac{1}{C.R_f} \ll \omega \ll \omega_2 \cong \frac{1}{C.R_{ESR}}$ ,  $Z(\omega) \rightarrow \frac{1}{j.C.\omega}$  avec  $\omega_1$  et  $\omega_2$  les fréquences de coupures du supercondensateur.

L'allure des diagrammes de Bode démontre trois zones correspondant à des fonctionnements distincts du système supercondensateur.

- A haute fréquence, le système correspond uniquement à la résistance série car la charge du condensateur est trop lente par rapport à la perturbation.
- A basse fréquence, le condensateur est chargé instantanément et s'approche à un circuit ouvert. Le système correspond à l'ESR en série avec la résistance de fuite.
- Dans une plage de fréquences comprise entre les fréquences de coupure le système se comporte comme un condensateur idéal de capacité C avec une charge suffisante pour négliger les fuites dans la résistance  $Rf$ . L'existence de ces pulsations de coupure permet de délimiter la plage dans laquelle le condensateur peut être utilisé, correspondant à la zone pour laquelle l'angle de phase du dispositif est inférieur à  $-45^\circ$ .

*Calcul de l'ESR et de la résistance de fuite*

A haute fréquence, le comportement purement résistif du système implique la prise en compte seul de l'opposition à la conduction ionique, résistance des contacts, de l'électrolyte. ... en d'autres termes la valeur de l'impédance s'approche par l'ESR. D'un point de vue graphique, elle s'approche par la valeur asymptotique de la partie réelle de l'impédance à haute fréquence. La résistance de fuite peut être déterminée de la même manière pour une fréquence tendant vers zéro, à condition que la gamme de fréquence observable sans perturbation le permette.

Les avantages et faiblesses des représentations sous forme de diagramme de Nyquist ou de Bode de la mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique sont résumés dans le **Tableau I.A-i** ci-dessous :

**Tableau I.A-i** Comparaison pratique des représentations de la mesure SIE selon Nyquist ou Bode.

Représentations Graphiques	Diagramme de Nyquist	Diagramme de Bode
Identification des phénomènes électrochimiques	Les transferts de charges individuelles sont détectables	Les transferts de charges individuelles sont détectables
Identification des fréquences	L'évolution en fréquence n'est pas évidente	Les fréquences sont explicites
Résolution graphique	Les faibles fréquences sont parfaitement définies.	Les faibles fréquences peuvent être atténuées par les hautes.

Une notation intéressante de la capacité utilisée dans ce manuscrit de thèse au chapitre IV notamment a été introduite par P. L. Taberna et al. et prend en compte la variation des paramètres du modèle électrique en fonction de la pulsation. La partie réelle et imaginaire de la capacité peuvent être séparées telle que :

$$\underline{C}(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) \tag{I-10}$$

10)

