

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux*  
Spécialité : *Chimie des Matériaux*

Par

**Botayna BOUNOR**

## **Micro-supercondensateurs 3D tout solide à électrodes hiérarchiques fabriqués à l'échelle du wafer**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 23 octobre 2019  
Unité de recherche : **Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)**  
**Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN)**  
**Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM)**

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Pierre-Louis Taberna

Directeur de recherche, Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse  
Professeur, Institut Nanosciences et Cryogénie de Grenoble

Said Sadki

### **Composition du jury :**

*Présidente du jury :* Liliane Guerlou-Demourgues

Professeur, Institut de Chimie de la matière Condensée de Bordeaux

*Examineurs :* Pierre-Louis Taberna

Directeur de recherche, Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse  
Professeur, Institut Nanosciences et Cryogénie de Grenoble

Said Sadki

*Dir. de thèse :*

Thierry Brousse

Professeur, Université de Nantes

*Co-dir. de thèse :*

Christophe Lethien

Maître de conférence-HDR, Université de Lille

*Co-dir de thèse :*

Frédéric Favier

Directeur de recherche, Institut Charles Gerhardt Montpellier

*Invités :*

Maryline Guilloux-Viry  
Jean Le Bideau  
Etienne Eustache

Professeur, Université de Rennes 1  
Professeur, Université de Nantes  
Ingénieur de recherche-PhD, Thales Group Palaiseau







## Remerciements

---

Réaliser une thèse de doctorat n'a jamais été facile et grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener ce travail à son terme.

Je voudrais exprimer d'abord toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, Thierry BROUSSE, Christophe LETHIEN et Frédéric FAVIER. Vous êtes des mentors formidables pour moi et je vous remercie d'avoir soutenu et encouragé mes recherches durant ces trois ans de thèse. C'est à vos côtés que j'ai appris le vrai sens de la rigueur, de la pédagogie et de la maturité scientifique.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien du RES2E (Réseau du Stockage Electrochimique d'Energie) qui m'a permis, grâce à un financement ANR, de me consacrer pleinement à l'élaboration de ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à Pr Liliane GUERLOU-DEMOURGUES, la présidente de mon jury de thèse, à Pr Said SADKI et Dr Pierre Louis TABERNA qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Pr Maryline GUILLOUX-VIRY, Pr Jean LE BIDEAU et Dr Etienne EUSTACHE d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Leurs questions et leurs remarques au cours de ma soutenance, m'ont permis de voir mon travail sous un autre angle et d'envisager d'autres pistes pour continuer ces travaux de thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur Jesús Santos Pena et une deuxième fois Monsieur Pierre-Louis TABERNA, les membres de mon comité de suivi individuel, de leur suivi au cours de mes travaux de thèse.

Comme ces travaux de thèse ont été réalisés dans trois laboratoires du RS2E, j'ai fait beaucoup de connaissances et de très belles amitiés. Je remercie d'abord mes collègues lillois ; Maxime, Kevin, Saliha, Cassandra, Malek, Bouchra, Arnaud, Manon, Pierre, Mathias, Malika, Sabrina et Hélène de nos discussions, nos sorties et nos activités à l'intérieur ainsi qu'à l'extérieur du laboratoire. Tous ces beaux moments seront gravés dans ma mémoire. Il est impossible de ne pas citer les ingénieurs de la centrale de l'IEMN qui m'ont suivi sur la chaîne de microfabrication des composants électroniques. Je vous remercie de vos formations sur les équipements et de vos efforts pour assurer de bonnes conditions du travail en salle blanche. J'adresse également mes remerciements à mes collègues nantais et je commence par Camille, avec qui j'ai partagé le bureau à l'IMN de la chantrerie et qui m'a aidé à réaliser mes manipulations électrochimiques, ensuite Jeremy, Fanch, Olivier, David, Julio, Thibault, Anne Lise, Montakan, Etienne, Laurence, Mylène et enfin les métallurgistes ; Gautier, Lauriane, Madeleine, Pascale, Emmanuel et Laurent. Je vous remercie de votre accueil chaleureux et de vos discussions enrichissantes au cours de mes séjours nantais. J'exprime aussi mes remerciements à mes collègues montpelliérains ; Charlotte, Pierre, Olivier, Steven et Ismahan pour les deux formidables semaines que j'ai passées à l'ICGM.

Je remercie infiniment mes parents et mon frère de leur soutien tout au long de mon cursus. Vous êtes l'étincelle de ma vie et vos encouragements me donnent toujours la force pour affronter les moments difficiles. Enfin, un grand merci à mes tantes et mes amis, Laila, Arlette, Zohra, Fabiola, Nelly, Fati, Sarah, Driss et Hamza qui m'ont supporté de loin comme de près.



# Table des matières

---

<b>Remerciements</b> .....	<b>I</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>II</b>
<b>Abreviations</b> .....	<b>V</b>
<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Bibliographie et état de l’art</b> .....	<b>5</b>
1. Généralités et historique sur les supercondensateurs .....	5
2. Etat de l’art sur les micro-supercondensateurs (MSCs) .....	11
2.1. Architectures des MSCs et grandeurs caractéristiques .....	11
2.2. De la bi-dimension à la topographie tridimensionnelle .....	12
2.2.1. Les micro-supercondensateurs planaires (2D) .....	12
2.2.2. Les micro-supercondensateurs tridimensionnels (3D) .....	15
3. Objectifs de la thèse .....	19
3.1. Motivation et stratégies .....	19
3.2. Techniques de fabrication et de caractérisation .....	21
3.2.1. La photolithographie .....	21
3.2.2. Gravure ionique réactive .....	22
3.2.3. Dépôt des couches atomiques .....	24
3.2.4. Recuit thermique rapide .....	25
3.2.5. Les méthodes électrochimiques .....	26
<b>Chapitre 2. De l’architecture tridimensionnelle vers des électrodes hiérarchiques</b> .....	<b>29</b>
1. Une approche descendante (top-down) pour intégrer une puce électronique .....	29
1.1. Microfabrication des électrodes 3D de silicium .....	30
1.1.1. Lithographie optique .....	30
1.1.2. Gravure ionique réactive profonde de silicium .....	31
1.2. Dimensionnement et calcul de surface des électrodes 3D de silicium .....	33
2. Deux approches ascendantes (bottom-up) pour développer la surface des électrodes .....	35
2.1. Nano-fabrication des électrodes 3D à base des nanofils de SiO <sub>2</sub> .....	36
2.1.1. Croissance par le mécanisme vapeur-liquide-solide .....	36
2.1.2. Croissance des nanofils de SiO <sub>2</sub> sur des électrodes de silicium .....	37
2.1.2.1. Croissance par RTA.....	37
2.1.2.2. Compréhension et adaptation de la croissance des nanofils de SiO <sub>2</sub> par RTA .....	38
2.1.3. Dimensions et calcul de surface .....	41

2.2. Nano-fabrication des électrodes 3D à base de nanofils de ZnO .....	44
2.2.1. La synthèse hydrothermale des nanofils .....	44
2.2.2. Etude de la couche de germination ZnO déposée par ALD .....	45
2.2.2.1. Optimisation des paramètres de dépôt par ALD.....	45
2.2.3. Des électrodes à base des nanofils de ZnO .....	49
3. Des électrodes hiérarchiques.....	53
4. Conclusion .....	56
<b>Chapitre 3. Une électrode MnO<sub>2</sub> 3D pour un micro supercondensateur .....</b>	<b>58</b>
1. Dépôt électrolytique des couches minces de MnO <sub>2</sub> .....	58
4.1. Principe générale du dépôt électrolytique .....	59
4.2. Dépôt électrolytique pulsé de MnO <sub>2</sub> .....	62
4.3. Caractérisation structurale de MnO <sub>2</sub> .....	63
2. Caractérisations électrochimiques des électrodes de MnO <sub>2</sub> dans un électrolyte aqueux de LiNO <sub>3</sub> 5M .....	64
2.1. Electrodes 3D à base de microstructures de silicium .....	64
2.2. Electrodes 3D à base des nanofils de SiO <sub>2</sub> .....	68
3. Optimisation des paramètres de l'électrodéposition de MnO <sub>2</sub> sur les électrodes 3D .....	70
3.1. Préparation des électrodes.....	70
3.2. Effet de t <sub>ON</sub> et de t <sub>OFF</sub> .....	71
4. Comportement électrochimique de MnO <sub>2</sub> dans les conditions optimales d'électrodéposition.....	76
4.1. Analyse du stockage de charge par analyse XPS d'une électrode MnO <sub>2</sub> 3D.....	76
4.2. Caractérisation électrochimique d'une électrode MnO <sub>2</sub> 3D .....	80
5. Electrode hiérarchique MnO <sub>2</sub> dans LiNO <sub>3</sub> .....	83
6. Conclusion .....	85
<b>Chapitre 4. Micro-supercondensateurs MnO<sub>2</sub> 3D dans LiNO<sub>3</sub> .....</b>	<b>87</b>
1. MSC 3D en configuration face à face.....	88
1.1. Procédé de microfabrication .....	89
1.2. Caractérisations électrochimiques .....	90
1.3. Résultats et discussion .....	91
2. MSC 3D en configuration interdigitée.....	94
2.1. Procédé de microfabrication .....	95
2.2. Propriétés et performances électrochimiques .....	98
3. Conclusion .....	100
<b>Chapitre 5. Un micro-supercondensateur MnO<sub>2</sub> hiérarchique .....</b>	<b>103</b>
1. MSC hiérarchique en configuration face à face dans LiNO <sub>3</sub> .....	103
1.1. Micro-nano fabrication des électrodes .....	103
1.2. Propriétés et performances électrochimiques .....	104
2. MSC hiérarchique tout solide .....	106

2.1. Préparation des électrodes.....	106
2.2. Caractérisations électrochimiques.....	107
2.3. Conception d'un MSC hiérarchique interdigité .....	108
3. Conclusion .....	111
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>112</b>
<b>Listes des figures.....</b>	<b>115</b>
<b>Références .....</b>	<b>120</b>



## Abreviations

---

**ALD** : *Atomic Layer Deposition*

**CDC** : *Carbon-derived Carbon*

**CI** : *Circuit intégré*

**CMOS** : *Complementary Metal Oxide Semiconductor*

**CV** : *Cyclic Voltammetry*

**CVD** : *Chemical Vapor Deposition*

**DEZ** : *Diéthylzinc*

**DMF** : *Diméthylformamide*

**DRIE** : *Deep Reactive Ion Etching*

**DRX** : *Diffraction des rayons X*

**EDI** : *Eau Déionisée*

**EDLC** : *Electrochemical Double Layer Capacitor*

**EMImTFSI** : *1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*

**FA** : *Facteur d'aspect*

**GC** : *Galvanostatic Cycling*

**GCPL** : *Galvanostatic Cycling with Potential Limitation*

**GPC** : *Growth Per Cycle*

**HMTA** : *hexa méthylène tétramine*

**ICP** : *Inductively Coupled Plasma*

**ID** : *interdigité*

**IoTs** : *Internet of Things*

**ITO** : *Indium Tin Oxide*

**MB** : *Microbatterie*

**MEB** : *Microscope Electronique à Balayage*

**MEMS** : *Micro Electro Mechanical Systems*

**MSC** : *Micro-supercondensateur*

**NWs** : *Nanowires*

**OCP** : *Open circuit potential*

**PEI** : *Polyethylenimine*

**PVDF** : *Polyfluorure de vinylidène*

**RIE** : *Reactive Ion Etching*

**rpm** : *Rotation per minute*

**RS** : *Raman Scattering*

**RTA** : *Rapid Thermal Annealing*

**SC** : *Supercondensateur*

**sccm** : *standard cubic centimeters per minute*

**SiO<sub>2</sub>-NWs** : *SiO<sub>2</sub> nanowires*

**SP** : *Spatial Period*

**VLS** : *Vapor Liquid Solid*

**XPS** : *X-ray photoelectron spectrometry*

**ZnO-NWs** : *ZnO nanowires*





# Introduction Générale

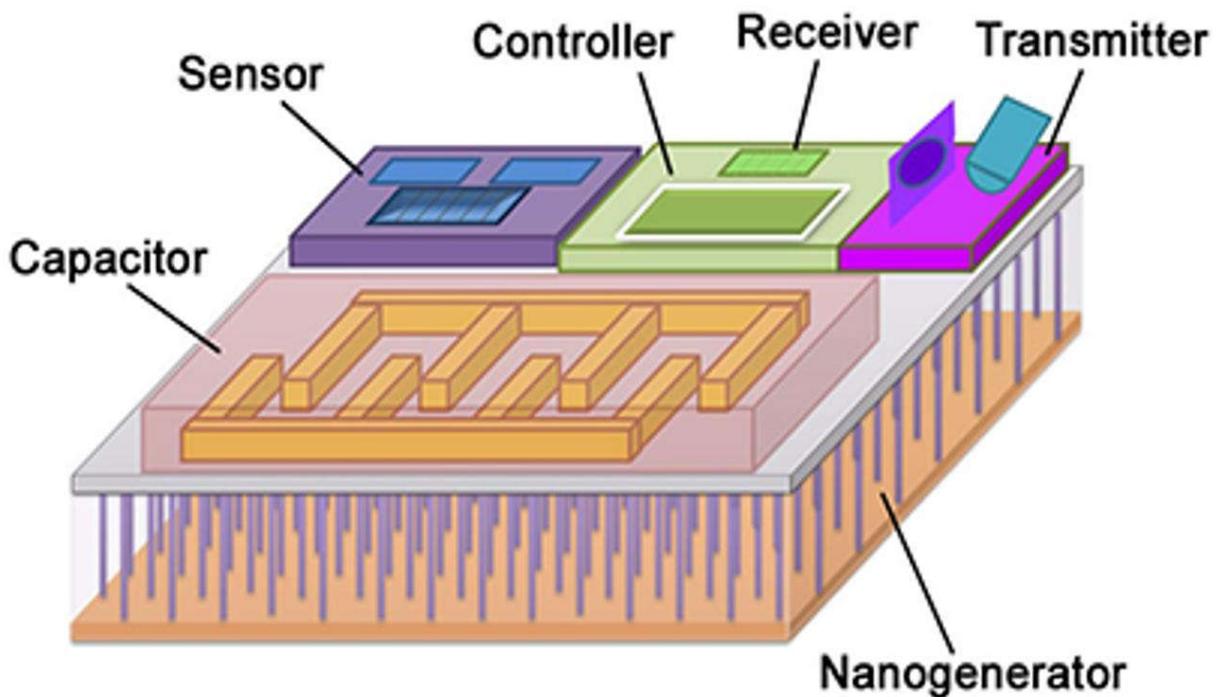
---

Le développement accru des technologies de réalisation des MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*) et des réseaux de communication sans fil (*Wireless networks*) a engendré une grande poussée dans le monde des objets connectés, connus par « *Internet of Things* » (IoTs). Ces objets équipés de plusieurs composants (capteurs, actionneurs, antennes...) intégrés dans une puce, sont destinés à collecter et transmettre des données ou répondre à une commande en déclenchant une action à distance. Aujourd'hui, les micro-capteurs sont indispensables dans les dispositifs électroniques. Ils sont de plus en plus miniaturisés, compacts et intelligents. Du fait de l'implémentation de ces microsystèmes, tous les objets peuvent se connecter via les IoTs, y compris des choses inédites telles que les fenêtres, les portes et même les routes des automobiles. En à peine une dizaine d'années, ces objets connectés ont révolutionné plusieurs domaines applicatifs allant de la maison intelligente jusqu'aux nano-robots en médecine. Il est devenu évident de contrôler la température d'une salle à distance via un smartphone ou de suivre son nombre des pas parcourus et son rythme cardiaque par une montre connectée. Avec ce développement accéléré des IoTs, de nombreux pays des 5 continents travaillent actuellement sur le concept de "*Smart City*" qui consiste à connecter des éléments urbains de tous types (bâtiments, véhicules, mobilier, objets, habitants...) pour faciliter encore plus la vie quotidienne des gens. Pour couvrir les besoins en énergie induits par ces déploiements, on anticipe une demande croissante des dispositifs de conversion et du stockage d'énergie, suffisamment petits et qui doivent assurer, au cours du temps, de bonnes performances pour les applications électroniques miniaturisées.

Les microbatteries (MBs) ou les batteries à base des films minces sont considérées comme des meilleurs microréservoirs pour emmagasiner l'énergie produite par les dispositifs de conversion comme les micro-piles à combustible et les microcellules solaires. Grâce à leur grande densité d'énergie, elles sont devenues commercialement disponibles pour les applications micro-électroniques en jouant le rôle d'une première et unique source d'énergie pour des composants autoalimentés. Par contre, leur durée de vie reste très limitée (de 500 à 10,000 cycles de charge/décharge) ce qui nécessite une maintenance contraignante et coûteuse [12]. De plus, l'encapsulation ou "*packaging*" de certains composés électroniques ne permet pas l'accessibilité interne à leurs systèmes pour pouvoir remplacer les microbatteries ou les réparer.

Pour cette raison et aussi pour leur faible densité de puissance, les MBs ne sont pas idéales pour alimenter certains dispositifs microélectroniques de manière intégrée. C'est le cas, par exemple, des implants médicaux qui nécessitent une chirurgie pour remplacer leurs MBs quand elles sont épuisées ou celles des capteurs qui se trouvent dans des environnements industriels ou naturels dangereux.

Au début du 21<sup>ème</sup> siècle, les micro-supercondensateurs (MSCs) se sont manifestées comme une nouvelle unité de micro-stockage d'énergie pouvant potentiellement remplacer les microbatteries, ou les compléter, pour alimenter les microsystemes. Les MSCs peuvent se charger/décharger rapidement sur des durée de quelques secondes à quelques minutes. Ils ont une durée de vie très importante (plus de 100,000 cycles de charge/décharge). Ces caractéristiques répondent complètement à l'exigence d'une puissance électrique élevée et délivrée dans un délai de temps très court pour les applications modernes de microdispositifs. Il est connu que leur densité d'énergie est plus faible que celle d'une MB mais les MSCs sont sollicités pour alimenter les microsystemes dont la durée de vie s'avère plus importante qu'à la demande d'énergie. En outre, avec le développement des nanogénérateurs et des récupérateurs d'énergie, c.-à-d. des microdispositifs de conversion d'énergie récupérant de l'énergie d'une source externe, tels que l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, vibrationnelle et thermique, le MSC est devenu une alternative à la MB plus compétitive pour stocker l'énergie dans ces micro/nano systemes autonomes. Généralement, ce type de systemes, illustré sur la figure 1, est composé de cinq différents modules ; un récupérateur d'énergie ; un dispositif du stockage d'énergie ; un capteur ; un processeur/contrôleur de données et un transmetteur/récepteur de données [41].



**Figure 1** : Prototype d'un système auto-alimenté intégré et composé d'un nanogénérateur pour récupérer l'énergie et d'un micro supercondensateur pour stocker l'énergie [41].

Les recherches dans le domaine des micro-supercondensateurs sont focalisées sur l'amélioration des densités d'énergie et de puissance par le développement des propriétés intrinsèques des matériaux d'électrode et de l'électrolyte. Or, les caractéristiques électrochimiques des MSCS dépendent également de leurs architectures et de la façon dont ils sont fabriqués, adaptés et assemblés. Pour produire un dispositif capable de répondre aux performances exigées, de nouvelles architectures sont employées. Elles utilisent des techniques de microfabrication très avancées. En particulier, des électrodes à base des structures 3D sous forme de piliers et de tubes [43,25] sur lesquelles les matériaux électroactifs sont déposés, ont démontré une augmentation de la capacité surfacique, c.-à-d. la capacité par unité de surface d'électrode.