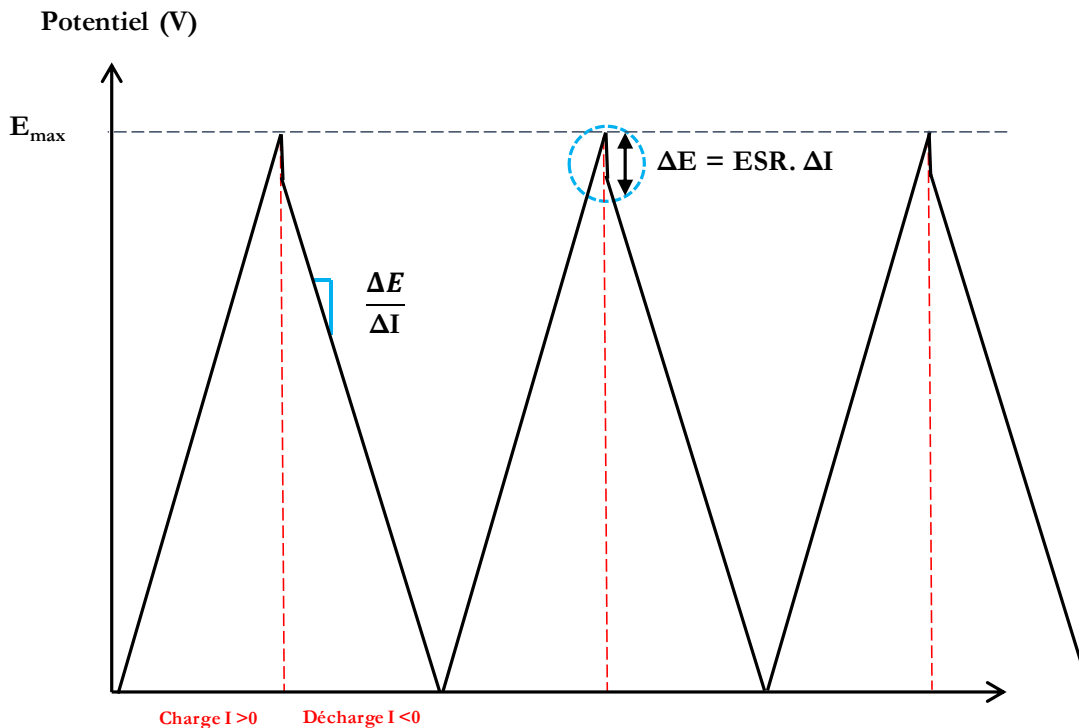
Avec  $C'$  la partie capacitive du dispositif, donnant la valeur de la capacité mesurable de la cellule pour la partie à basses fréquences et  $C''$  les pertes du condensateur par dissipation d'énergie par tous les processus irréversibles induits lors de la charge/décharge du condensateur. Ce modèle permet une lecture facile de la valeur de la capacité à basse fréquence, ainsi que de la fréquence de coupure, pour laquelle on observe un angle de phase de  $45^\circ$  et un maximum de  $C''$ . L'inverse de cette fréquence de coupure est souvent utilisé pour indiquer le temps caractéristique du dispositif, temps au-dessus duquel le supercondensateur délivre plus d'énergie qu'il n'en dissipe par effet Joule.[2]

#### IV.C. Le cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique consiste à réaliser des cycles de charges et décharges du système par l'imposition d'un courant constant d'intensité  $I$  sous la forme d'échelon et la mesure de sa réponse en tension. Lorsque la variation du potentiel mesuré atteint une borne  $U_{\max}$  définie par l'expérimentateur, le sens du courant est inversé, le système se décharge. Il est ainsi possible d'accéder à la charge transférée lors de la charge et de la décharge du dispositif et donc à la capacité spécifique du dispositif électrochimique. Celle-ci correspond à l'aire de la courbe du potentiel en fonction du temps. Dans ces conditions, l'équation (I-1) devient :

$$C_{charge} = \frac{I_+}{dU/dt} \text{ et } C_{décharge} = \frac{I_-}{dU/dt} \quad (\text{I-11})$$

L'allure d'un signal de cyclage galvanostatique typique d'un système supercapacitif est donnée en **Figure I.C.3**.



**Figure I.C.3** Courbe de charge /décharge typique d'un système supercondensateur avec les méthodes de calcul de son l'ESR et de sa capacité spécifique.

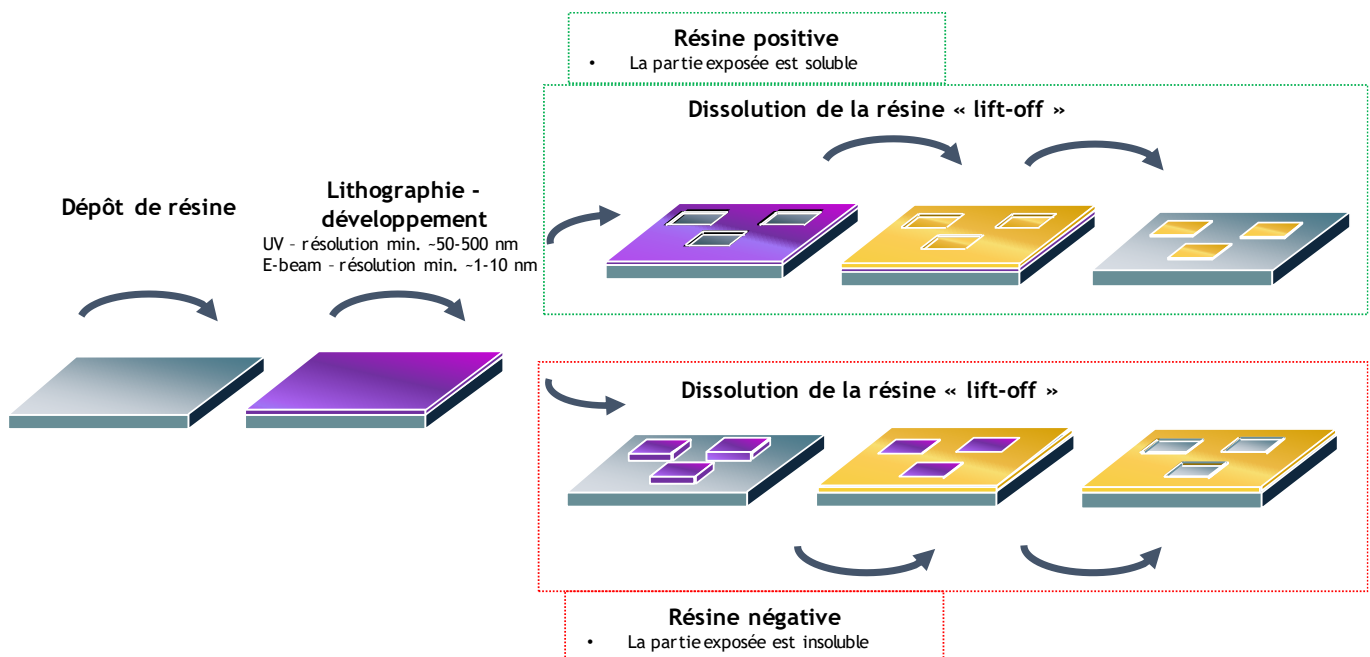
C'est au moment de l'inversion en courant que l'on calcule l'ESR, celle-ci est en effet responsable de la chute de potentiel observée à l'inversion du courant par pertes par effet Joule et calculée par la formule suivante :

$$ESR = \frac{\Delta E_{inversion}}{\Delta I} \quad (\text{I-11})$$

Pour les micro-supercondensateurs, elle est souvent normalisée par unité de la section d'électrolyte entre deux électrodes donc donnée en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . La durée de vie d'un dispositif supercondensateur est souvent étudiée par cyclage galvanostatique en pratique cette méthode de mesure se rapproche le plus du fonctionnement en conditions réelles de l'unité de stockage électrochimique. On observe généralement durant le cyclage une augmentation de la résistance équivalente en série due aux dégradations des matériaux actifs (décomposition de l'électrolyte, réaction d'oxydo-réductions parasites, corrosion des collecteurs de courant...) et une diminution de la capacité spécifique.