Ces travaux de thèse portent sur le développement d'électrodes 3D avec des technologies adaptées à l'intégration des puces électroniques, qu'elles soient top-down et bottom-up. La combinaison de ces deux types d'approches vise à fabriquer des électrodes hiérarchiques avec une large surface spécifique afin d'améliorer encore plus la densité de puissance et d'énergie. Ce mémoire de thèse s'articule autour de cinq chapitres :

**Le premier chapitre** raconte l'histoire de l'évolution des supercondensateurs de l'échelle macroscopique à l'échelle micrométrique en évoquant leur principe de fonctionnement et les développements qui sont rapportés dans la littérature.

**Le deuxième chapitre** décrit les méthodes top down et bottom up pour la fabrication des électrodes 3D et des électrodes hiérarchiques à l'échelle du wafer de silicium.

**Le troisième chapitre** présente l'étude électrochimique effectuée sur les électrodes 3D à base d'oxyde de manganèse.

**Le quatrième chapitre** démontre l'augmentation des performances énergétiques des micro-supercondensateurs 3D grâce aux développements de ces électrodes.

**Le cinquième chapitre** présente les résultats obtenus sur un MSC hiérarchique et explique notre stratégie de fabrication d'un MSC hiérarchique interdigité et d'intégration sur une puce électronique.

A la fin de ce manuscrit, sont résumés tous les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse et les perspectives envisagées qui peuvent ouvrir la voie vers d'autres projets sur les micro-supercondensateurs.





# Chapitre 1. Bibliographie et état de l'art

---

## 1. Généralités et historique sur les supercondensateurs

La problématique du stockage électrochimique de l'énergie a commencé à se poser non seulement avec le développement de la production d'énergie renouvelable provenant de ressources naturelles, parfois intermittentes, mais aussi avec la forte demande des équipements électriques qui ont envahi tous les domaines. Pendant plus d'une décennie, toutes les recherches étaient focalisées sur les batteries Li-ion ou *les accumulateurs* afin d'améliorer leurs performances pour répondre à l'exigence de plusieurs applications. A ce titre, l'utilisation des nanomatériaux dans les électrodes conjuguées aux avancées sur les électrolytes et les techniques de fabrication ont abouti à des résultats probants [1]. Ces avancées ont permis l'amélioration de la densité d'énergie de la batterie Li-ion. En revanche, ces mêmes batteries ne peuvent pas répondre à une intense sollicitation en courant durant un temps très court. Ce besoin, a motivé les chercheurs à se focaliser sur le développement des supercondensateurs, appelés aussi les condensateurs électrochimiques. Les premiers supercondensateurs ont été utilisés comme réservoir complémentaire de stockage des batteries notamment au sein des véhicules hybrides pour fournir de l'énergie durant le freinage régénératif ou l'accélération [2]. Après plusieurs années de développements, le supercondensateur est maintenant reconnu comme un dispositif intermédiaire entre les condensateurs conventionnels, connus pour leur grande puissance mais présentant une faible densité d'énergie, et les batteries [2,3]. Ce concept en termes d'énergie spécifique et de puissance spécifique est présenté sur le diagramme de Ragone pour tous les dispositifs du stockage d'énergie illustrés sur la figure 2 où nous pouvons constater que les supercondensateurs ont comblé l'écart entre les condensateurs et les batteries.

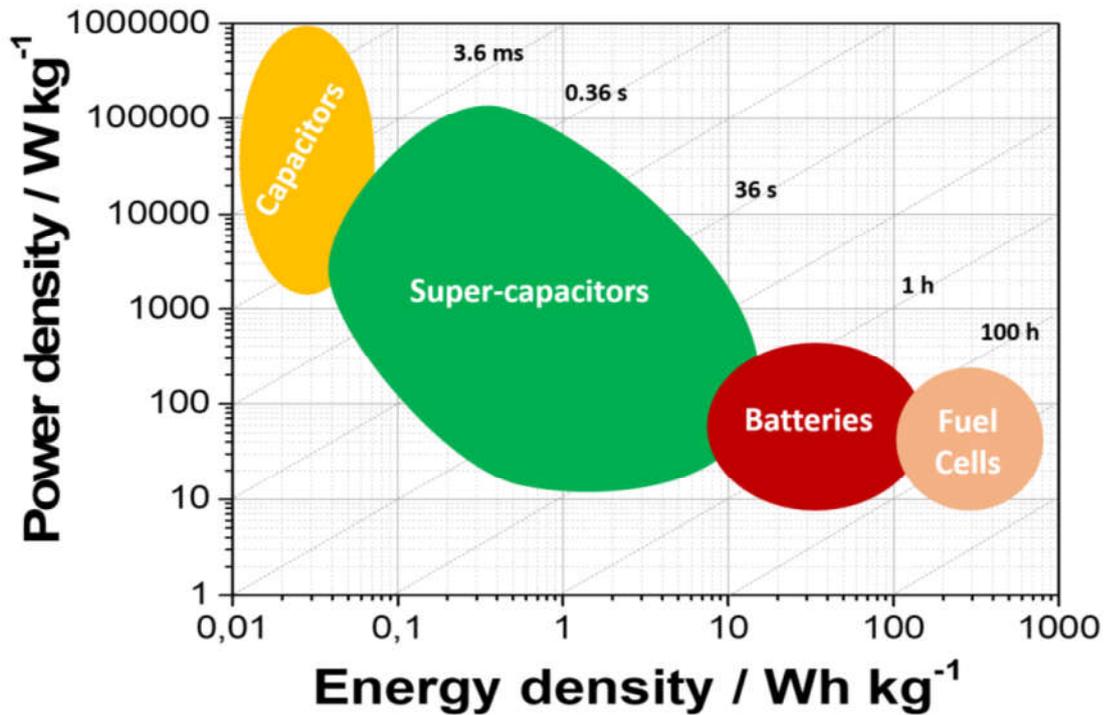
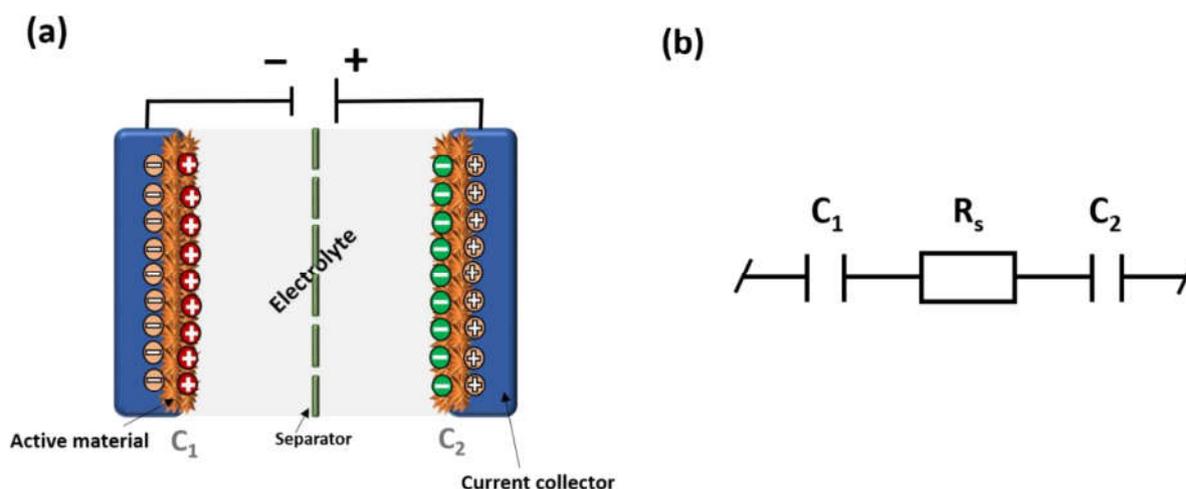


Figure 2 : Diagramme de Ragone des principaux systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie [40].

La configuration d'un supercondensateur (SC) ressemble à celle d'un condensateur classique où le diélectrique a été remplacé par un électrolyte qui contient des ions mobiles. Le stockage de charges d'un SC se réalise au voisinage de la surface des deux électrodes. Lorsqu'on applique une tension à ses bornes, la distribution des cations et des anions provenant de l'électrolyte sur les surfaces des électrodes forme une double couche électrique à deux interfaces électrolyte-électrode (Figure 3-a). C'est pour cela, le SC porte aussi le nom d'un condensateur à double couche électrochimique (*Electrochemical Double Layer Capacitor en anglais* – EDLC).



**Figure 3** : Configuration d'un supercondensateur en faces parallèles après application d'un potentiel à ces bornes et formation de la double couche électrique (a). Circuit électrique équivalent simplifié d'un supercondensateur (b).

Les premiers dispositifs basés sur le stockage de charges dans la double couche étaient brevetés par Becker à *General Electric Corp* en 1957 [4]. Ces EDLCs utilisaient du carbone poreux présentant une large surface spécifique comme matériaux d'électrode. Toutefois, le mécanisme du stockage de charges à l'interface électrolyte-électrode n'est devenu connu qu'à partir de 1966 et depuis ce temps, les premiers essais pour commercialiser ces dispositifs ont été entrepris par *SOHIO* [5] en même temps *Panasonic* a développé ses propres SCs commerciaux appelés *Goldcap*. Entre 1970 et 1980, le professeur *Conway* de l'université d'*Ottawa* a effectué une recherche approfondie sur un autre mécanisme de stockage des charges dans les SCs électrochimiques : il travaillait sur le stockage pseudo-capacitif de charges à base des réactions d'oxydoréduction rapides à l'interface électrolyte / matériaux d'électrodes. Au début des années 90s, il a réussi à fabriquer un SC avec une capacité spécifique élevée à base de dioxyde de Ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) comme matériau actif dans l'électrolyte aqueux de 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [6]. Les recherches scientifiques ensuite se sont multipliées sur le développement des propriétés électrochimiques des SCs et leurs applications sont devenues possibles dans plusieurs domaines (le transport, l'aéronautique, le militaire et l'industrie...). En conséquence, ils se sont imposés fortement sur le marché mondial où les principaux fournisseurs opérants sont actuellement *Maxwell Technologies*, *IOXUS*, *Nippon Chemi-Con*, *LS Mtron* et *Panasonic*.

Les propriétés électrochimiques des SCs sont déterminées par leur capacité (*capacitance en anglais*), leur fenêtre de potentiel et leur densité de puissance et d'énergie. Au regard du schéma équivalent de la figure 3 b, les électrodes de la cellule d'un SC comportent les deux capacités

de la double couche,  $C_1$  et  $C_2$ , qui sont en série avec la résistance équivalente  $R_s$  (en  $\Omega \text{ cm}^2$ ) de diverses contributions résistives telles que les résistances d'électrolyte, des électrodes, d'interface et des collecteurs de courant (Figure 3-b). Il en découle que la capacité totale  $C$  de la cellule est donnée par l'équation (1.1):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1.1)$$

Si les deux électrodes possèdent la même masse, on peut supposer qu'elles ont deux capacités égales ( $C_1 = C_2$ ) et que  $C$  totale présente la moitié de la capacité d'une électrode. L'unité de la capacité est Farads (F) mais celle des SCs a été rapportée en termes de capacité spécifique, c.-à-d. la capacité est normalisée par la masse, la surface et le volume de la cellule ou d'une électrode individuelle. En outre, la mesure de la capacité spécifique d'une seule électrode peut être réalisée à partir d'une cellule à trois électrodes où les deux autres électrodes sont la référence et la contre-électrode.

Dans la littérature, la capacité est définie par la capacité d'un corps à contenir une quantité de charge électrique [7]. Cette capacité est constante au court d'un potentiel  $V$  donné et on peut l'utiliser pour calculer la charge stockée  $\Delta Q$  dans l'électrode (1.2):

$$\Delta Q = C \times \Delta V \quad (1.2)$$

où  $\Delta Q$  est exprimée en coulombs,  $C$ , ou en mA h et  $\Delta V$  présente la largeur de la fenêtre du potentiel. Il s'ensuit que la densité d'énergie  $E$  et la densité de puissance maximale  $P_{\max}$  sont calculées par les équations (1.3) et (1.4) :

$$E = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{QV}{2} \quad (1.3)$$

$$P_{\max} = \frac{V^2}{4R_s} \quad (1.4)$$

où  $E$  est exprimée en joule, J, ou en Wh et  $P$  en watt, W, qui sont normalisées aussi par la masse, la surface ou le volume de la cellule d'un SC.

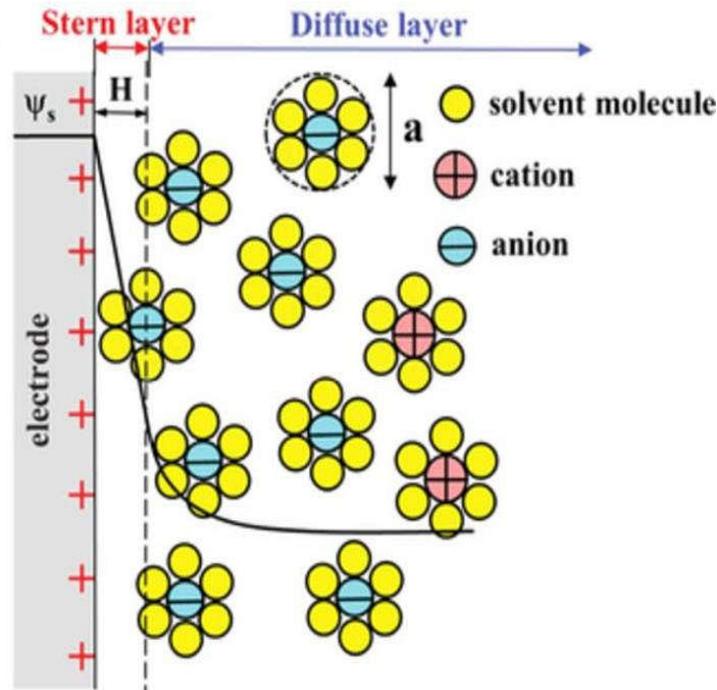
Les équations (1.3) et (1.4) montrent que les densités d'énergie et de puissance augmentent en fonction de la capacité ou du potentiel de travail de dispositif. Ces deux dernières grandeurs dépendent des propriétés intrinsèques du matériau d'électrode et de l'accessibilité des ions d'électrolyte à la surface d'électrode. Dans un SC opérant en électrolyte aqueux, la fenêtre de potentiel est limitée à 1V du fait de l'instabilité de l'électrolyte pour une valeur plus élevée du potentiel à cause de la dégradation de l'eau. Cependant, en milieu organique, les SC à base de

carbone nanoporeux présente des tensions de cellule de 3V. D'autre part, il est possible d'augmenter la puissance en minimisant la résistance interne  $R_s$  d'après l'équation (1.4). Cela demande une amélioration de la conductivité du matériau d'électrode et de l'électrolyte ainsi un bon design de la cellule d'une manière à réduire la distance entre les deux électrodes qui affecte bien la vitesse de diffusion des ions.

Maintenant que nous avons défini les principales caractéristiques d'un SC, il est nécessaire de discuter les différents mécanismes opérationnels du stockage de charges au sein de ce dispositif, non seulement du point de vue fondamental, mais aussi parce que la connaissance des mécanismes de stockage et du transfert de charges constitue une base solide pour le développement de ses performances.

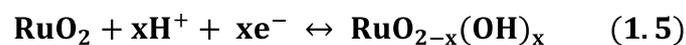
Comme nous l'avons mentionné avant, il existe deux grandes familles de supercondensateurs : Les EDLCs et les pseudo-condensateurs électrochimiques. Bien que le stockage de charges dans les EDLCs s'appuie sur l'absorption/désorption réversibles des ions à la surface des électrodes, le mécanisme microscopique correspondant restait difficilement compréhensible jusqu'à ces dernières années. La théorie de Gouy-Chapman-Stern a prédit qu'au voisinage de la surface d'électrode, la charge d'électrode est équilibrée par la polarisation de l'électrolyte. Le modèle de Stern qui met en accord les deux modèles rapportés par Helmholtz et Gouy-Chapman présenté sur la figure 4, a évoqué une décroissance de la répartition d'excès de charge et du potentiel électrostatique qui se produit dans la zone dite couche diffuse à la surface proche d'électrode et qui dépend de la concentration d'électrolyte et de la permittivité du solvant. Ces auteurs ont prédit que l'augmentation de la concentration d'électrolyte ou du potentiel appliqué entraîne une augmentation de la capacité mais dans le cas d'une électrode graphitique et dans un électrolyte très concentré, la théorie de Gouy-Chapman-Stern ne tient pas en compte des corrélations ioniques et de la surface accessible aux ions [7].

En général, les matériaux utilisés pour les électrodes de EDLCs sont des matériaux carbonés parce qu'ils possèdent une large surface spécifique et une bonne conductivité électrique notamment les carbones activés qui sont largement utilisés depuis que les SCs ont vu le jour, les carbones dérivés de carbures (CDC) qui ont attirés beaucoup d'attentions récemment, les nanotubes de carbone (CNTs) présentant une stabilité thermique et mécanique élevée puis les feuillets de graphène [3, 119]. Ces électrodes capacitives offrent une meilleure cyclabilité qui est caractérisée par une forme rectangulaire en voltammétrie cyclique et par un profil charge/décharge linéaire en galvanométrie cyclique.



**Figure 4** : Représentation schématique de la double couche électrique selon le modèle de Stern où  $H$  présente la distance de la double couche électrique dans le modèle de Helmholtz et  $\psi_s$  le potentiel de la surface d'électrode [29].

En ce qui concerne la deuxième famille de SCs, le mécanisme pseudo-capacitif du stockage de charges est basé sur des réactions d'oxydoréduction rapide à l'interface matériau d'électrode – électrolyte [8]. Ces réactions entraînent une capacité très élevée en comparaison avec celle des EDLCs. Cependant les constantes de temps de ces réactions sont plus grandes que les réactions d'adsorption/désorption et, pour cela les pseudo-condensateurs ont une densité de puissance relativement plus faible que celle des EDLCs. Les matériaux pseudo-capacitifs utilisés comprennent les polymères conducteurs tels que polyaniline, polypyrrole et leurs dérivés, et aussi les oxydes de métaux nobles et de transition. Les oxydes métalliques doivent avoir une bonne conductivité électronique et deux états d'oxydation ou plus sur une plage de potentiel continu sans changement de structure ou de phase irréversible [2,3].  $\text{RuO}_2$  est un oxyde métallique de transition très étudié pour les applications SCs grâce à sa bonne conductivité électronique ayant aussi trois différents degrés d'oxydation dans la plage de potentiel 0-1.2 V. Son comportement dans un électrolyte acide implique un transfert de charge réversible et rapide accompagné d'une électro-adsorption à la surface de ses particules où l'état d'oxydation de Ru peut passer de Ru(II) à Ru(IV) suivant l'équation (1.5) :



Où  $0 \leq x \leq 2$ . Même si la capacité spécifique de ce matériau peut atteindre théoriquement 2000 F/g, son coût reste trop élevé pour commercialiser les supercondensateurs  $\text{RuO}_2$ . D'autres oxydes de métaux de transition ont été étudiés. Les premières études investies sur ce type de matériaux étaient effectuées sur l'oxyde de nickel et l'oxyde de cobalt mais récemment l'oxyde de manganèse a été largement étudié du fait qu'il se trouve sous forme d'une dizaine de structures avec différentes propriétés physiques et électrochimiques [9,10,11].  $\text{MnO}_2$  a été utilisé comme matériau d'électrode dans ces travaux de thèse et nous allons discuter en détail le mécanisme de stockage des charges de ce matériau dans le troisième chapitre.