## Annexe II : Méthodes de dessin par lithographie à faisceau d'électrons

Les procédés de micro-fabrication pour l'obtention du micro-dispositif de mesure électrique sur nanofil unique au chapitre II sont basés sur des méthodes de lithographies et notamment la lithographie à faisceau d'électrons. Dans tous les cas, la méthode de micro-dessin lithographique se base sur l'exposition d'une résine polymérique sur la zone à graver. Celle-ci va favoriser des réactions au sein de la résine et engendrer des modifications chimiques, les zones irradiées vont voir leur solubilité évoluer suivant le type de résine - positive ou négative. Les solvants spécifiques contenus dans le développeur vont permettre d'éliminer la résine exposée ou non selon sa solubilité et ainsi de mettre à nu la dernière couche mince déposée sur le substrat. L'insolation de surfaces d'une résine positive les solubilise avant leur suppression lors du développement. A l'inverse, une résine négative insolée est insoluble au solvant de révélation des dessins. La lithographie e-beam pilote un faisceau électronique, assimilable à la source d'un microscope à balayage, pour adresser précisément les zones à impressionner. La résolution des dessins par lithographie e-beam est inférieure à la dizaine de nanomètres environ. Une telle précision n'est pas concevable par photolithographie classique qui se voit limitée par les propriétés de diffraction de la lumière aux dimensions nanométriques. La **Figure II.C.4** détaille les étapes communes aux différentes méthodes de lithographie.



**Figure II.C.4** Procédés de lithographie avec résine négative/positive et développement. Figure basée et adaptée des travaux de D. Gaboriau.

## Annexe III : Théorie BET et calcul de surface spécifique

### VI.A. L'équation BET

La théorie BET du nom de ses auteurs Brunauer, Emmett et Teller modélise l'adsorption physique de molécules gazeuses sur une surface. Il s'agit d'une extension de la théorie de Langmuir pour des absorptions multicouches. Les hypothèses principales à l'origine de la théorie sont une adsorption de molécules gaz de caractérisation sur une surface de courbure négligeable à l'échelle moléculaire, l'application de la théorie de Langmuir à chacune des fractions de surface et l'adsorption identique d'une molécule sur une couche quelle que soit la couche. L'équation qui en résulte est donnée ci-après. La démonstration de celle-ci est largement disponible dans la littérature et dépasse le cadre de ce travail.

$$\frac{P}{v \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{I-12})$$

Avec : - P : pression à l'équilibre,

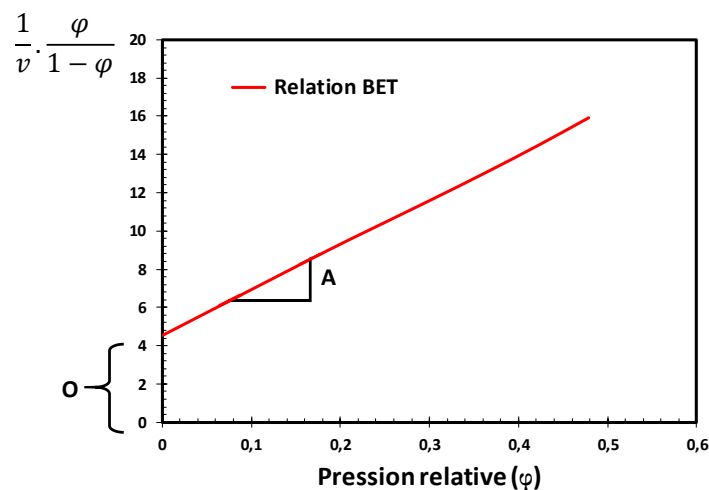
-  $P_0$  : pression de vapeur saturante,