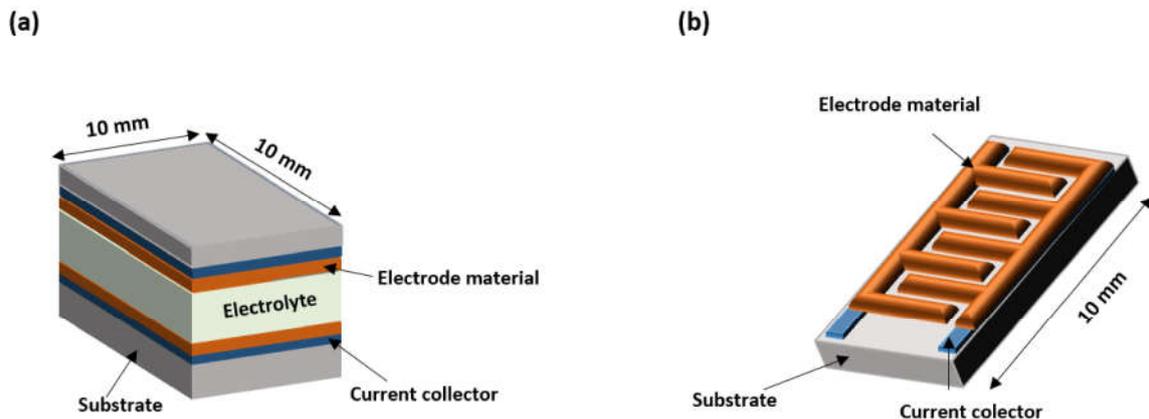
Avec les progrès de la miniaturisation électronique, la tendance se situe à la réduction de la taille des SCs grâce à des techniques performantes de fabrication et des technologies très avancées donnant lieu à la mise au point de micro-supercondensateurs (MSC). Les caractéristiques électrochimiques de ces MSCs, qui dépendent principalement des propriétés physiques et chimiques du matériau actif et d'électrolyte, ne sont pas différentes de celles des SCs.

## **2. Etat de l'art sur les micro-supercondensateurs (MSCs)**

### **2.1. Architectures des MSCs et grandeurs caractéristiques**

Le terme « micro-supercondensateur » a été adopté, par analogie avec le terme 'micro-batterie', pour définir un supercondensateur miniaturisé [12]. Ce micro dispositif de stockage électrochimique a la même configuration qu'un supercondensateur macroscopique constituée de deux électrodes émergées dans un électrolyte aqueux ou solide. L'empreinte surfacique d'un MSC varie entre un centimètre carré ( $\text{cm}^2$ ) et quelques millimètres carrés ( $\text{mm}^2$ ) sur lesquelles les collecteurs de courant, les matériaux actifs et l'électrolyte (dans le cas solide) sont déposés sous forme de couche minces (Figure 5-a). Cette configuration empilée de matériaux est cependant difficile à mettre en place pour les MSCs du fait de la problématique liée à l'électrolyte. En effet, il est difficile à ce jour de mettre au point électrolyte solide de SC qui a la conductivité ionique d'un électrolyte liquide. Dès lors que l'on utilise un électrolyte présentant une faible conductivité ionique, les performances en puissance du SC ou MSC sont dégradées. C'est pourquoi, les MSCs sont en général sous forme de deux électrodes en topologie interdigitée, c.-à-d. l'électrode positive et l'électrode négative sont côte à côte sur le même substrat planaire dont la structure est rigide ou flexible, et sont espacées d'un serpentín isolant comme il est indiqué sur la figure 5-b. La quantité de matériaux actifs est négligeable devant la masse du

dispositif complet et le volume d'un MSC ne dépasse pas  $1 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ mm}$ , La surface étant un élément essentiel dans la course à la miniaturisation, les grandeurs caractéristiques des MSCs sont normalisées par l'empreinte surfacique où la capacité spécifique du dispositif / d'une électrode seule, la densité d'énergie et la densité de puissance sont exprimées respectivement en  $\text{mF cm}^{-2}$ ,  $\mu\text{Wh cm}^{-2}$  et  $\text{mW cm}^{-2}$ .



**Figure 5** : Schéma d'un micro-supercondensateur en configuration empilée (a) et d'un MSC en configuration interdigitée (b).

## 2.2. De la bi-dimension à la topographie tridimensionnelle

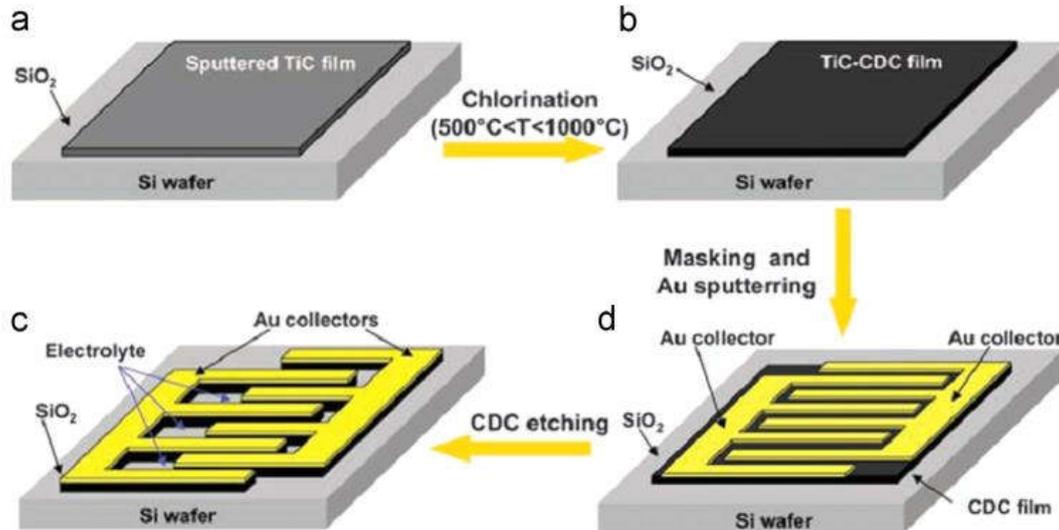
### 2.2.1. Les micro-supercondensateurs planaires (2D)

Le vieux modèle des MSCs a été inspiré de l'architecture bidimensionnelle (2D) empilée des microbatteries. Comme les supercondensateurs conventionnels, les matériaux capacitifs et pseudo-capacitifs ont été utilisés pour les électrodes de MSCs mais avec des techniques de dépôt des couches minces compatibles avec la fabrication microélectronique tels que la pulvérisation cathodique, l'électrodéposition, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'impression à jet d'encre, le dépôt de couches atomiques (ALD), le dépôt par électrospray et plusieurs autres techniques. Au début des années 2000s, le premier MSC en architecture 2D a été fabriqué en empilant successivement un film mince de  $\text{RuO}_2$ , un électrolyte solide de type LIPON et un autre film de  $\text{RuO}_2$  [13]. Ce dispositif a délivré une capacité volumique de  $38 \text{ mF cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$  mais sa capacité a chuté par 53% à 500 cycles de charge/décharge seulement. De plus, la faible conductivité ionique du LIPON (électrolyte solide de microbatteries tout solide au lithium) pénalise les performances en puissance de ce MSC. Plus tard, Kim et al. ont développé un MSC 2D à base des couches minces d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) déposées par la

technique de pulvérisation et ce MSC a montré des performances comparables à celles du MSC RuO<sub>2</sub>/LIPON/RuO<sub>2</sub> [14]. Cette configuration empilée n'est donc pas optimale d'un point de vue résistance [15]. En effet, l'adoption de la topologie interdigitée (électrodes côte à côte) a apporté de nombreux avantages aux MSCs permettant leurs utilisations en électrolyte liquide. Ainsi leurs intégrations au sein de puces seraient facilitées si l'électrolyte liquide était encapsulé sous un « capot » étanche ou si un électrolyte solide présentait une conductivité ionique suffisante pour assurer le transport rapide des ions d'une électrode à une autre. Parmi les premiers travaux rapportés sur les MSCs en architecture interdigitée sont ceux de Sung et al. publiés en 2003 [16]. Leur prototype consiste à réaliser une photolithographie et une gravure humide d'un film mince d'or (collecteur de courant) déposé sur un substrat de silicium (Si) comme une base des microélectrodes. Une polymérisation électrochimique des polymères conducteurs (polypyrrole (PPy) et poly-(3-phenylthiophene) (PPT)) a été réalisée par la suite pour construire un MSC interdigité composé de 50 paires de microélectrodes parallèles avec un espacement de 50 µm. La capacité spécifique rapportée sur ces MSCs varie entre 1.6 et 14 mF cm<sup>-2</sup> dans deux différents électrolytes liquides H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. Compte tenu des fuites possibles par l'utilisation des électrolytes liquides dans certaines applications, ces auteurs ont développé des MSCs tout solide en utilisant des nouveaux électrolytes de type polymère-gel (PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et PNA/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-EC/PC) sur des substrats flexibles [17].

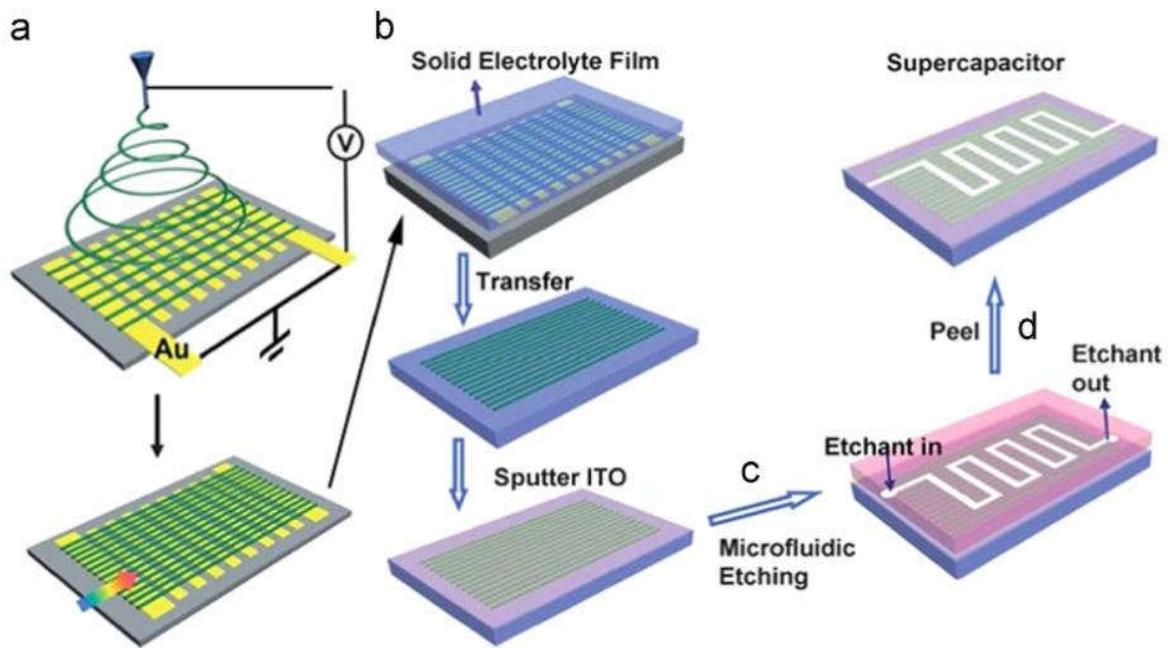
Après l'exploration des MSCs interdigités à base des polymères, les matériaux carbonés ont été utilisés à leur tour comme matériaux d'électrode pour ce type de MSCs.

Pech et al. ont étudié la possibilité de déposer le carbone activé (*activated carbon en anglais*, AC) par la technique d'impression à jet d'encre sur des microélectrodes d'or interdigitées et leur dispositif a montré une capacité spécifique moyenne de 0,4 mF cm<sup>-2</sup> [19]. Ces MSCs à base de AC ont souffert d'une faible réponse en fréquence à cause de la diffusion limitée des ions à l'intérieur des pores du matériau. Durant la même période, les groupes de Gogotsi et de Simon ont conjointement développé un MSC à base de CDC sur un substrat de Si par la conversion du carbure de titane (TiC) [20]. Leur prototype est initié par le dépôt de pulvérisation d'une couche massive de TiC sur un wafer de Si suivi par le procédé de chloration pour extraire le Ti de TiC et former un film mince de CDC. Finalement, une étape de photolithographie puis une gravure sélective de CDC ont été réalisées pour fabriquer un MSC planaire interdigité présenté sur la figure 6. La capacité volumique de ce dispositif a atteint 180 F cm<sup>-3</sup> dans l'électrolyte TEABF<sub>4</sub> et 160 F cm<sup>-3</sup> dans 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure 6** : Schéma de la procédure de fabrication d'un MSC à base d'un film de TiC-CDC intégré dans un wafer de silicium [20].

Les travaux sur les MSCs interdigités à base des matériaux pseudo-capacitifs sont peu nombreux. La figure 7 illustre une nouvelle méthode développée par Cao et al. pour fabriquer un pseudo-MSC planaire [21]. Leur stratégie consiste à réaliser un électrofilage (*electro-spinning en anglais*) des nanofibres de MnO<sub>2</sub> sur des microélectrodes d'or fabriquées sur un substrat de verre. Ensuite, la couche formée de MnO<sub>2</sub> a été transférée à l'aide d'un électrolyte solide sur un autre substrat revêtu d'un film conducteur de ITO (50 - 100 nm). Finalement, les doigts interdigités de MnO<sub>2</sub>/ITO ont été dessinés par la technique de gravure micro-fluidique. Le dispositif obtenu a affiché une capacité spécifique de 338,1 F g<sup>-1</sup> dans 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à une faible densité de courant de 0,5 mA cm<sup>-2</sup> mais il a montré une grande résistance à densités de courants plus élevées. Un autre pseudo-MSC à base des électrodes interdigitées de RuO<sub>2</sub> hydraté a été rapporté par Dinh et al. [22]. Leur procédé de microfabrication est basé sur la gravure humide par lift-off pour élaborer des doigts interdigités de RuO<sub>2</sub>/Au et leur MSC a montré une capacité spécifique de 13 mF cm<sup>-2</sup> pour une épaisseur de 100 nm de RuO<sub>2</sub> dans 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Récemment, les nitrures de métaux de transitions ont attirés beaucoup d'attention du fait qu'ils possèdent une bonne conductivité électrique et une grande résistance à la corrosion [120, 121]. Robert et al. ont fabriqué un MSC 2D interdigité à base des films minces de nitrure de vanadium (VN) pulvérisés sur un substrat de silicium [122]. Leur dispositif a délivré une densité d'énergie de 2 μWh cm<sup>-2</sup> dans 1M KOH pour une épaisseur de VN de 340 nm.



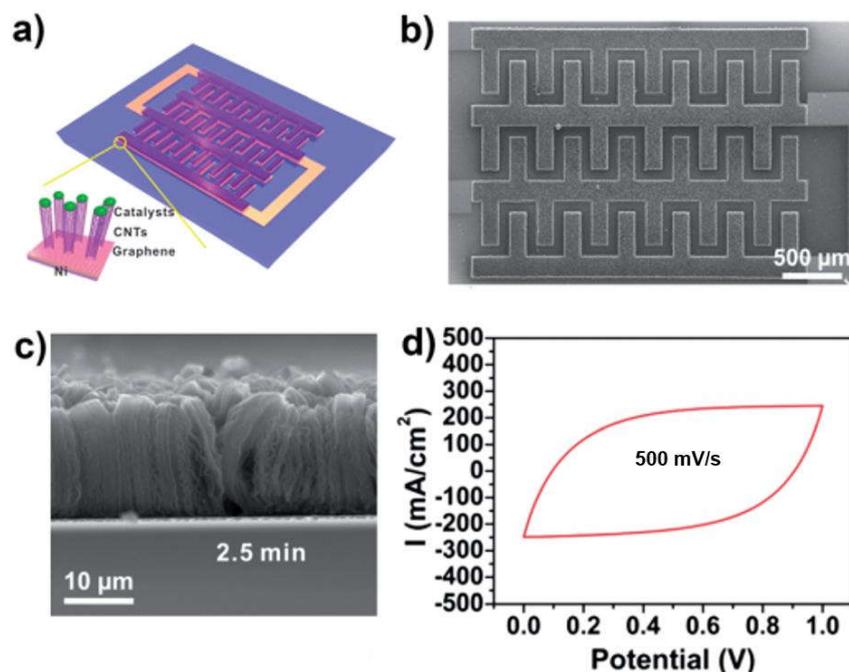
**Figure 7:** Représentation d'un dépôt des nanofibres de MnO<sub>2</sub> par électrofilage sur les microélectrodes d'or (a). Procédé de fabrication des MSCs planaires par gravure microfluidique (b) [21].

Même si des progrès significatifs ont été réalisés dans le développement des MSCs planaires, leurs performances ne répondent pas aux exigences des dispositifs microélectroniques les plus élevées. D'une manière concrète, le défi majeur dans la conception et la fabrication des MSCs 2D consiste les intégrer aux micro-puces électroniques. Dès qu'on miniaturise un dispositif, nous limitons la quantité de matériaux actifs embarquée. L'énergie et la puissance de ces MSCs dépendant principalement de la surface développée des microélectrodes, la réduction de la taille d'un MSC entrainera une diminution de sa capacité et par conséquent de sa quantité d'énergie spécifique.

### 2.2.2. Les micro-supercondensateurs tridimensionnels (3D)

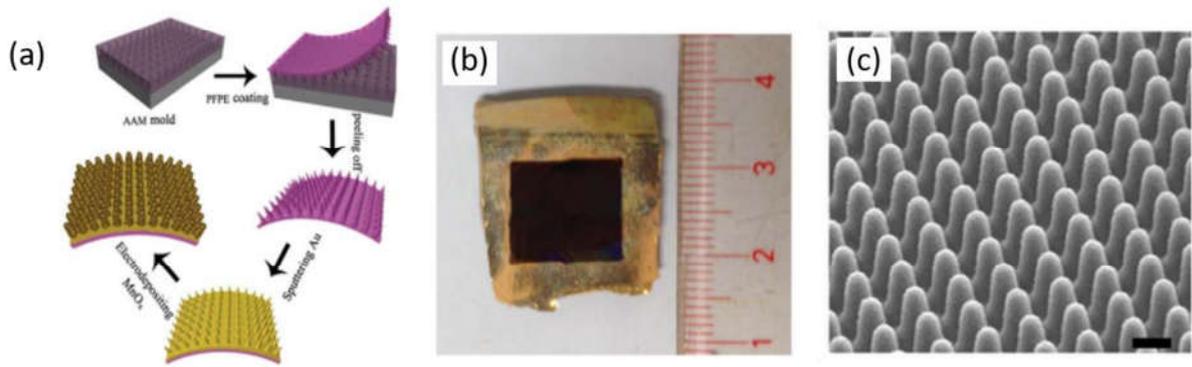
Afin d'améliorer les performances énergétiques des MSCs tout en gardant leur empreinte surfacique réduite, des électrodes en architecture tridimensionnelle (3D) ont été élaborées avec un rapport surface/volume élevé pour augmenter les réactions inter-faciales des matériaux utilisés sur une surface étendue. La plupart des microélectrodes 3D qui ont été rapportées en littérature sont à base des nanostructures ou des microstructures sous forme d'un réseau 3D verticalement aligné avec une bonne adhérence sur le substrat [12]. En 2009, Jiang et al. ont fabriqué un MSC 3D à base des électrodes interdigitées de carbone nanostructuré [28]. Dans

leur design, une photolithographie a été réalisée dans un premier temps pour dessiner des électrodes conductrices interdigitées sous forme de peigne (*comb-like electrode en anglais*) composées de trois couches métalliques. Ensuite, la croissance des nanotubes de carbone (CNTs) a été réalisée par un dépôt CVD sur la dernière couche catalytique de Fe. Le MSC obtenu a délivré une capacité spécifique de  $428 \mu\text{F cm}^{-2}$  dans un électrolyte de type liquide ionique ([BMIM] [BF<sub>4</sub>]). Par un procédé identique schématisé sur la figure 8-a, Lin et al. ont combiné une couche de graphène avec les CNTs ce qui permettait d'obtenir une capacité spécifique plus élevée de  $3,93 \text{ mF cm}^{-2}$  dans un liquide ionique avec une bonne cyclabilité à grandes vitesses de scan ( $500 \text{ mV s}^{-1}$ ) [18].



**Figure 8** : Représentation d'un MSC 3D à base des CNTs (a) et une vue de dessus (b) et en coupe (c) des images MEB de ce MSC. Une voltammétrie cyclique du même dispositif à  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (d) [18].

Une technique d'impression douce (*soft printing en anglais*) a été développée par Qiu et al. avec laquelle ils ont fabriqué une électrode 3D de ( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) en surface à base des nanocônes de  $\text{MnO}_2/\text{Au}$  pour un pseudo-MSC [23]. Le collecteur de courant sous forme d'un film mince d'or a été pulvérisé sur les nanocônes de PTPe ( $1,7 \mu\text{m}$  de longueur) et le dépôt du matériau actif  $\text{MnO}_2$  a été ensuite effectué par l'électrodéposition (figure 9-a). La capacité massique de cette électrode a atteint  $840 \text{ F g}^{-1}$  ( $88 \text{ mF cm}^{-2}$ ) à une densité de courant de  $2 \text{ A g}^{-1}$  dans  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ .



**Figure 9** : Procédé de fabrication d'une électrode 3D flexible à base des nanocônes (a). Photographie d'une électrode 3D à base des nanocônes de  $\text{MnO}_2/\text{Au}$  après préparation (b). Une vue de dessus par MEB de même électrode (c) [23].

Un autre groupe a élaboré des piliers de Ti pour construire le support 3D d'un MSC en utilisant la technique d'impression sélective par fusion laser (*Selective laser melting printing en anglais*) [24]. Leur MSC à base des électrodes 3D de PPy/Ti, dans un électrolyte de type gel ( $\text{PVA-H}_3\text{PO}_4$ ), a démontré une capacité volumique de  $2,4 \text{ F cm}^{-3}$  à  $3,74 \text{ mA cm}^{-3}$  et  $213,5 \text{ Wh m}^{-3}$  de la densité d'énergie volumique correspondante mais leur technique d'assemblage des électrodes (configuration à deux faces parallèles) n'est pas compatible avec la microfabrication électronique. Pour résumer les travaux qui ont été rapportés dans la littérature sur les MSCs-3D, la table.1 représente presque toutes les caractéristiques et les propriétés électrochimiques de ces dispositifs.

*Table 1 : Les performances électrochimiques rapportées sur les MSCs 3D [38].*

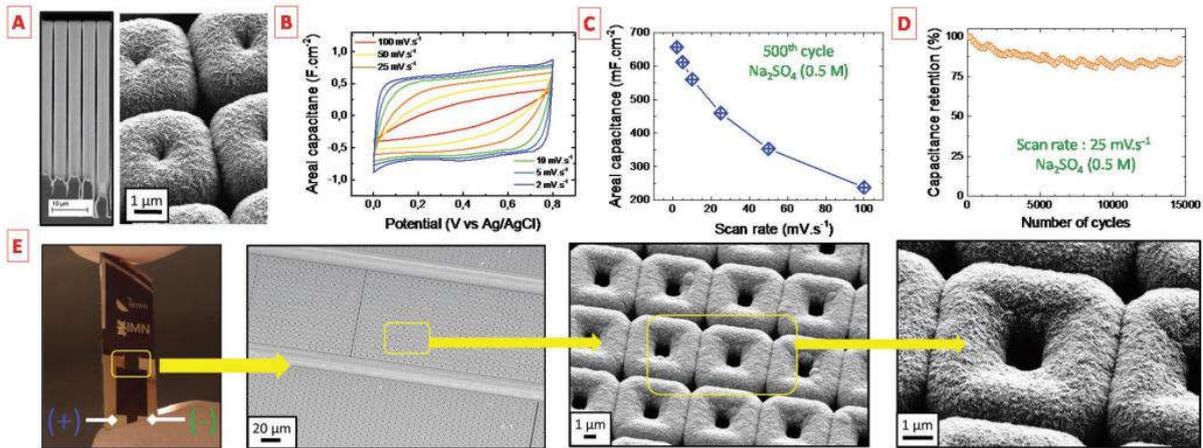
Matériau d'électrode/ Techniques de dépôt/ Epaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	Structures 3D / Profondeur ( $\mu\text{m}$ )	Capacité spécifique d'électrode ( $\text{mF cm}^{-2}$ )	Densité de puissance surfacique ( $\text{mW cm}^{-2}$ )	Configuration de dispositif	Electrolyte/ Fenêtre de potentiel (V)	Réf
MnO <sub>2</sub> par électrodéposition / 0,015	Nanopores d'or / 0.75	1	0,45	Interdigitée	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[33]
PANI par électrodéposition / 0,022	Nanopores d'or / 0.1	3,8	0,41	Faces parallèles	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0,8 V	[35]
Ppy par électrodéposition / 0,1	Nano-arbres de Si / 50	28	0,8	Faces parallèles	Liquide ionique / 1,5 V	[36]
RuO <sub>2</sub> par électrodéposition / 0,67	Nanotubes de Pt / 10-20	320	---	Electrode seule	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 1,3 V	[34]
Carbone par CVD / 0,002	Nanofils de Si / 120	325	---	Electrode seule	EMIM-TFSI / 2,7 V	[32]
RuO <sub>2</sub> par électrodéposition / ---	Nanomures de carbone / 12	1094	31,3	Faces parallèles	PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /SiWa / 0,9 V	[37]
Laser-Scribed graphene (LSG) et MnO <sub>2</sub> par électrodéposition / 1	LSG 3D / 15	1536	1	Interdigitée	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0,9 V	[30]
RuO <sub>2</sub> par électrodéposition / ---	Macropores d'or / 80	3473	7,9	Faces parallèles	PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /SiWa / 0,9 V	[31]

### 3. Objectifs de la thèse

#### 3.1. Motivation et stratégies

Une grande partie des recherches sur la fabrication des MSCs 3D portent sur l'ingénierie des matériaux d'électrode et de leur architecture. Cependant, l'intégration pratique et l'association à des dispositifs électroniques miniatures restent difficiles en raison de la répartition complexe du routage électronique pour entre-connecter les différentes parties d'un circuit intégré (CI) sur une puce. De ce fait, Lethien et al. ont usiné des substrats de silicium, avec des technologies plus adaptées à la micro fabrication des puces, pour former un support 3D des électrodes enterré dans le substrat [25]. Le premier MSC-3D interdigité à base des microstructures de Si a été fabriqué au cours des travaux de thèse de E. Eustache sous la direction de T. Brousse et C. Lethien en utilisant la technologie compatible CMOS (*acronyme de Complementary Metal Oxide Semiconductor en anglais*) [26]. Leur procédé est basé sur une gravure ionique réactive profonde des microstructures de Si au sein des doigts interdigités (2 mm de longueur, 100  $\mu\text{m}$  d'espacement et 20  $\mu\text{m}$  d'espacement). Ensuite, un dépôt conforme d'un collecteur de courant de Pt a été effectué par ALD sur ces microstructures puis un électrodépôt de  $\text{MnO}_2$  comme matériau d'électrode illustré sur la figure 10-A. Un MSC-3D à base des microtubes de  $\text{MnO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$  (4  $\text{mm}^2$  d'empreinte surfacique et 50  $\mu\text{m}$  de profondeur) avec une épaisseur de  $\text{MnO}_2 < 500 \text{ nm}$  a affiché une capacité surfacique de 113  $\text{mF cm}^{-2}$  à 1  $\text{mA cm}^{-2}$  et 10  $\mu\text{Wh cm}^{-2}$  de la densité d'énergie correspondante dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 0.5 M. Ce MSC-3D a montré une bonne cyclabilité où sa capacité spécifique a chuté par 20% seulement après 15000 cycles de charge/décharge à une vitesse de balayage de 25  $\text{mV s}^{-1}$ .

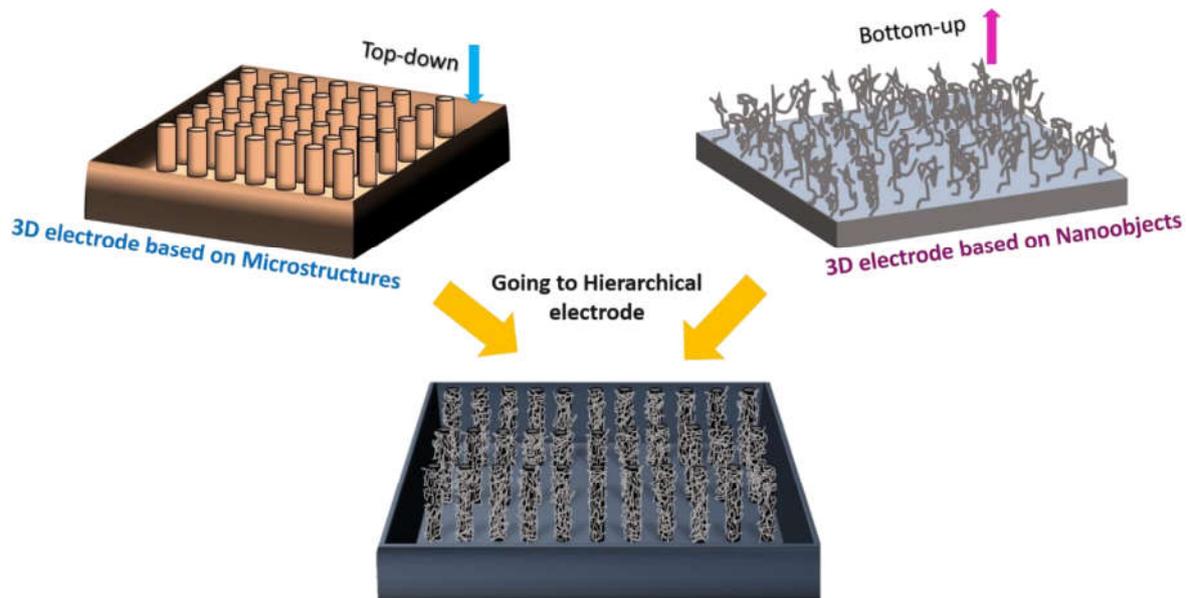
Ces résultats convaincants ont ouvert la voie à nos travaux de thèse qui sont financés par RS2E dans le cadre du projet ANR MECANANO pour repousser les performances de ces microsystèmes basés sur le réseau vertical 3D de microstructures dans un wafer de Si.



**Figure 10** : Analyse MEB de la surface d'une électrode 3D à base des microtubes de MnO<sub>2</sub>/Pt/Si (A). CV des électrodes 3D pour différentes vitesse de balayage de 2 à 10 mV s<sup>-1</sup>(B) et tracé de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage (C). Taux de décharge en fonction du nombre de cycles à 25 mV s<sup>-1</sup> d'un MSC 3D interdigité (D). Vue d'ensemble de ce MSC de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique (E) [26].

Notre stratégie, consiste à développer des électrodes 3D avec des micro/nano structures en suivant deux principales approches. Une première approche descendante (top-down), identique à celle qui était rapportée dans la thèse précédente et basée sur la technique de photolithographie et de gravure ionique sèche. Nous avons développé ces techniques avec des modèles de microstructures offrant des gains en surface plus intéressants. En parallèle, une deuxième approche ascendante (bottom up) a été utilisée pour faire la croissance d'un réseau 3D de nanofils directement sur le substrat de Si en procédant par deux différentes techniques. La première consiste à faire la croissance des nanofils d'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) en utilisant le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS), synthèse générée par un recuit thermique rapide (*Rapid Thermal Annealing, RTA en anglais*). La seconde approche consiste à la synthèse hydrothermale de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO). En aucun cas, l'ensemble des matériaux utilisés ici n'est électrochimiquement actif. Nous utilisons le Si, le SiO<sub>2</sub> ou le ZnO comme squelette de déploiement de la surface spécifique. Pour atteindre des gains en surface plus importants, l'objectif primordial de cette thèse vise à combiner ces deux approches (top-down et bottom up) pour fabriquer des électrodes hiérarchiques intégrées en puce permettant d'augmenter la densité d'énergie et de puissance d'un MSC (voir figure 11). Etant donné que les surfaces développées des électrodes sont très complexes, nous avons utilisé l'ALD et l'électrodéposition pulsée comme techniques de dépôts des couches minces actives pour assurer un revêtement conforme des matériaux sur l'ensemble de ces surfaces. Finalement, des techniques de caractérisation électrochimiques et structurales des matériaux ont été utilisées

pour mener à bien notre étude telles que la voltammétrie cyclique et le cyclage galvanostatique, la diffraction des rayons X (DRX), et les spectroscopies MEB, XPS et Raman.



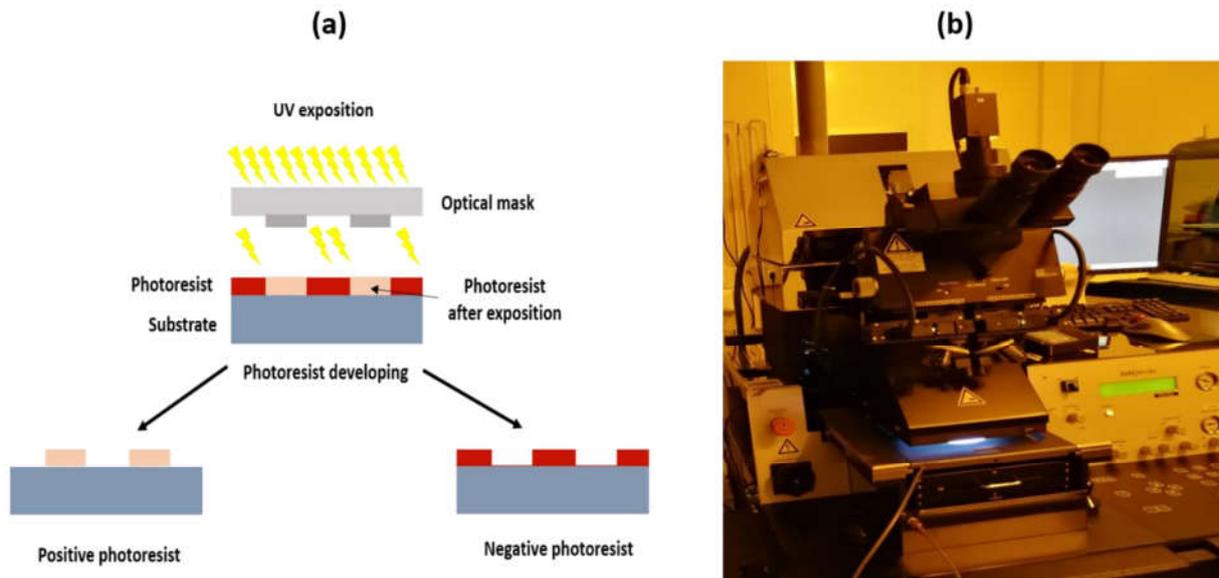
**Figure 11** : Représentation schématique de notre stratégie de thèse allant d'une électrode 3D à une électrode hiérarchique.

## 3.2. Techniques de fabrication et de caractérisation

### 3.2.1. La photolithographie

La photolithographie est le procédé du transfert des formes géométriques d'un masque optique à la surface d'un substrat de silicium à travers l'exposition d'une résine photosensible à une radiation UV. Ce procédé implique différentes étapes comme suit (voir la figure 12-a) :

- Application d'un film mince d'une résine sur le wafer de Si par le spin-coating.
- Un recuit ou autrement dit un "soft-bake" de substrat pour durcir la résine et évaporer les solvants y contenus.
- Exposition au rayonnement UV après alignement du masque en mode proximité ou en contact avec le substrat pour y transférer ses motifs.
- Développement de la résine dans un développeur ou révélateur pour enlever les zones fragilisées par UV et obtenir une copie du masque sur le substrat.



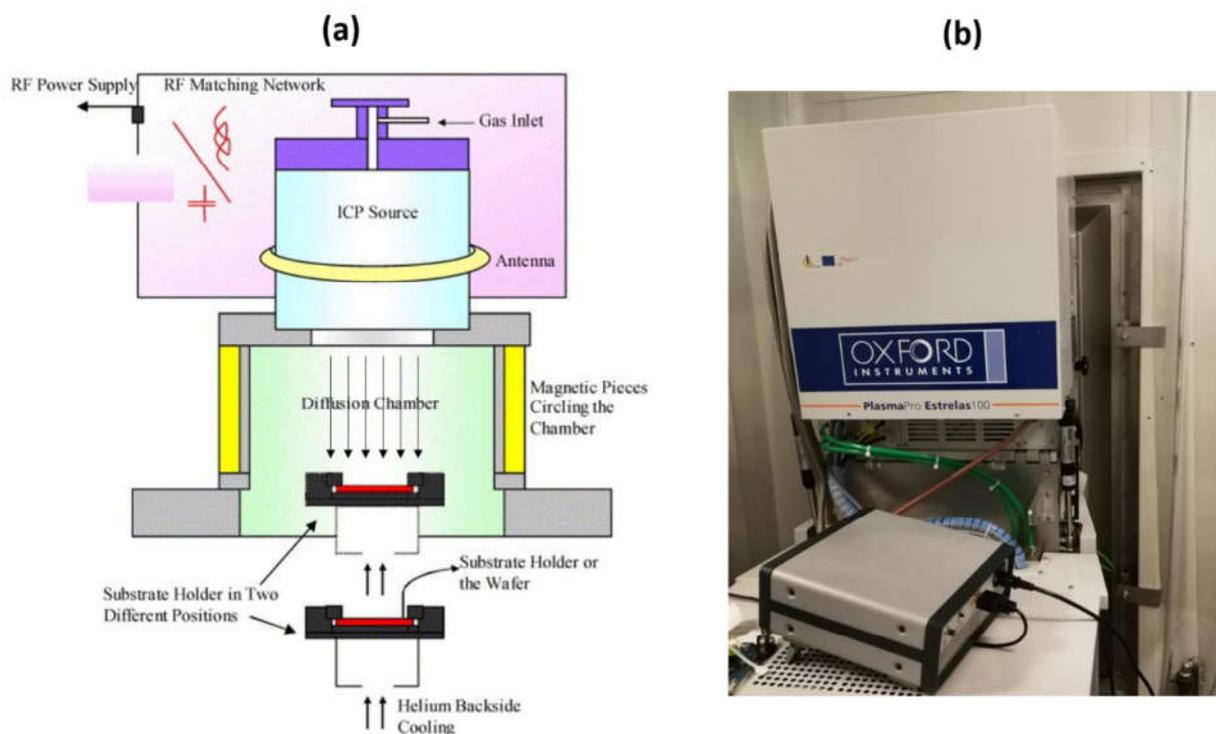
**Figure 12** : Schéma d'un procédé de photolithographie (a). Photographie d'un masqueur MA/BA6 SUSS au cours d'une insolation UV (b).