- v : volume de gaz adsorbé à la pression P,

-  $v_m$  : volume d'adsorbant requis pour former une monocouche complète,

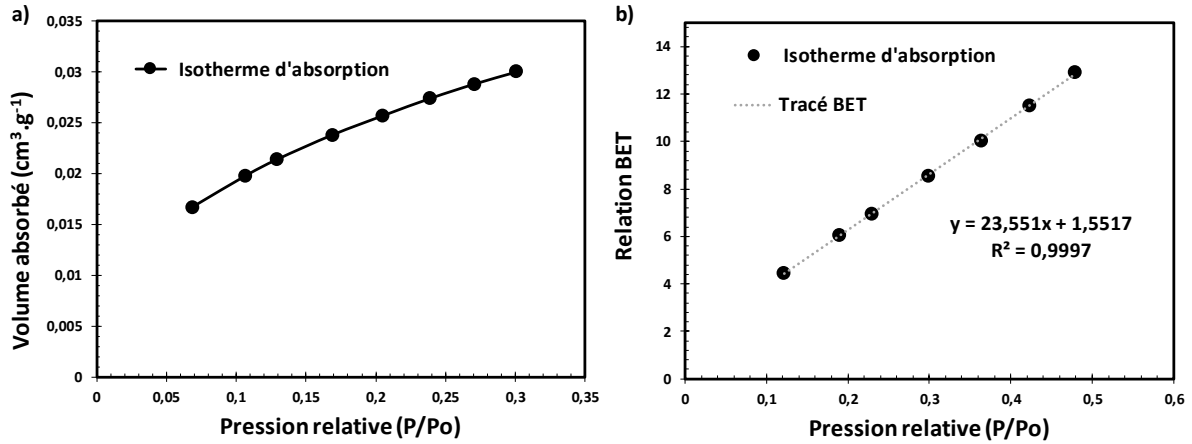
- c : constante liée aux caractéristiques thermodynamiques du système gaz-solide.

L'équation (I-12) décrit en fait un isotherme d'adsorption. En posant la pression relative  $\frac{P}{P_0}$  sous une forme réduite notée  $\varphi$ , et si l'on trace  $\frac{1}{v} \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi}$  en fonction de celle-ci, on obtient une relation linéaire souvent appelée « relation BET » car issue de l'équation éponyme. La **Figure III.A.5** présente une version illustrative de la relation BET très simplifiée afin de rendre compte de la méthode de calcul des paramètres surfaciques important dans l'obtention de la surface spécifique. Les paramètres ordonnés à l'origine et pente de ce tracé, O et A respectivement, simplifient grandement l'obtention de la surface spécifique recherchée.



**Figure III.A.5** Illustration du calcul des paramètres BET par tracé de la relation dite de BET.

La **Figure III.A.6** présente les mesures de surface spécifique par technique BET effectuées au CIRIMAT. La corrélation sous la forme d'un isotherme d'adsorption est bonne avec pour coefficient de détermination  $R^2 = 0,9997$ . Les mesures effectuées pour les nanostructures de silicium protégées par 3 nm d'alumine donnent une constante  $c_{Al@Si NTs}$  de 41,67 et un volume molaire  $v_m = 0,023 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Figure III.A.6 a)** Isotherme BET d'adsorption d'un échantillon de nanoarbres de silicium optimisés et protégés par de l'alumine 3 nm. Paramètre de corrélation  $c$  fixé à 27,87 après analyse des résultats. **b)** Tracé de la relation majeure de la théorie BET et courbe de tendance linéaire correspondante permettant de dériver les paramètres  $A$  et  $I$  présentés ci-dessus, puis la surface spécifique du matériau.

Une fois la relation BET tracée, le calcul de l'ordonnée à l'origine et la pente, ici notées respectivement  $O$  et  $A$ , permettent de dériver le volume molaire de gaz adsorbé noté  $v_m$  et la constante BET sans unité notée  $C$  et définie précédemment. Les équations à l'origine de ces paramètres sont les suivantes :

$$v_m = \frac{1}{A+O} \quad \text{et} \quad c = 1 + \frac{A}{O} \quad (\text{I-13}) \quad \text{et} \quad (\text{I-14})$$

A partir de ces valeurs, la surface BET ou surface spécifique du matériau est donnée par la relation **(I-16)** avec la surface totale fonction du volume molaire de gaz adsorbé en équation **(I-12)**. Dans le cas des nanostructures inorganiques on obtient une surface BET de  $0,1306 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la mesure d'un wafer de silicium carré de  $8 \text{ cm}^2$  recouvert de nanoarbres optimisés. Pour une telle surface, la masse de nanostructure n'est que d'environ  $1520 \mu\text{g}$  alors que la masse totale de l'échantillon testé du wafer est de  $246,9 \pm 0,01 \text{ mg}$ . La valeur de surface BET obtenue n'a que peu de sens si directement rapportée à la masse de nanofils et de leur substrat. Le facteur de forme géométrique entre le substrat de croissance et la nano-forêt crue par CVD est de 81,10. Si l'on considère que la surface développée par l'échantillon est majoritairement fournie par la nanostructure, on obtient une surface BET de nanoarbres seuls de  $S = 211,842 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette valeur paraît largement surestimée sachant que des matériaux comme le graphène développent des surfaces BET autour de  $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Il ne faut néanmoins pas oublier que le matériau testé est obtenu par croissance épitaxie bottom-up sur un substrat de silicium solide. Pour obtenir un gramme de nanoarbres de silicium, il faudrait en effet recourir à un substrat d'une surface d'environ  $2,6 \text{ m}^2$ .

$$S_{\text{totale}} = \frac{(v_m N_s)}{v} \quad \text{et} \quad S_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{total}}}{a} \quad (\text{I-15}) \quad \text{et} \quad (\text{I-16})$$

Pour les modélisations par la méthode Mott-Schottky décrite dans le chapitre III, une surface spécifique d'électrode de  $81,1 \text{ cm}^2$  pour un substrat de croissance de  $1 \text{ cm}^2$  sera utilisée comme surface spécifique de semi-conducteur dans l'équation **(I-12)**.

## Annexe IV : Le programme InnoEnergy PhD School

La KIC InnoEnergy, renommée plus simplement EIT InnoEnergy fin 2018 est une des trois KICs créées sous l'impulsion de l'Institut Européen de l'Innovation et de la Technologie (EIT). Financée majoritairement par l'EIT dans ses premières années, elle assure maintenant son autonomie financière. InnoEnergy est une entreprise, sous la forme d'une Société européenne (S.E.) depuis 2018, avec 29 actionnaires, tous acteurs majeurs de l'énergie (entreprises, universités et centres de recherche). Le but d'InnoEnergy est de se positionner comme le moteur de l'innovation et de l'entrepreneuriat dans les domaines des énergies renouvelables en Europe. Pour cela la stratégie de l'organisme se décline en trois axes, à savoir :

- L'éducation avec le développement et le financement de cursus de formation initiale et continue notamment à travers le programme InnoEnergy PhD School.
- L'accompagnement de start-ups, de la création au développement, avec des prises de participation au capital.
- Le financement direct de projets d'innovation collaboratifs européens, très proches du marché et présentant un retour sur investissement pour la KIC InnoEnergy.

Le programme doctoral de InnoEnergy propose une formation complémentaire aux activités de recherche menées dans le laboratoire d'accueil. La participation à ce programme permet aux doctorants européens sélectionnés de bénéficier :

- D'une formation à l'innovation, à l'entrepreneuriat et aux marchés de l'énergie pour compléter les compétences techniques acquises durant la thèse, nourrir le projet professionnel et accompagner le développement de projets innovants dans le domaine de l'énergie.
- D'un support financier pour une mobilité européenne de 4 mois minimum : voyage, hébergement et indemnités pris en charge par InnoEnergy. Ce support financier a permis à l'auteur de ce manuscrit de se rendre dans les infrastructures norvégiennes d'*Elkem Silicon Materials*.
- De l'accès à un réseau de plus de 300 partenaires industriels et académiques en Europe.

Pour plus d'informations, le lecteur intéressé pourra se référer au site web de l'EIT InnoEnergy à l'adresse suivante : <https://www.innoenergy.com/>.