Il existe deux types de résines photosensibles ; une résine positive pour laquelle le rayonnement UV provoque une rupture des macromolécules dans les zones exposées d'où leur solubilité dans le révélateur ; une résine négative pour laquelle la radiation UV conduit à une polymérisation des zones exposées d'où leur tenue au solvant de développement. Dans ces travaux de thèse, les étapes de la photolithographie ont été effectuées à la centrale de microfabrication de l'IEMN. Nous avons utilisé deux résines positives SPR-220 et AZ-4562 qui ont été insolées à l'aide d'un aligneur MA/BA6 SUSS Microtec (présenté sur la figure 12-a) avec une lampe UV d'une longueur d'onde  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .

### 3.2.2. Gravure ionique réactive

La gravure ionique réactive (*Reactive-ion etching, RIE en anglais*) est une technologie de type gravure sèche utilisée en microfabrication. Son appellation vient de l'utilisation d'un plasma généré par un champ électromagnétique, contenant des espèces ionisées pour éliminer sélectivement le matériau déposé sur les wafers. Le procédé RIE combine à la fois la gravure physique et la gravure chimique, c.-à-d. il est basé sur le bombardement de la surface à graver par des ions de gaz neutre comme  $\text{O}_2$  et Ar en même temps la gravure chimique s'effectue par des ions qui attaquent chimiquement la surface non protégée.

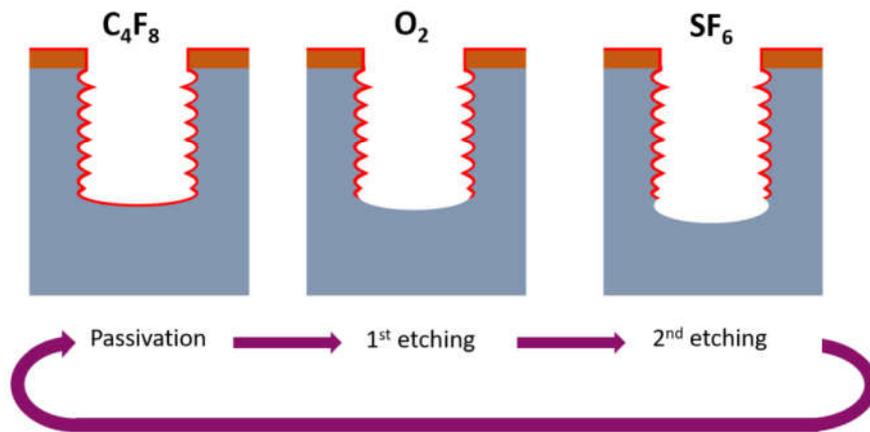
Pour usiner les wafers de silicium, il existe un autre type de RIE appelé gravure ionique réactive profonde (*deep reactive-ion etching, DRIE en anglais*) qui est utilisé dans les systèmes à plasma à couplage inductif (ICP). Dans ce type de système, le plasma est généré par un fort champ magnétique alimenté par un générateur de radiofréquences (RF) généralement réglé à 13,56 MHz pour augmenter la densité des espèces ionisées. La figure 13-a présente un schéma simplifié d'un système DRIE en configuration de deux plaquettes parallèles (deux bobines RF parallèles). L'ICP est utilisée comme source d'ions de haute densité permettant d'augmenter la vitesse de gravure tandis que la polarisation RF est appliquée afin de créer des champs électriques directionnels à proximité du wafer pour obtenir des profils de gravure anisotropes.



**Figure 13** : Représentation simplifiée d'un système DRIE (a) [39]. Photographie de l'équipement ESTRELAS utilisé pour la technique DRIE (b).

Dans ces travaux de thèse, nous avons gravé le silicium par la technique DRIE en utilisant le procédé Bosch qui offre des rapports d'aspect très élevés. Ce procédé consiste à alterner une étape de passivation par un film de téflon ( $C_4F_8$ ) pour protéger les parois latérales de la microstructure de Si et une étape de gravure par un gaz fluoré ( $SF_6$ ) [27]. Puisque le  $SF_6$  ne réagit pas chimiquement avec le polymère de passivation, une pré-étape de gravure de  $C_4F_8$  s'effectue en bombardant la surface de la couche de passivation par un plasma d'ions  $O_2$  pour dépassiver la surface puis graver le Si avec le  $SF_6$  comme il est indiqué sur la figure 14. La

succession cyclique de ces étapes produit des profils anisotropiques avec des ondulations appelées "scallopings" au niveau des flancs verticaux gravés. Les gravures de nos wafers de Si par le procédé Bosch ont été réalisées à l'aide d'un équipement Oxford PlasmaPro 100 Estrelas à l'IEMN (voir figure 13-b).



**Figure 14** : Schéma représentatif d'un cycle de gravure par le procédé Bosch.

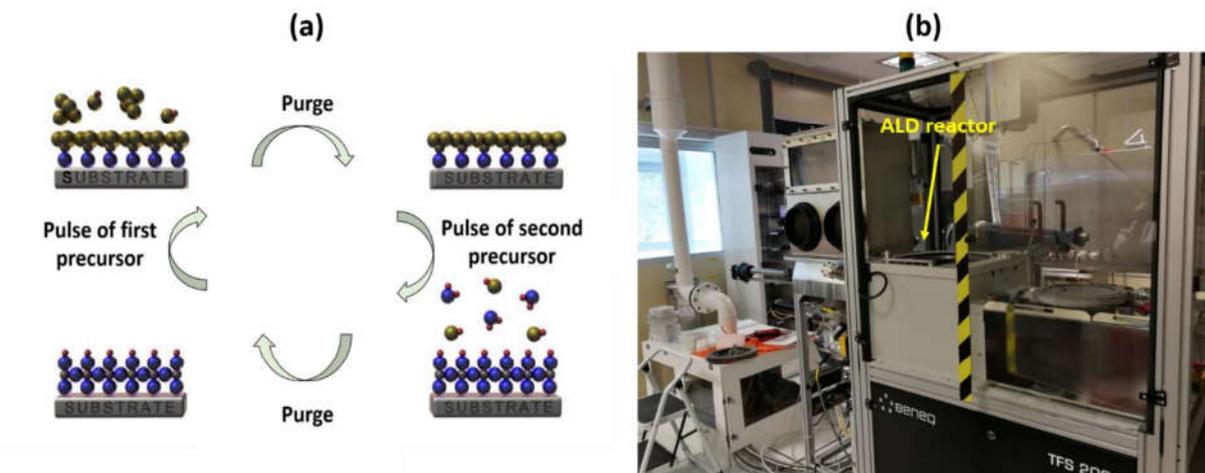
### 3.2.3. Dépôt des couches atomiques

L'*Atomic Layer Deposition* (ALD) est une technique de dépôt chimique des couches ultra minces qui assure une très bonne conformité sur toutes les surfaces. Le procédé ALD consiste à exposer la surface d'un substrat à différents précurseurs et il se déroule par des cycles comprenant 4 étapes:

- 1- Un pulse d'un premier précurseur qui va réagir sur la surface de substrat.
- 2- Une purge avec un gaz inerte pour évacuer les réactifs et les produits n'ayant pas réagi.
- 3- Un pulse d'un deuxième précurseur pour réagir avec le premier réactif qui est déposé sur la surface.
- 4- Une fois la réaction terminée, tous les sous-produits sont éliminés par une purge, une monocouche du matériau voulu est déposée sur le substrat (voir la figure 15-a).

Ces étapes sont répétées jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée qui dépend aussi de la température de la réaction et des temps de pulse. Les dépôts ALD du Pt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO réalisés

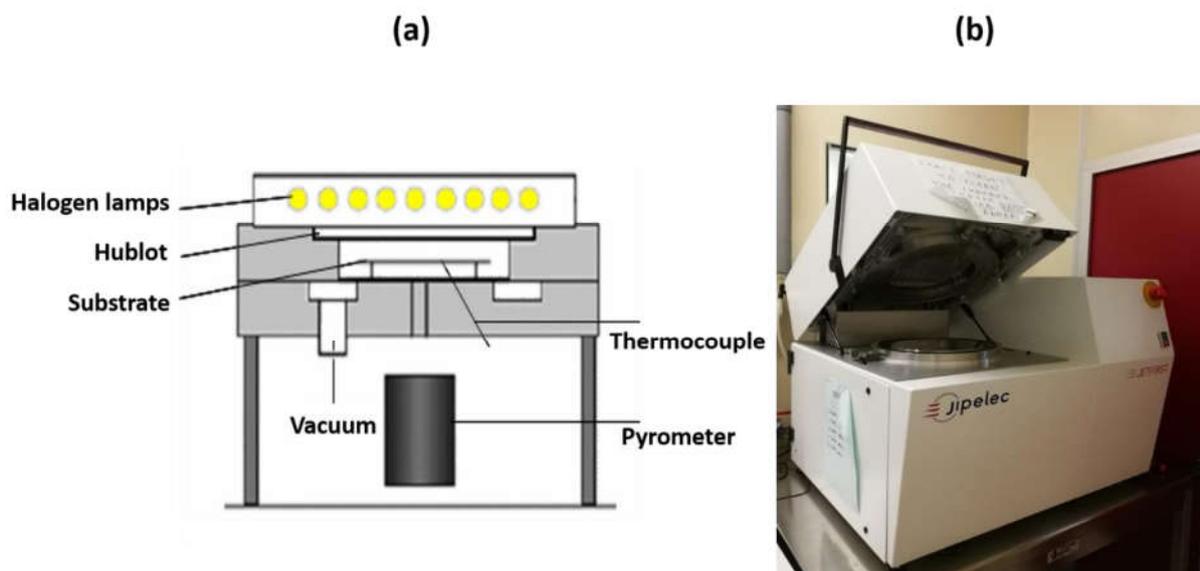
au cours de cette thèse ont été effectués à l'aide des équipements Beneq TFS200 et Picosun à l'IEMN.



**Figure 15:** Représentation d'un cycle de dépôt par la technique ALD (a). Photographie de l'équipement Beneq utilisé pour effectuer les dépôts ALD des matériaux (b).

### 3.2.4. Recuit thermique rapide

*Rapid thermal annealing* (RTA) est un procédé de fabrication des semi-conducteurs permettant de chauffer rapidement des échantillons à des températures élevées dans un délai de temps très court, de quelques minutes maximum. Le chauffage rapide est réalisé à l'aide des lampes de lumière infrarouge proche ou des lampes à halogène commandées par un pyromètre ou un thermocouple mesurant la température d'échantillon. Le procédé thermique rapide a été développé à l'origine pour la technique d'implantation ionique, mais il a élargi ses applications à l'oxydation, à la formation de siliciures, au dépôt chimique en phase vapeur et à des applications avancées telles que la modification de la phase cristallographique d'éléments, de composés ou d'alliages pour améliorer les propriétés d'un réseau. Dans ces travaux de thèse, cette technique a été investiguée pour effectuer la croissance des nanofils de  $\text{SiO}_2$  à l'aide d'un four Jipelec-jetfirst à l'IEMN (figure 16 b). Cet instrument permet des recuits rapides dans la gamme de température de  $\sim 200 - 1100$  °C avec une vitesse de rampe de  $10$  °C/s. Il est équipé d'une chambre dont la partie supérieure est constituée de lampes à halogènes protégées par un hublot. La partie inférieure de la chambre est sous forme d'un plateau en acier servant à supporter les échantillons et lié à un thermocouple, à un pyromètre et à des lignes de gaz inertes ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ) comme il est indiqué sur la figure-16 a.



**Figure 16** : Représentation schématique de la chambre d'un four à recuit rapide (a). Photographie d'équipement utilisé pour réaliser la croissance des nanofils de SiO<sub>2</sub>.

### 3.2.5. Les méthodes électrochimiques

Les dépôts électrolytiques de MnO<sub>2</sub> et les caractérisations électrochimiques des électrodes et des dispositifs sont réalisés à l'IMN à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat VMP2 de Biologic. Nous avons utilisé trois principales techniques durant ces travaux de thèse : la technique d'électrodéposition pulsée pour les dépôts de MnO<sub>2</sub> qui sera discutée au troisième chapitre, la voltammétrie cyclique (Cyclic Voltammetry, CV) et le cyclage galvanostatique (Galvanostatic cycling, GC) sont utilisées pour la caractérisation électrochimique des électrodes et des dispositifs fabriqués.

- **La voltammétrie cyclique (CV)**

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique électro-analytique largement utilisée pour étudier le processus d'oxydoréduction entre les ions d'électrolyte et les espèces chimiques de la surface des matériaux d'électrode. Cette analyse a pour but de comprendre le mécanisme du stockage des charges d'un supercondensateur.

Généralement, cette technique s'effectue dans une cellule à trois électrodes en balayant le potentiel appliqué sur l'électrode de travail entre ses deux valeurs limites ( $U_1$  et  $U_2$  qui déterminent les bornes de la fenêtre de potentiel) tout en mesurant le courant résultant  $I$  (mA).

La variation linéaire du potentiel  $U$  (V) avec le temps est décrite par le système d'équations 1.6 et 1.7:

$$U(V) = U_0 + vt \text{ pour } U \leq U_1 \quad 1.6$$

$$U(V) = U_0 - vt \text{ pour } U \leq U_2 \quad 1.7$$

Où  $v$  exprime la vitesse de balayage ( $V s^{-1}$ ) et  $t$  le temps (s).

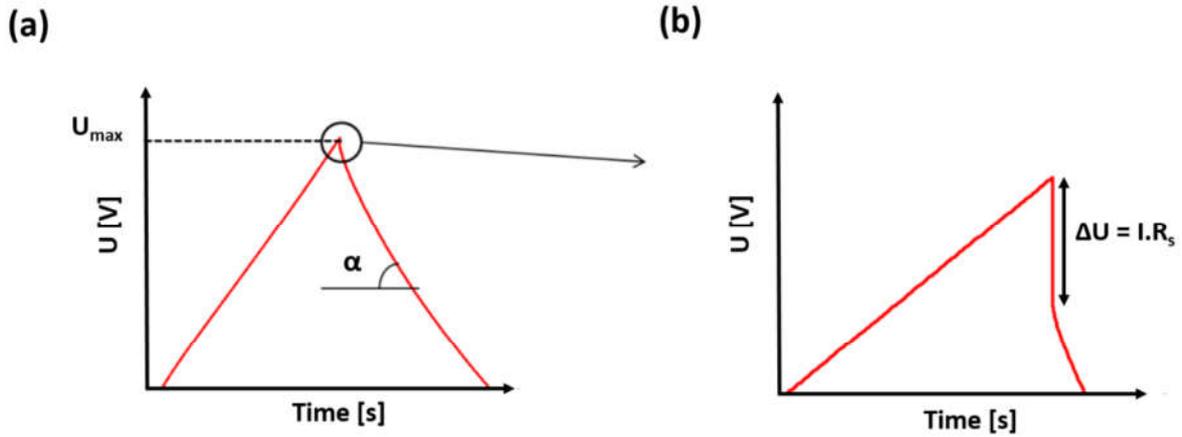
Le voltammogramme d'un supercondensateur idéal (aucune résistance dans le système) a une forme parfaitement rectangulaire mais en réalité il existe des résistances issues de l'électrolyte, des interfaces et de différents composants de la cellule. Dans sa forme réelle, on observe souvent une déformation de ce rectangle liée aux diverses contribution ohmiques. Si le matériau utilisé est pseudocapacitif, nous pouvons observer l'apparition de larges pics redox peu intenses traduisant le changement de degré d'oxydation du métal de transition.

D'après la CV, la capacité spécifique d'une électrode ou d'un dispositif est calculée par l'intégration du courant dans la gamme de potentiel explorée suivant l'équation (1.8) :

$$C = \frac{\int I dt}{\Delta U} \quad 1.8$$

- **Le cyclage galvanostatique**

La galvanométrie cyclique consiste à mesurer la réponse en potentiel par l'application d'un courant constant aux bornes d'un supercondensateur. Cette technique permet d'étudier le cycle de vie d'un supercondensateur par la répétition de cycles de charge/décharge et elle permet également de calculer la capacité et la résistance en série équivalente  $R_s$ . Durant un cycle de charge/décharge, le potentiel évolue linéairement avec le temps (figure 17-a) mais quand il atteint des valeurs où des réactions redox non réversibles résultent de la décomposition d'électrolyte ou de l'oxydation des électrodes, cette évolution n'est plus linéaire.



**Figure 17** : Représentation d'un cycle de charge/décharge d'un supercondensateur en cyclage galvanostatique (a). Un zoom sur le début de la décharge présentant la chute ohmique (b).

La capacité d'un supercondensateur peut être calculée à partir de la pente ( $\frac{dU(t)}{dt}$ ) de la courbe de charge/décharge suivant l'équation (1.9):

$$C = \frac{I}{\frac{dU(t)}{dt}} \quad 1.9$$

Où I est le courant imposé (mA).

La figure 17 b présente une chute du potentiel  $\Delta U$  au début de la décharge ( $\Delta t \approx 0$ ), induite par la résistance interne de la cellule. Il s'ensuit que cette résistance est calculée par l'équation 1.10 :

$$R_s = \frac{\Delta U}{\Delta I} (\Omega) \quad 1.10$$

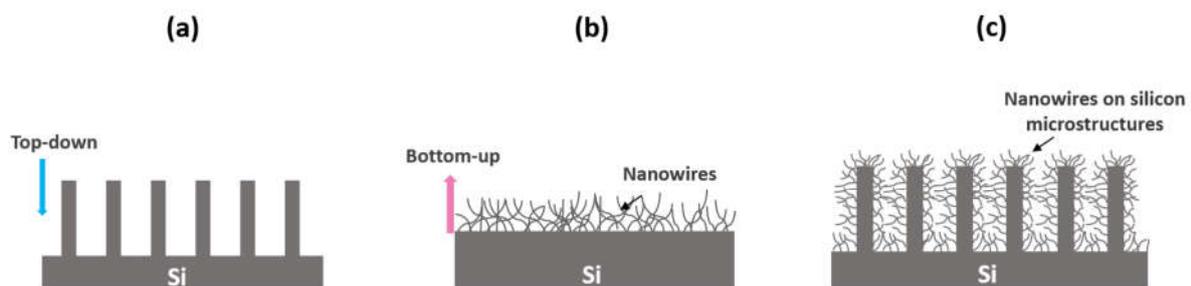




## Chapitre 2. De l'architecture tridimensionnelle à la mise en place d'électrodes hiérarchiques.

---

Ce chapitre fait le point sur l'intérêt de l'utilisation de la dimension verticale ouvrant la possibilité d'augmenter la surface spécifique des MSCs tout en gardant l'aire projetée des électrodes réduite. Il présente les différents développements réalisés par des technologies compatibles avec l'intégration des puces afin d'atteindre des gains de surface très importants. La première partie décrit le procédé top-down de fabrication des microstructures 3D de silicium (figure 18 a) tandis que la deuxième partie présente les techniques bottom-up de nano structuration 3D des électrodes (figure 18 b). La troisième partie expose quant à elle les modèles des électrodes hiérarchiques à base de nano/micro structures (figure 18 c).



**Figure 18:** Représentation schématique d'une coupe transversale d'électrode 3D à base des microstructures de silicium (a), d'électrode 3D à base des nanofils (b) et d'électrode hiérarchique (c).