## Annexe V : Conférence et publications

### VI.B.Conférences

- **EMRS Spring Meeting** – Strasbourg, du 22 au 26 mai 2017.  
Présentation de poster : « On ship integration of High-performance Micropseudocapacitors based on Silicon nanotrees coated by transition metal oxides and high-k dielectrics »  
([Anthony Valero](#), Dorian Gaboriau, Pascal Gentile, Saïd Sadki).
- **Journées de l'Electrochimie** – Bordeaux, du 26 au 29 juin 2017.  
Présentation Oral : « *Intégration sur puce de Micropseudocapacités à électrodes de nanoarbres de silicium fonctionnalisées d'oxydes de métaux de transitions et de diélectriques high-k* ».  
([Anthony Valero](#), Dorian Gaboriau, Adrien Mery, Pascal Gentile, Saïd Sadki).
- **French American Workshop** – Grenoble, du 22 au 23 juin 2017  
Participation et encadrement d'une stagiaire Durant 10 semaines.
- **InnoEnergy PhD School Annual Conference 2017** – Amsterdam, du 04 au 06 Novembre 2017
- **ECS 233rd meeting 2018** - Seattle du 13 au 17 mai 2018.  
Présentation Oral : « *Atomic Layer deposition of Alumina on silicon Nanotrees, towards the development of 3D ultrastable Aqueous Si Microsupercapacitor* »  
([Anthony Valero](#), Dorian Gaboriau, Adrien Mery, Pascal Gentile, Saïd Sadki).
- **Journée d'accueil doctorant 2ème année DGA 2018** - Saclay - 05 avril 2018  
Présentation Oral : « Elaboration de dispositifs micro-supercondensateurs à base de nanostructures de silicium et matériaux pseudocapacitifs »  
([Anthony Valero](#), Dorian Gaboriau, Adrien Mery, Pascal Gentile, Saïd Sadki).
- **Journée UMR SYMMES** : Grenoble - 29 juin 2018  
Présentation Oral : « Atomic Layer deposition of Alumina on silicon Nanotrees, towards new horizons of additive electrode materials »  
([Anthony Valero](#), Dorian Gaboriau, Adrien Mery, Pascal Gentile, Saïd Sadki).
- **InnoEnergy PhD School Annual Conference 2018** – Budapest, du 02 au 06 Octobre 2018  
Présentation de poster: « Si Nanostructures for Energy - Towards IoT Micro Storage Units »  
([Anthony Valero](#), Dorian Gaboriau, Pascal Gentile, Saïd Sadki).
- **Journées Electrochimies Alpes** : Grenoble – 19 novembre 2018  
Présentation Oral : « Silicon nanostructures for ultra-stable aqueous microsupercapacitors towards pseudocapacitive composites »  
([Anthony Valero](#), Dorian Gaboriau, Adrien Mery, Pascal Gentile, Saïd Sadki).
- **Journées de l'Electrochimie** – Toulouse, du 1 au 4 juillet 2019.  
Présentation Oral : « *Fonctionnalisation de nanostructures de silicium pour applications micro-supercondensateurs -Vers des micro-dispositifs pseudocapacitifs ultra-stables.* ».  
([Anthony Valero](#), Dorian Gaboriau, Adrien Mery, Pascal Gentile, Saïd Sadki).
- **InnoEnergy PhD School Annual Conference 2019** – Paris Saclay, du 14 au 16 Octobre 2019  
Présentation de poster : « Si Nanostructures for Energy - Towards IoT Micro Storage Units »  
([Anthony Valero](#), Dorian Gaboriau, Pascal Gentile, Saïd Sadki).