### 1. Une approche descendante (top-down) pour intégrer une puce électronique

En microélectronique, l'usinage d'une puce est réalisé en utilisant un jeu de masques permettant de définir ses différents composants. Le même principe est appliqué dans notre étude pour fabriquer des électrodes 3D à base de microstructures. Une étape de photolithographie est réalisée dans un premier temps à l'aide d'une résine photosensible pour définir la forme géométrique des structures 3D de silicium. Dès lors que les motifs sont définis, le silicium est usiné par gravure ionique réactive profonde pour sculpter le réseau vertical 3D dans le substrat. Les wafers de silicium utilisés au cours de cette thèse sont de type p orientés (100), d'un diamètre de 3 pouces et une épaisseur de 380  $\mu\text{m}$ .

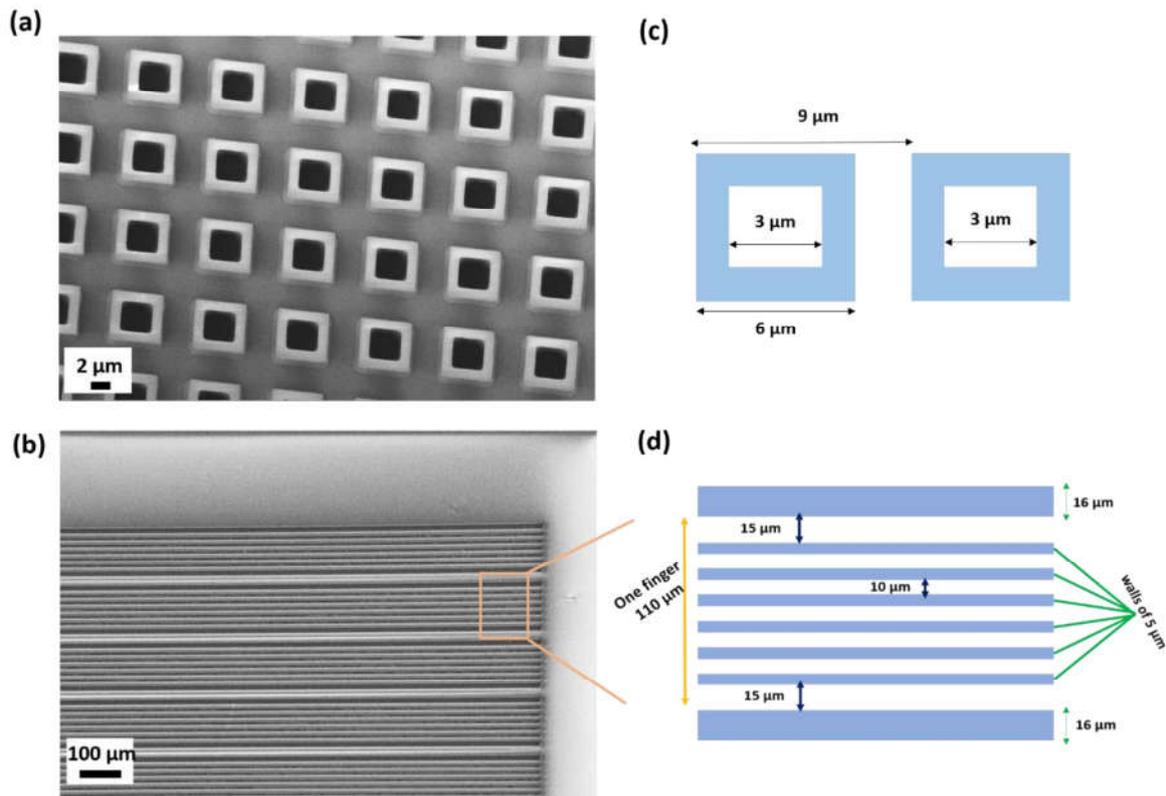
## 1.1. Microfabrication des électrodes 3D de silicium

### 1.1.1. Lithographie optique

Dans notre étude, nous avons conçu deux modèles de microstructures ; des micromurs et des microtubes. Afin de transférer ces motifs sur le wafer de Si, les étapes de photolithographie se sont déroulées comme suit :

- ✓ Un nettoyage du wafer avec l'isopropanol et l'acétone puis rinçage à l'eau déionisée pour éliminer toutes les impuretés sur la surface.
- ✓ Une déshydratation du wafer sur une plaque chauffante à 120 °C pendant 10 min.
- ✓ Pour bien adhérer la résine sur la surface du wafer, le dépôt d'un promoteur HMDS est réalisé par spin-coating sur une tournette.
- ✓ Un film mince de 8 µm de la résine SPR220 est déposé par spin-coating et recuit à 115 °C pendant 3 min pour évaporer les solvants.
- ✓ Une relaxation de la résine insolée est réalisée pendant 24 heures pour bien dégazer la résine.
- ✓ La résine est exposée à la lumière UV à 100 mW pendant 14 s sous un masque en verre contenant les motifs à transférer.
- ✓ Un second recuit post exposition à 115 °C est réalisé pendant 3 min après une seconde relaxation de 1h.
- ✓ La résine est développée dans le révélateur MF-319 pour obtenir une copie du masque optique sur le wafer.

Après chaque développement, la morphologie des masques de résine obtenus est caractérisée par microscope électronique à balayage (MEB). La figure 19 montre une vue de dessus des motifs à base des tranches et des carrés délimitant la surfaces de Si à protéger durant la prochaine étape de gravure. Il est impératif de bien contrôler les étapes de photolithographie afin d'obtenir des formes géométriques bien définies. Dans le cas de notre étude, la résine est insolée sous vide en mode contact avec le masque optique pour éviter la réfraction des rayons UV qui déforme le motif pendant l'impression.



**Figure 19** : Images MEB du masque de résine pour des tubes (a) et des murs (c) et leur géométrie correspondante (c) et (d) respectivement.

### 1.1.2. Gravure ionique réactive profonde de silicium

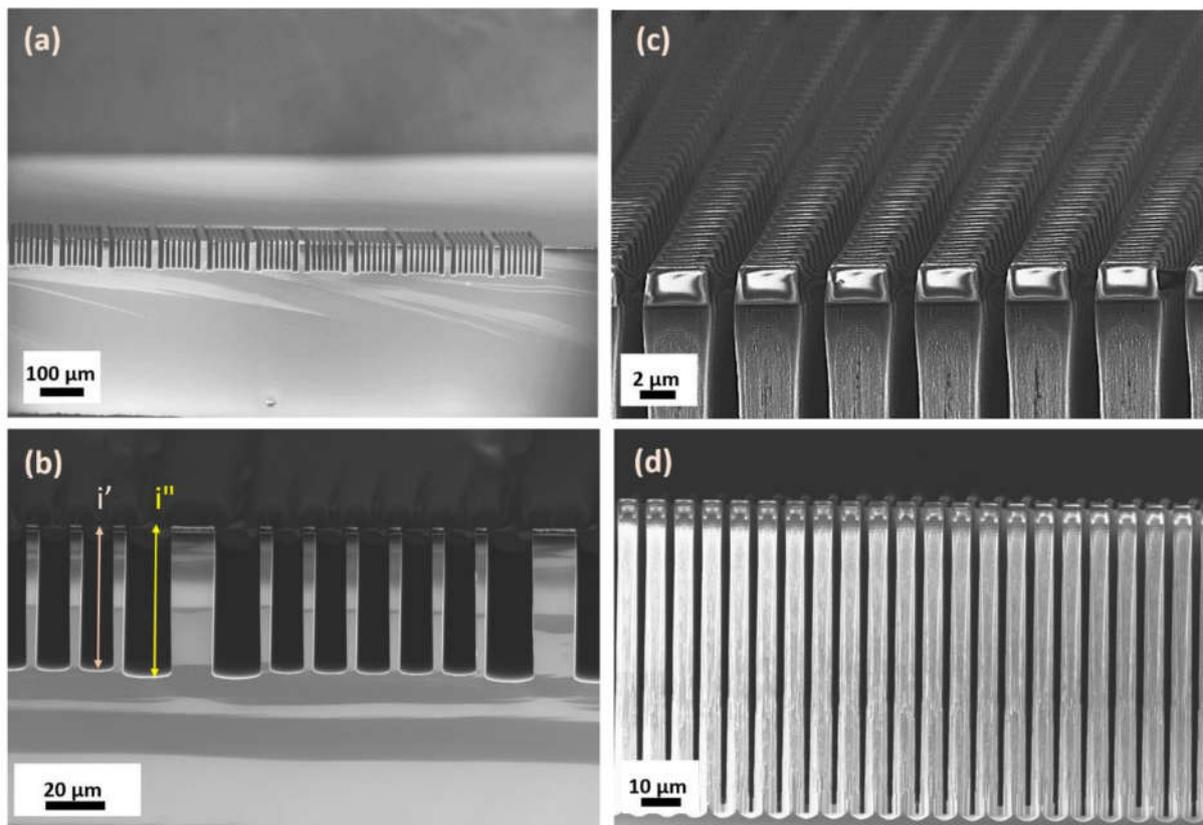
Une fois les masques de résines réalisés sur les wafers de Si, la gravure de type DRIE (Deep Reactive Ion Etching) par le procédé Bosch est effectuée à l'aide du bâti Estrelas suivant 3 étapes définies en premier chapitre. Sur la table 2, nous présentons les paramètres optimisés de la recette DRIE en ce qui concerne la puissance du plasma ICP, les flux de gaz ionisés et le temps de chaque étape.

**Table 2** : Résumé des paramètres de gravure DRIE du silicium.

	Puissance ICP (W)	Puissance HF (W)	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> (sccm)	SF <sub>6</sub> (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	Temps (s)
Passivation	1500	5	180	10	0	02:500
1 <sup>ère</sup> gravure	2000	70	10	200	45	02:500
2 <sup>ème</sup> gravure	2000	20	20	200	0	01:400

Après cette opération, les wafers gravés sont nettoyés en deux étapes pour enlever la résine et le téflon déposé sur les parois des structures 3D. Nous effectuons le premier nettoyage dans une solution basique (EKC265) chauffée à 70 °C pendant 20 min puis un rinçage à l'eau déionisée et un séchage sous l'argon. Le deuxième nettoyage est réalisé par plasma O<sub>2</sub> dans un bâti TEPLA pendant 1h à une puissance de 1000 W afin d'éliminer les résidus de la résine.

La vitesse de gravure (en  $\mu\text{m min}^{-1}$ ) des microstructures 3D de Si dépend linéairement de la taille des ouvertures, c.-à-d. plus l'espacement entre les structures est large, plus la vitesse est grande. Par conséquent, la vitesse de gravure des micromurs ayant un espacement moyen de 10  $\mu\text{m}$ , est de 4,12  $\mu\text{m min}^{-1}$  tandis que celle des microtubes (espacés de 3  $\mu\text{m}$ ) est de 2,65  $\mu\text{m min}^{-1}$ . La figure 20 illustre les deux modèles de microstructures gravées au cours de cette étude sur laquelle nous démontrons la différence de profondeur ( $i'$  et  $i''$  sur la figure 20 b) obtenues pour deux espacements différents.



**Figure 20** : Images MEB de micromurs (a et b) et de microtubes (c et d) après la gravure par procédé Bosch.

## 1.2. Dimensionnement et calcul de surface des électrodes 3D de silicium

Les deux modèles de microstructures 3D donnent la possibilité de développer l’empreinte surfacique ( $S_{2D}$ ) des électrodes selon deux motifs différents. La première consiste à réaliser un réseau de microtubes dense et profond avec une double surface 3D (la surface intérieure des tubes et la surface des parois extérieures) permettant des dépôts de couches minces avec des épaisseurs importantes (jusqu’à 1,5  $\mu\text{m}$ ). La seconde voie consiste à utiliser un réseau de micromurs. Cependant, à profondeur identique, la surface 3D développée par le réseau des micromurs est plus petite vu que les ouvertures entre les structures sont grandes : la densité de motifs est un paramètre important dans le calcul du gain de surface. Le choix de ce second modèle a pour but de garantir un espace large entre les micromurs pour réaliser la croissance des nanofils par la suite.

Le gain de surface ( $G$ ) apporté par la dimension verticale (3D) est défini par le rapport entre la surface 3D ( $S_{3D}$ ) dépendant de la profondeur des microstructures et l’empreinte surfacique de l’électrode qui est toujours fixe (voir l’équation 2.1).

$$G = \frac{S_{3D}}{S_{2D}} \quad (2.1)$$

Où  $S_{3D}$  représente la somme de la surface  $S_{2D}$  et la surface latérale des microstructures ( $S_{\text{latérale}}$ ), cela donne l’équation (2.2) :

$$G = 1 + \frac{S_{\text{latérale}}}{S_{2D}} \quad (2.2)$$

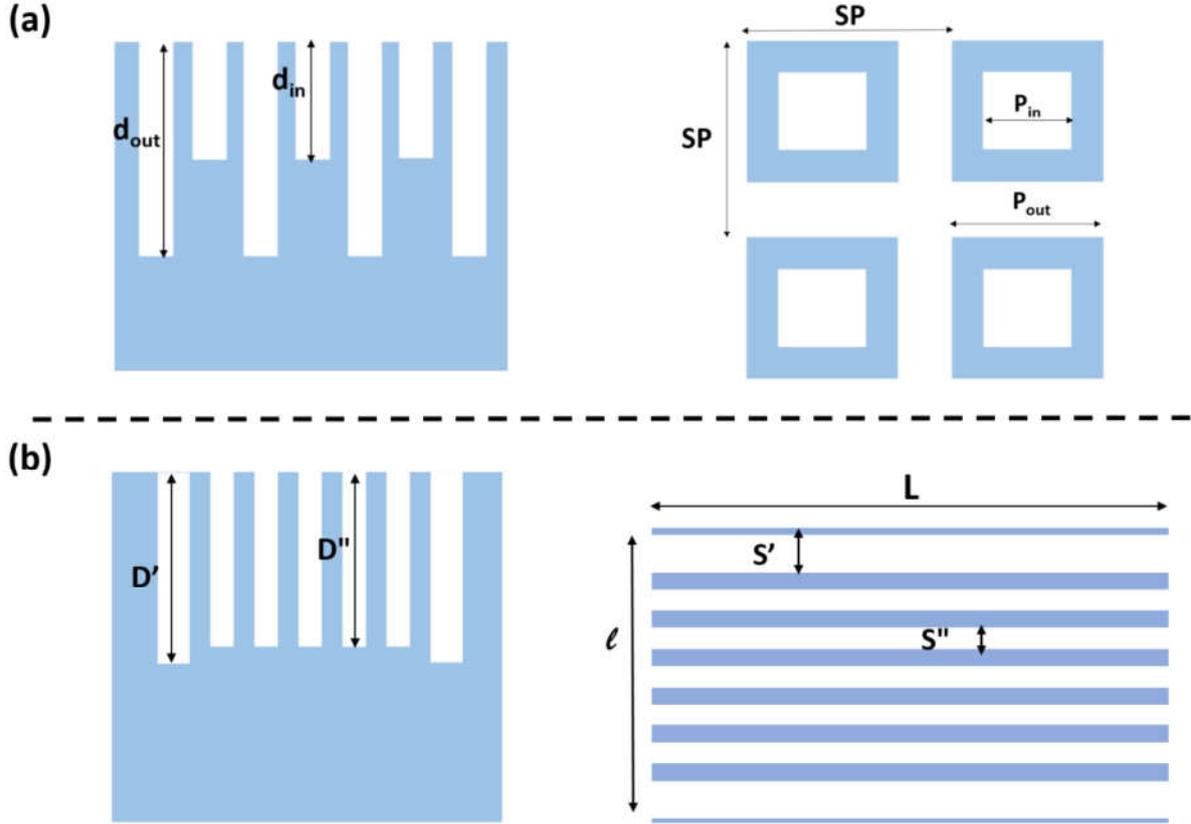
En connaissant les dimensions géométriques des microstructures, on peut calculer le gain de surface pour les deux modèles 3D.

✓ Pour le modèle de microtubes,  $G$  est calculé par l’équation (2.3) :

$$G = 1 + \frac{\Phi_{in} \times d_{in} + \Phi_{out} \times d_{out}}{SP^2} \quad (2.3)$$

où  $SP$  est la période spatiale de répétition de la structure (*en anglais structure pitch, SP*), définie par la somme du diamètre extérieur  $P_{out}$  avec l’espacement entre les deux tubes.  $\Phi_{in}$  est le périmètre intérieur de la couronne des tubes et  $\Phi_{out}$  représente quant à lui le périmètre externe de la couronne des tubes.  $d_{in}$  et  $d_{out}$  sont les profondeurs interne et externe des tubes. Ces paramètres sont bien illustrés sur la figure 21-a où on peut remarquer que la hauteur  $d_{out}$  est égale au double de la hauteur  $d_{in}$ . Le rapport  $d_{out}/d_{in}$  égale toujours à 2 parce que la vitesse de

gravure de la surface externe est considérée deux fois plus grande que celle de la surface interne [25]. Dans la suite de ce manuscrit, ce modèle sera annoté par (9-6-3) désignant respectivement (SP-P<sub>out</sub>-P<sub>in</sub>) les dimensions du motif qui sont indiqués sur (la figure 19-c).



**Figure 21** : schéma représentatif de la coupe transversale et la vue de dessus du modèle de microtubes (a) et de micromurs (b).

✓ Le gain de surface pour le modèle des micromurs est donné par l'équation (2.4) :

$$G = 1 + \frac{[(L \times D' + S' \times D') \times 2 + (L \times D'' + S'' \times D'')] \times 2}{L \times l} \quad (2.4)$$

Où  $L$  et  $l$  sont la longueur et la largeur d'un doigt contenant six micromurs.  $D'$  et  $D''$  sont les hauteurs des murs correspondant aux espacements  $S'$  et  $S''$  (figure 21-b). Etant donné que la zone 3D développée par ce modèle est composée de 16 doigts identiques (voir la figure 20-a), le calcul de la surface 3D d'un seul doigt est suffisant pour déduire la surface 3D totale de cette zone.

D'après les deux équations (2.3) et (2.4), on remarque que la hauteur de la structure, i.e. la dimension verticale est le paramètre clé pour augmenter la surface 3D réalisée par ces deux modèles. Cela nous a motivé à étudier l'influence de la profondeur sur le gain de surface de telle sorte que la capacité spécifique des électrodes sera évoluée. Nous allons discuter cette étude en détail dans le troisième chapitre. Cependant, la profondeur gravée par le procédé DRIE est limitée par plusieurs phénomènes entraînant un ralentissement de la gravure. Au début de l'étape de gravure par procédé Bosch, la couche de passivation au fond de la tranche est physiquement bombardée par des ions (plasma  $O_2$ ) comme il est décrit au 1<sup>er</sup> chapitre. Ces ions ne se déplacent pas verticalement avec précision et peuvent entrer en collision avec l'atmosphère et s'infléchissent légèrement. Cela peut provoquer plusieurs phénomènes selon la taille des ouvertures de tranches. Pour les tranches étroites, très peu d'ions de  $O_2$  atteignent le fond des structures ainsi le transport du gaz  $SF_6$  et  $C_4F_8$  devient considérablement réduit. Cela ralentit la gravure de silicium à mesure que les structures deviennent plus profondes ce qui entraîne un rétrécissement de la tranche et peut éventuellement empêcher complètement la gravure. Dans ce cas, le maximum du rapport d'aspect (RA) est atteint. Ce facteur est défini par le rapport entre la profondeur gravée sur l'ouverture de la structure.

Avec le modèle de microtubes (9-6-3), nous avons atteint un rapport d'aspect de (56 :1) et le gain de surface 3D correspondant est affiché à 65. Quant au modèle de micromurs, le RA est limité à (10 :1) avec un gain 3D de 17. Au-delà de ces limites, nous ne pouvons pas graver plus profondément des structures bien sculptées. Afin de repousser les limites de la gravure DRIE, la croissance des nanofils de  $SiO_2$  ou de  $ZnO$  sur les troncs de microstructures de silicium est une nouvelle voie pour le déploiement de surface.

## **2. Deux approches ascendantes (bottom-up) pour développer la surface des électrodes**

Les nanofils (*nanowires*, *NWs*) sont des nanomatériaux unidimensionnels (1D) ressemblant à des cheveux dont le diamètre est inférieur à 200 nm et la longueur varie de quelques centaines de nm à quelques  $\mu m$ . Leur croissance cristalline unidimensionnelle à l'échelle nanométrique génère un réseau dense avec une surface extrêmement large et un inter-espacement très petit. Par conséquent, le contrôle de la croissance de ces nanoobjets est une problématique posée par les technologies de fabrication. A cet égard, le mécanisme VLS (vapeur – liquide – solide) pour la croissance des nanofils de  $SiO_2$  et la synthèse hydrothermale des nanofils de  $ZnO$  sont

exploités dans nos travaux de thèse en raison de leur facilité de contrôle et de leur versatilité dans les applications microélectroniques.

## 2.1. Nano-fabrication des électrodes 3D à base des nanofils de SiO<sub>2</sub>

### 2.1.1. Croissance par le mécanisme vapeur-liquide-solide

Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS) est un mécanisme de croissance unidimensionnelle nécessitant un catalyseur métallique. Il a été suggéré initialement par Wagner et Ellis en 1964 pour faire la croissance des nanofils de silicium [44]. Dans ce mécanisme représenté sur la figure 22, le catalyseur métallique forme un alliage de gouttelettes (liquide) à haute température où ces particules agissent en tant que sites énergétiquement favorables à l'adsorption et à la décomposition des réactifs en phase gazeuse (vapeur). Avec l'augmentation de la température et la pression du vapeur, l'alliage devient sursaturé où la concentration réelle des composants est supérieure à la concentration d'équilibre. Cela conduit ensuite à la précipitation des espèces à l'interface gouttelette-substrat de Si (solide) afin de minimiser l'énergie libre du système d'alliage. En conséquence, la croissance cristalline (1D) s'active et se poursuit tant que les réactifs gazeux sont fournis.

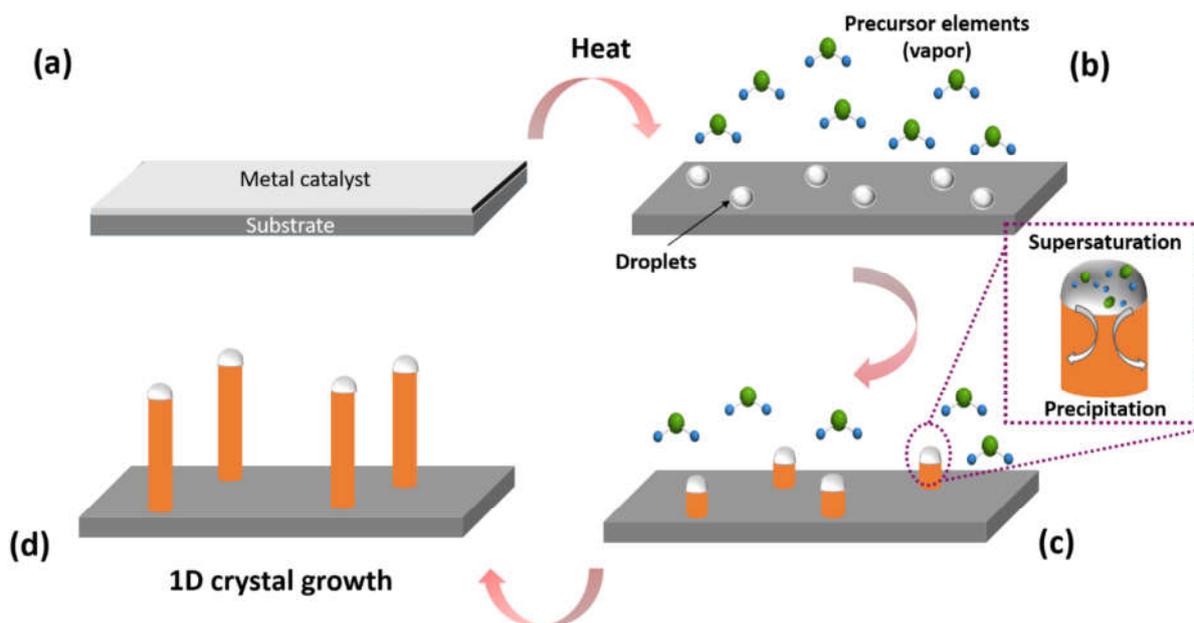


Figure 22 : La croissance unidimensionnelle par le mécanisme VLS.

Au regard des moyens disponibles à l'IEMN pour synthétiser ce type de nanoobjets, nous focalisons notre étude sur des nanofils de  $\text{SiO}_2$ . Le catalyseur métallique sera le platine que nous déposerons par ALD. La conformité du dépôt ALD sur des surfaces complexes permettra la synthèse homogène de nanofils sur des microstructures tubulaires ou des micromurs. Cette étape nous apparaît primordiale pour la mise au point d'électrodes hiérarchiques performantes.

### **2.1.2. Croissance des nanofils de $\text{SiO}_2$ sur des électrodes de silicium**

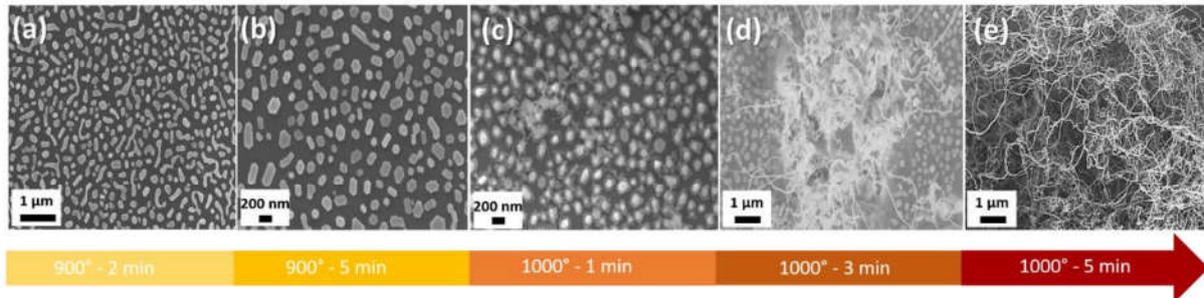
Les méthodes de croissances des nanofils de  $\text{SiO}_x$  ( $\text{SiO}_x$  NWs) par le mécanisme VLS sont généralement effectuées à haute température (proche de  $1100^\circ\text{C}$ ) impliquant la décomposition de substrat de Si en vue de produire des réactifs en phase vapeur [45]. Elechiguerra et al. ont synthétisé de  $\text{SiO}_x$  NWs par un recuit thermique à  $1100^\circ\text{C}$  en introduisant une couche de Pd/Au comme catalyseur métallique [46]. Une ablation laser a été réalisée à  $1000^\circ\text{C}$  par Aharonovich et al. pour faire la synthèse de  $\text{SiO}_x$  NWs [47]. Dans une autre étude, l'implantation ionique a été effectuée pour faire une croissance sélective des nanofils de silice sur des wafers de Si [48]. Parmi toutes ces méthodes rapportées dans la littérature, les techniques rapides de croissance sont rarement utilisées. Dans ce manuscrit, nous allons démontrer la croissance de  $\text{SiO}_2$ -NWs par la technique RTA, utilisée en raison de sa courte durée et son faible coût thermique.

#### **2.1.2.1. Croissance par RTA**

Dans cette étude, la préparation des échantillons est effectuée par une procédure très simple. Les substrats de silicium Si (100) ont subi dans un premier temps une oxydation thermique afin d'obtenir une couche mince de  $\text{SiO}_2$  de 10 nm sur la surface. Ensuite, un film mince de Pt (15 nm d'épaisseur) comme catalyseur métallique est déposé par ALD à l'aide du bâti beneq. Les substrats sont recuits enfin dans le four RTA à  $900^\circ\text{C}$  et à  $1000^\circ\text{C}$  pendant plusieurs courtes durées de temps. Avant chaque recuit, nous avons appliqué un vide primaire dans la chambre de réaction puis nous avons introduit un flux d'azote à 50 sccm.

Les figures-23 a et b représentent la morphologie de la structure Pt/ $\text{SiO}_2$ /Si après un recuit à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2 min et 5 min respectivement. On remarque que la rétraction des gouttelettes de Pt (le processus de démouillage) augmente avec le temps de recuit tandis que les nanofils  $\text{SiO}_2$  apparaissent qu'à partir de  $1000^\circ\text{C}$  (figure-23 c). En conséquence, la température critique pour la croissance de  $\text{SiO}_2$ -NWs est au-delà de  $900^\circ\text{C}$ . Effectivement, cette température de croissance est supérieure au point de fusion de l'alliage Pt-Si (point d'eutexie) qui correspond à  $847^\circ\text{C}$  [49]. Avec l'augmentation de la durée du recuit jusqu'à 5 min à  $1000^\circ\text{C}$ , on observe la formation d'un réseau de nanofils plus dense représenté sur les figures 23 d et e. Cela peut

s'expliquer par la consommation croissante du vapeur SiO produit au cours de la réaction suivant le principe du mécanisme VLS.

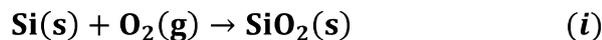


**Figure 23** : Images MEB de la surface des substrats de Pt/SiO<sub>2</sub>/Si après un recuit à 900 °C pendant 2 min (a) et 5 min (b) et à 1000 °C pendant 1 min (c), 3 min (d) et 5 min (e).

Cependant, nous avons constaté d'autres types de croissance des nanofils au cours de ces expériences qui ne sont pas expliqués par le principe de Wagner et Illis. En addition aux nanofils possédants des pointes sous formes de gouttelettes de Pt (Pt tip), nous avons observé une croissance des nanofils au milieu de la gouttelette (figure 24 c) et des sous-gravures de substrat de silicium (figure 24 d).

#### 2.1.2.2. Compréhension et adaptation de la croissance des nanofils de SiO<sub>2</sub> par RTA

D'après le modèle de Deal-Grove, la croissance des films de SiO<sub>2</sub> sur des substrats de Si à haute température (700 °C – 1300 °C) au cours d'une oxydation sèche passive par O<sub>2</sub>, se produit via la réaction [50] :



Où (s) et (g) indiquent la phase solide et la phase gazeuse respectivement.

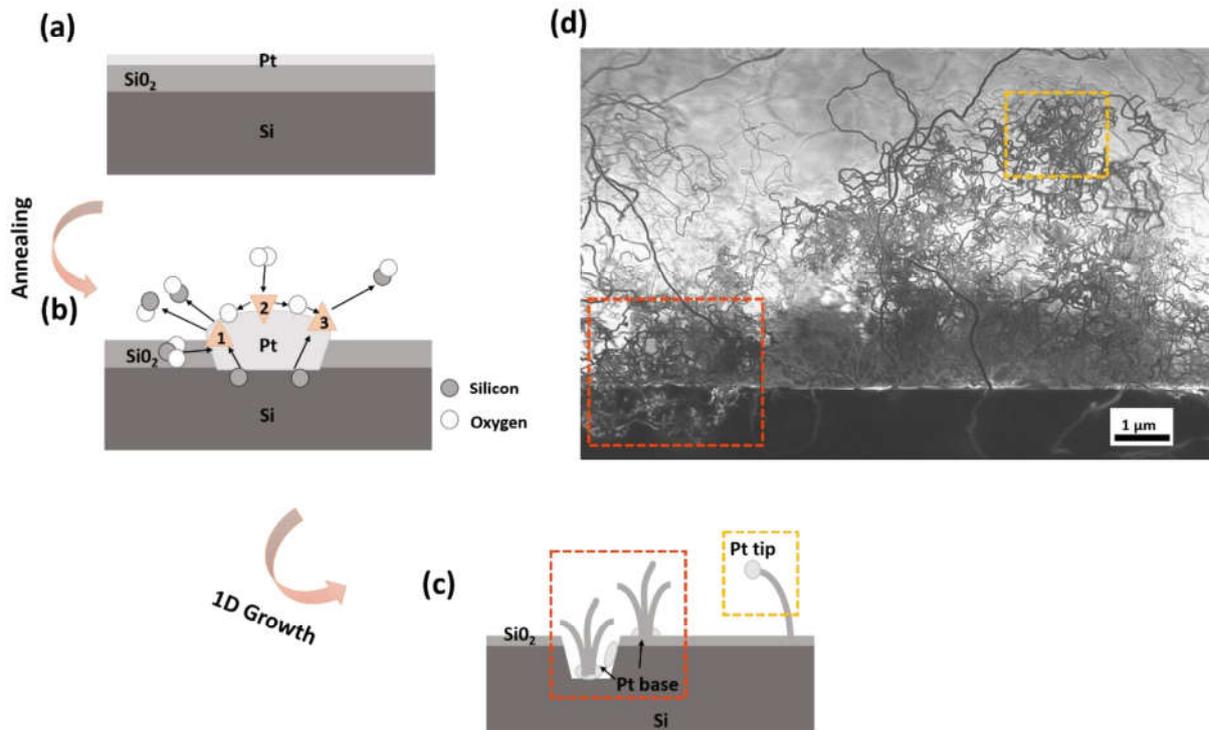
En outre, des études effectuées à hautes températures sous un ultravide ont montré que les surfaces de Si subissent une oxydation active et se gravent lors de la production du vapeur SiO via la réaction d'oxydation active [51-55] :



Par application de la loi de Hess en thermodynamique, la réaction (ii) peut être définie par deux équations séparées ; en premier, une oxydation passive par la réaction (i) suivie par la réaction :



De cela, on peut suggérer que les sous gravures observées sur les substrats de Si après recuit, sont le résultat d'une oxydation active liée à l'existence d'un résidu d'O<sub>2</sub> dans la chambre de réaction.



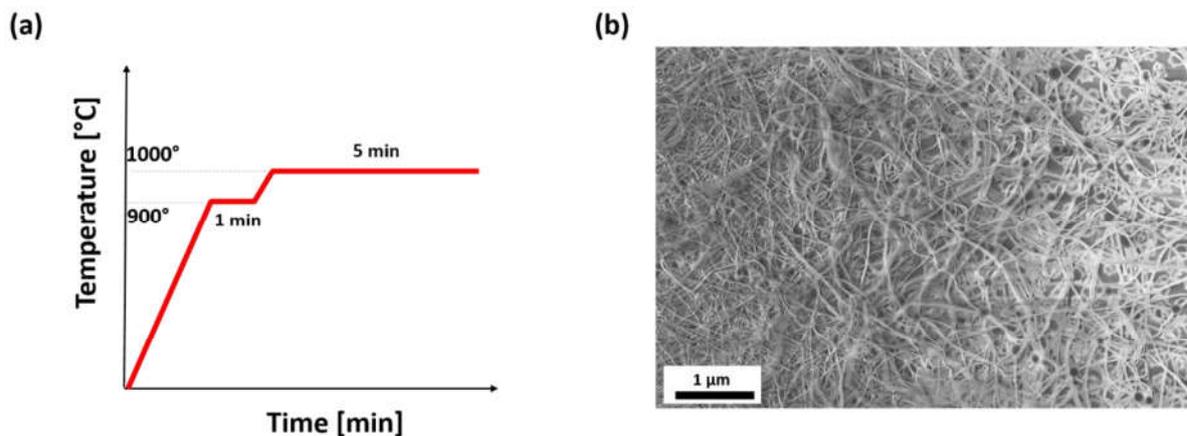
**Figure 24** : Schéma représentatif des étapes de croissance des nanofils de SiO<sub>2</sub>. Une coupe transversale de substrat avant le recuit (a) et le processus catalytique de Pt résultant de la production du vapeur SiO (b) [56]. Une vue transversale par MEB présentant les modes typiques de croissance (d) et leur représentation schématique (c).

La figure 24-b illustre les différents processus affectant le mode de croissance des nanofils de SiO<sub>2</sub> où le catalyseur de Pt joue un rôle très important. Ceux-ci incluent :

- 1) La décomposition de SiO<sub>2</sub> sur le silicium à haute température via la réaction (iii), conduit à l'élimination de l'oxyde et à la création des microsites vides. En conséquence, ces canaux permettent la diffusion du Pt qui va réagir directement avec le substrat de Si d'où la formation de l'alliage Pt-Si.
- 2) Sur la surface du catalyseur métallique, la rupture de la liaison O-O conduit à la dissociation d'O<sub>2</sub>. Dans cette atmosphère appauvrie en O<sub>2</sub>, deux molécules de SiO se dissocient pour produire Si et O<sub>2</sub> qui saturent la particule de Pt.
- 3) L'atome de Si qui est dissous dans la particule de Pt, possède des liaisons chimiques faibles en comparaison avec les fortes liaisons covalentes de Si massif. En conséquence, cet atome

s'oxyde facilement ce qui entraîne une oxydation accrue à des températures bien inférieures à la température eutectique.

Suite à cette oxydation active de Si, la nucléation et la cristallisation du produit  $\text{SiO}_2$  en phase solide continue à l'interface métal-substrat tant que le vapeur SiO se produit conformément au mécanisme VLS. En conséquence, plusieurs modes de croissance sont possibles en fonction de l'emplacement de la particule du catalyseur métallique pendant et après la croissance des nanofils [45]. Les plus communes sont la croissance flottante et la croissance à plusieurs volets, rapportés par Kolasinski [56]. Sur les figures 24 c et d, la croissance flottante est illustrée par la zone jaune présentant des nanofils avec des pointes de platine. La zone rouge correspond à la croissance à plusieurs volets où les nanofils n'ont pas de pointes métalliques. Cela peut s'expliquer par la consommation totale du platine durant la croissance.



**Figure 25** : Représentation de la recette du recuit rapide par palier (a) et image MEB des nanofils de  $\text{SiO}_2$  synthétisés par cette recette (b).

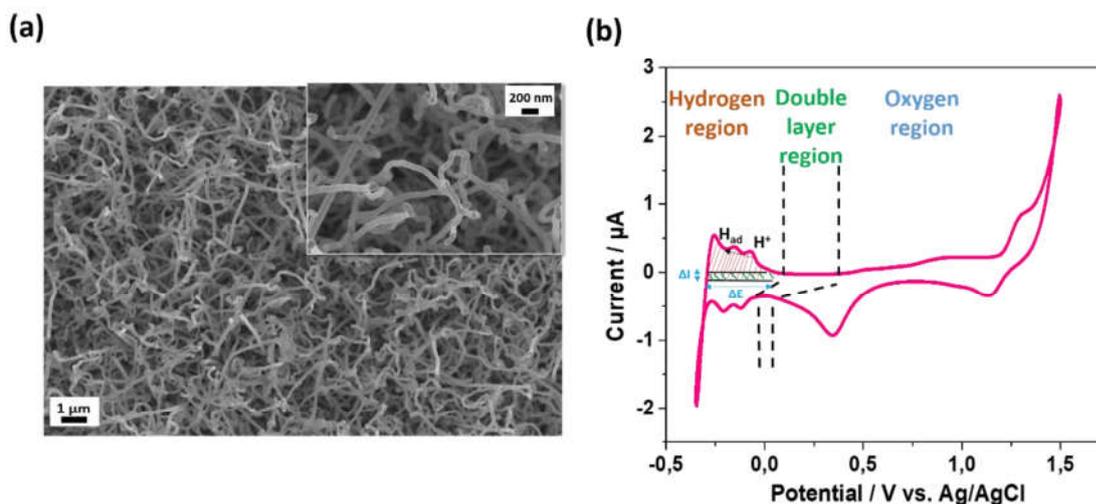
La densité des nanofils est liée au nombre de microsites gravés de Si où la nucléation des particules métalliques est plus importante que sur l'oxyde. Plus le nombre des sites augmente avec le temps, plus le taux de production du gaz SiO devient important ce qui entraîne une croissance des nanofils très denses.