- **US/Korea/France workshop 2019** – Université de Pensylvanie, UPENN, 17 Janvier 2019  
Conférencier invité : « Engineered interfaces of Silicon nanostructures based electrode for all-solid (micro)electrochemical storage Supercapacitors/batteries »  
(Anthony Valero, Dorian Gaboriau, Pascal Gentile, [Saïd Sadki](#))).
- **Université de Pensylvanie, UPENN** – 17 Janvier 2019  
Conférencier invité : « Bottom-Up conjugated/conducting polymers-coated Silicon Nanostructures for Integrated On-chip EDLCs and batteries »  
(Anthony Valero, Dorian Gaboriau, Pascal Gentile, [Saïd Sadki](#))).
- **Winter School Engine 2019** – Grenoble, du 25 février au 1<sup>er</sup> mars 2019  
Conférencier invité : « Nanostructure-property relationships & application to supercapacitor »  
(Anthony Valero, Dorian Gaboriau, Pascal Gentile, [Saïd Sadki](#))).
- **ISEECap 2019** – Nantes, du 6 au 10 mai 2019  
Conférencier invité : «Bottom-Up conjugated/conducting polymers-coated ALD@Silicon Nanostructures for Integrated On-chip EDLCs »  
([Saïd Sadki](#), Anthony Valero, Dorian Gaboriau, Pascal Gentile).
- **Korea-France Collaborative Research cluster for post-lithium ion solid-state electrochemical energy storage devices** - Corée du sud, SKKU, du 5 novembre 2019  
Conférencier invité : «Silicon-based 3D hierarchical nanostructures for  $\mu$ -supercapacitors and batteries implementation»  
(Anthony Valero, Dorian Gaboriau, Pascal Gentile, [Saïd Sadki](#)).
- **MRS Fall Meeting 2017** - Boston, du 26 novembre au 1<sup>er</sup> décembre 2017  
Conférencier invité : «ALD Alumina Passivated Silicon Nanotrees electrodes for new Ultrastable Microsupercapacitors»  
([Pascal Gentile](#), Anthony Valero, Dorian Gaboriau, Maxime Boniface, Dimitri Aldakov, Saïd Sadki).
- **MRS Fall Meeting 2019** - Boston, du 1<sup>er</sup> au 6 décembre 2019  
Conférencier invité : «Pseudocapacitors 2.0 combining Safety, Ultrastability and High Energy Performance»  
([Pascal Gentile](#), Anthony Valero, Dorian Gaboriau, Adrien Mery, Saïd Sadki).
- **MRS Fall Meeting 2019** - Boston, du 1<sup>er</sup> au 6 décembre 2019  
Conférencier invité : «Atomic Layer deposition of Alumina on CVD Silicon Nanostructures, towards the development of 3D ultrastable Aqueous Si Microsupercapacitor»  
([Pascal Gentile](#), Anthony Valero, Dorian Gaboriau, Adrien Mery, Saïd Sadki).

## VI.C.Publications

- Dorian Gaboriau, Maxime Boniface, Anthony Valero, Dmitry Aldakov, Thierry Brousse, Pascal Gentile, Saïd Sadki “Atomic Layer Deposition Alumina-Passivated Silicon Nanowires: Probing the Transition from Electrochemical Double-Layer Capacitor to Electrolytic Capacitor” **ACS Appl. Mater. Interfaces** 2017, 9, 15, 13761-13769. *Article publié.*
- Anthony Valero, Adrien Mery, Dorian Gaboriau, Pascal Gentile, Saïd Sadki “One Step Deposition of PEDOT–PSS on ALD Protected Silicon Nanowires: Toward Ultrarobust Aqueous Microsupercapacitors” **ACS Appl. Energy Mater.** 2019, 2, 1, 436-447. *Article publié.*
- Adrien Mery, Pierre Bernard, Anthony Valero, John P. Alper, Nathalie Herlin-Boime, Cédric Haon, Florence Duclairoir, Saïd Sadki “A polyisoindigo derivative as novel n-type conductive binder inside Si@C nanoparticle electrodes for Li-ion battery applications” **J. Power Sources** 2019, 420, 9-14. *Article publié.*
- Anthony Valero, Adrien Mery, Dorian Gaboriau, Maggie Fox, Jeremy Chretien, Nicolas Pauc, Pierre Yves Jouan, Pascal Gentile, Saïd Sadki “Redefining High-k Dielectric Materials at Nanoscale for Energy Storage: A New Electrochemically Active Protection Barrier.” **J. Power Sources.** *Article en cours de révision.*