De cela, nous avons proposé de faire la synthèse des nanofils de  $\text{SiO}_2$  en effectuant un recuit rapide à deux paliers. Le premier palier est à 900 °C pendant 1 min et le deuxième à 1000 °C pendant 5 min tout en gardant les mêmes paramètres de la première recette (la figure 25 a). L'étape à 900 °C a pour but d'assurer un temps suffisant au processus de démouillage du platine pour favoriser la formation des sites Pt-Si. En effet, cette méthode a permis d'augmenter la

densité des nanofils ayant un diamètre de 60 à 100 nm et une longueur supérieure à 3  $\mu\text{m}$  (figure 25 b).

### 2.1.3. Dimensions et calcul de surface

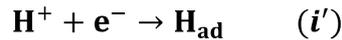
Le calcul de la surface totale développée par les nanofils de  $\text{SiO}_2$  est compliqué, voire impossible si on procède par la mesure des dimensions de chaque fil pour déterminer sa surface latérale. Dans le cas de notre étude, ces nanofils présentent un support 3D isolant pour les électrodes MSC sur lequel nous déposons un collecteur de courant de Pt. Etant donné que le dépôt de Pt s'effectue avec la technique ALD, nous admettons que tous les nanofils sont bien couverts d'une couche conforme de platine comme il est démontré sur la figure 26-a. Par conséquent, le calcul de la surface active du Pt permettra de déterminer le gain de surface 3D apporté par ces nanofils.



**Figure 26** : Image MEB d'une électrode 3D à base de nanofils  $\text{SiO}_2$  recouverte de 50 nm du platine (a). Une voltammétrie cyclique de cette électrode dans 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (b).

En électro-catalyse, la surface réelle active d'un catalyseur métallique est évaluée par la mesure de la quantité des atomes ou des molécules gazeux adsorbés (les adsorbats) à la surface [57]. Pour notre étude, la voltammétrie cyclique (CV) dans une solution aqueuse est une méthode simple pour déterminer la surface active du platine par adsorption d'hydrogène. Nous avons effectué un cyclage à trois électrode dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,1 M. Le substrat Pt/ $\text{SiO}_2$ -NWs/Si est l'électrode de travail tandis qu'une électrode Ag/AgCl est l'électrode de référence et le fil de platine représente la contre-électrode. La figure 26-b représente la courbe CV enregistré entre  $-0,35 \text{ V}$  et  $1,5 \text{ V}$  après 25 cycles à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

On peut distinguer trois régions sur la courbe CV de Pt en contact avec la solution acide ; La région d'oxygène enregistrée aux potentiels positifs et durant laquelle une monocouche d'oxyde de platine hydraté se forme ; Le centre de la courbe présente la région de la double couche où seulement les processus faradiques ont lieu ; Finalement, la région d'hydrogène qui s'enregistre aux potentiels négatifs. Dans cette région, la réduction des protons  $H^+$  provenant de l'acide et l'adsorption des atomes  $H_{ad}$  sur la surface deviennent plus importantes quand le balayage se déplace vers les potentiels les plus négatifs:



La charge totale correspondant à l'adsorption de H peut être reliée à l'intégrale de la courbe CV dans l'intervalle du potentiel où les atomes H sont adsorbés. L'aire de cette intégrale est présentée par la zone hachurée en rouge sur la figure 26-b et l'expression de la charge totale (Q) est donnée par l'équation (2.5) :

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} I \cdot dE \quad (2.5)$$

où  $E_1$  et  $E_2$  sont les potentiels limites de la zone hydrogène exprimés en V et I présente le courant en  $\mu A$ . Mais le courant dû à la capacité de la double couche ne doit pas être pris en compte dans le calcul de la charge et l'aire correspondant à cette région doit être soustraite de l'intégrale calculée.

L'aire de la double couche (la zone hachurée en vert sur la figure 26-b) se calcule manuellement autant qu'une surface rectangulaire où sa longueur correspond à  $\Delta E = |E_2 - E_1|$  et sa largeur correspond à  $\Delta I$ .

Il s'ensuit que l'expression de la charge correspondant à l'adsorption d'hydrogène est donnée par l'équation (2.6) :

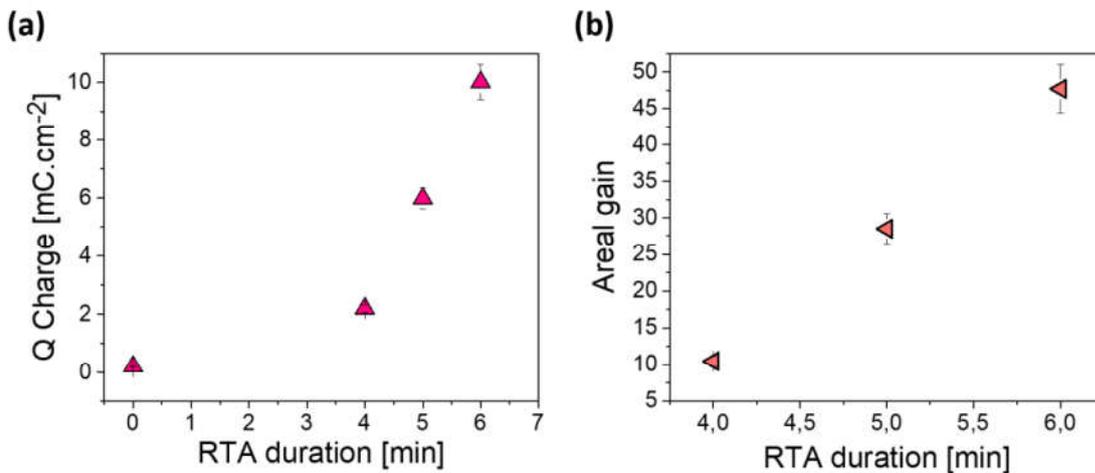
$$Q_{ad} = \frac{Q - (\Delta E * \Delta I)}{v * S} \quad (2.6)$$

où  $Q_{ad}$  est exprimée par  $\mu C \text{ cm}^{-2}$ , v est la vitesse de balayage en  $mV \text{ s}^{-1}$  et S correspond à la surface 3D cyclée de Pt sur les nanofils de  $SiO_2$  en  $cm^2$ .

Dans la littérature, la charge électrique associée à la monocouche d'adsorption d'hydrogène vaut  $210 \mu C \text{ cm}^{-2}$ . En conséquence, le gain de surface 3D à base des nanofils ( $G_{NW}$ ) peut être déduit de l'équation (2.7) :

$$G_{NW} = \frac{Q_{ad}}{210} \quad (2.7)$$

Par utilisation de la nouvelle recette, nous avons effectué des recuits rapides de trois substrats Pt/SiO<sub>2</sub>/Si en variant le temps du 2ème palier à 1000 °C entre 3, 4 et 5 min sans changer la durée du 1<sup>er</sup> palier. Nous avons déposé par la suite 50 nm de Pt par ALD afin de calculer la surface totale développée par les nanofils sur une empreinte surfacique de 1,5 cm<sup>2</sup>. En appliquant la méthode de calcul de la surface active du Pt, nous avons extrait les valeurs de la charge correspondant à chaque échantillon (figure 27 a) et avons tracé ensuite l'évolution du gain surfacique des nanofils en fonction de la durée du recuit comme il est indiqué sur la figure 27-b. Il est clair d'après cette courbe que la densité des nanofils augmente à mesure que le temps de recuit augmente. Pendant 6 min de recuit, le gain surfacique a atteint une valeur maximale d'environ 48 par rapport à l'empreinte surfacique initiale. La surface totale développée par les nanofils vaut  $48 \times 1,5 = 72 \text{ cm}^2$ .



**Figure 27** : Tracé de la charge correspondant à la surface active de platine sur les nanofils de SiO<sub>2</sub> en fonction de la durée de recuit (a). Le gain surfacique des nanofils de SiO<sub>2</sub> vs la durée de recuit (b).

Bien que la technique RTA nous a permis d'atteindre des gains importants par la croissance des nanofils de SiO<sub>2</sub> sur le substrat de Si, le contrôle de leur orientation reste très compliqué. En conséquence, nous avons choisi de développer la synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO, une deuxième voie de croissance dans le but de pouvoir mieux contrôler l'orientation verticale des nanofils.

## **2.2. Nano-fabrication des électrodes 3D à base des nanofils de ZnO**

La synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO (ZnO-NWs) est une tâche qui paraît facile dans son principe mais elle devient difficile quand les dimensions et la morphologie doivent être bien maîtrisées. Dans cette partie, nous allons présenter les différentes étapes de développement avec les outils qui sont à notre disposition afin de réussir la croissance de ZnO-NWs alignés verticalement.

### **2.2.1. La synthèse hydrothermale des nanofils**

La synthèse hydrothermale est une technique de synthèse chimique dans une solution scellée et chauffée à une température et à une pression supérieures à l'ambiante [58-59]. Dans le procédé hydrothermal artificiel, la croissance cristalline s'effectue normalement dans un appareil sous pression constitué d'un récipient en acier appelé autoclave. Cette technique offre de nombreux avantages tels que les conditions de synthèse relativement douces (températures < 300 °C), le respect de l'environnement et la bonne dispersion des matériaux dans la solution. De plus, elle est moins coûteuse en termes d'instrumentation, d'énergie et de précurseurs des matériaux en comparaison aux autres méthodes de synthèse en solution [60].

La croissance des nanostructures de ZnO directement sur le substrat par la méthode hydrothermale a été rapportée pour la première fois par Vayssières [61-62]. Ceci a été suivi par la synthèse des nanofils de ZnO verticalement alignés sur le substrat en procédant par l'ensemencement et le recuit des substrats [63]. Si le substrat possède une orientation cristallographique adéquate, les nanofils peuvent se développer directement à sa surface pour une croissance ordonnée et orientée [64]. Cependant, pour faciliter la croissance sur un substrat arbitraire, une couche de germination est nécessaire pour promouvoir la nucléation hétérogène des nanofils sur le substrat [65]. Généralement, la couche tampon utilisée pour la croissance de ZnO-NWs est sous forme d'un film mince de ZnO. Les propriétés de ce film telles que la polycristallinité, l'orientation préférée des cristaux, la taille des grains et la rugosité ont une influence directe sur les propriétés morphologiques des nanofils synthétisés sur sa surface [66].

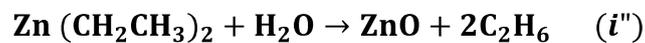
L'un des meilleurs procédés de revêtement pour produire cette couche de germination est la technique ALD, qui offre simultanément une bonne conformité sur les structures, une compatibilité avec le développement des circuits intégrés et un contrôle précis de l'épaisseur de la couche déposée à l'ordre d'angström. Dans la littérature, peu d'études sont réalisées sur l'effet des propriétés de la couche tampon de ZnO par ALD sur la croissance hydrothermale des nanofils par la suite [67-68]. Dans ces travaux de thèse, nous avons effectué une étude

approfondie de la couche ZnO déposée par ALD afin d'obtenir une orientation perpendiculaire au substrat avec une petite taille de grain. En fait, l'orientation des nanofils est définie par celle des cristaux constituant la couche de germination [72].

## **2.2.2. Etude de la couche de germination ZnO déposée par ALD**

### **2.2.2.1. Optimisation des paramètres de dépôt par ALD**

Les dépôts ALD de ZnO sont réalisés à l'aide du bâti Picosun dans lequel nous avons introduit les deux précurseurs de réaction; le diéthylzinc (DEZ) et l'eau déionisée (EDI). Comme mentionné avant, le dépôt par ALD s'effectue en répétant des cycles de pulse des précurseurs et de purge par un gaz inerte afin d'obtenir le film mince souhaité. Dans le cas de notre étude, le dépôt de la couche ZnO est réalisé sur des substrats de Si (100) suivant la réaction :



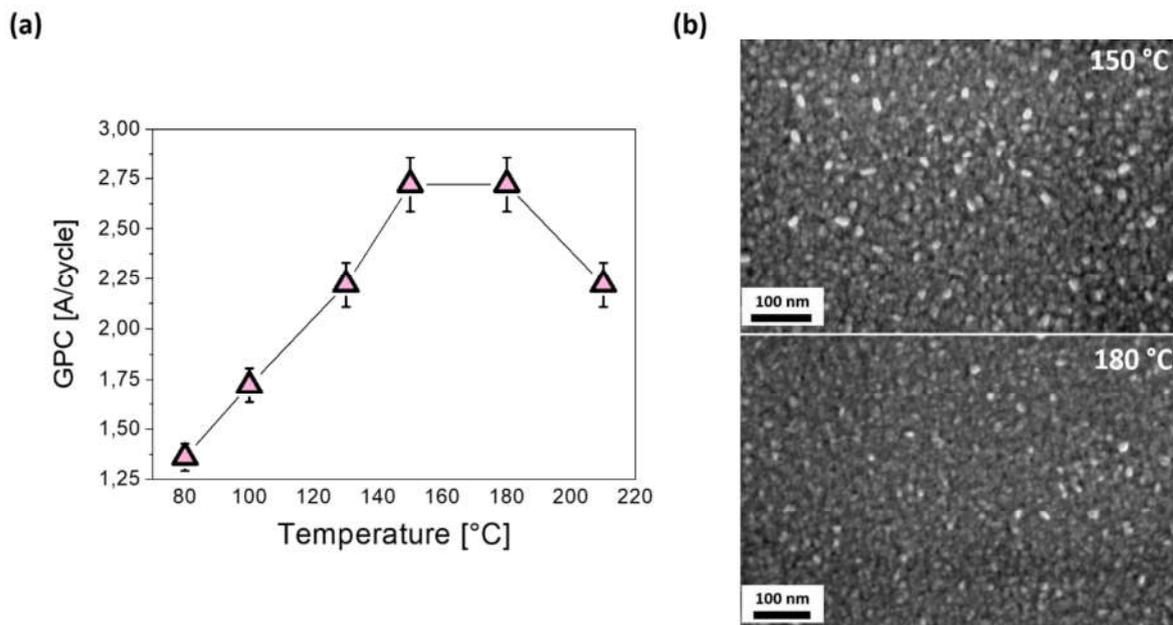
Au cours de la réaction, les précurseurs et les co-réactifs réagissent sur la surface de substrat d'une manière autolimitée. Cela signifie que ces espèces chimiques réagissent avec les sites réactifs de surface et /ou les groupes chimiques de surface aussi longtemps qu'elles sont présentes dans la chambre de réaction ; par conséquent, ces réactions finissent par saturer la surface et elles s'arrêtent [69]. La saturation au cours de chaque cycle permet de déterminer la croissance moyenne des films par cycle (*growth per cycle, GPC*). De plus, cette caractéristique (GPC) ne dépend pas seulement des temps de pulse des précurseurs, elle dépend aussi de la température de la chambre de réaction.

En effet, chaque processus ALD est défini par une fenêtre de température spécifique dans laquelle la vitesse de dépôt reste constante et le film déposé est stable chimiquement. Pour déterminer cette fenêtre, nous avons effectué des dépôts de ZnO à 200 cycles en variant la température de substrat de 80 °C à 210 °C. Les durées de pulse des précurseurs sont fixées au cours de chaque dépôt à des valeurs suffisamment élevées pour assurer la saturation de la surface et tous les paramètres de la recette utilisée pour réaliser ces dépôts sont présentés sur la table 3.

*Table 3 : Les paramètres de dépôts de ZnO par ALD*

<b>Pulse par DEZ (s)</b>	<b>0,7</b>
<b>Pulse par H<sub>2</sub>O (s)</b>	<b>0,6</b>
<b>Purge par Ar (s)</b>	<b>6</b>
<b>Température de substrat (°C)</b>	<b>80 à 210</b>
<b>Pression de la chambre (Pa)</b>	<b>5-7</b>
<b>Nombre de cycles</b>	<b>200</b>

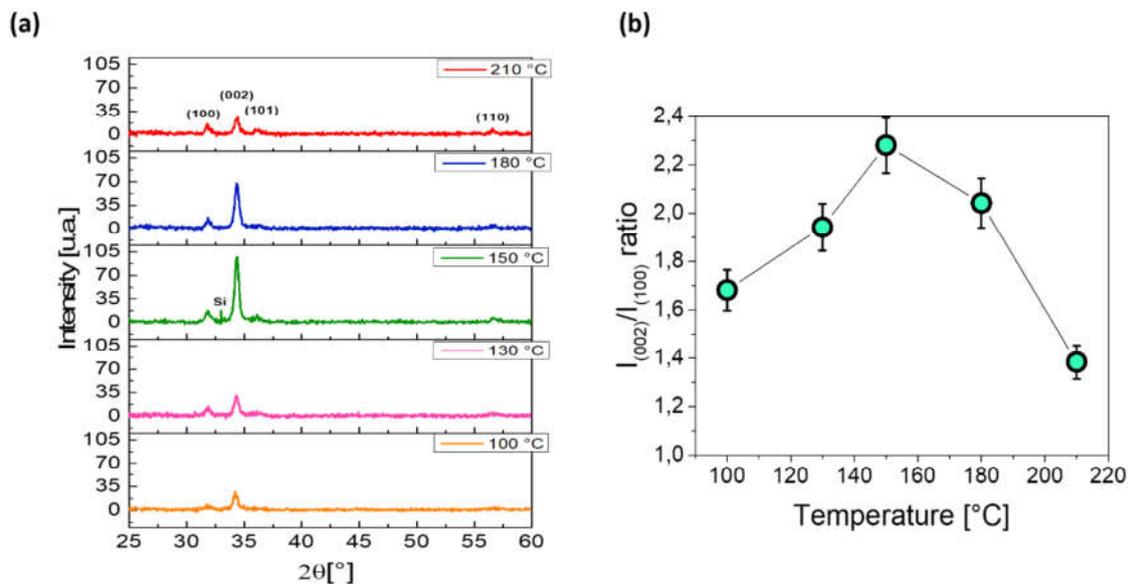
Après chaque dépôt, les épaisseurs des films sont mesurées par réflectivité des rayons X afin de tracer la vitesse de croissance (GPC) en fonction de la température de dépôt (la figure 28-a). La fenêtre ALD est représentée par un plateau dans la gamme de température [150 - 180 °C] où la vitesse de croissance est constante à 2,75 Å/cycles. En dehors de cette fenêtre, plusieurs processus chimiques et physiques peuvent perturber le comportement de l'ALD. Au-dessous de 150 °C, les précurseurs se condensent à la surface du substrat conduisant à une augmentation de la vitesse de croissance, en même temps leurs réactions avec les sites de surface peuvent être très faibles en raison de la limitation d'énergie thermique aux températures basses ce qui empêche la saturation de la surface. Par contre, aux températures trop élevées (au-delà de 180 °C) les précurseurs peuvent se décomposer ou désorber à la surface entraînant une diminution de la croissance des films.



**Figure 28** : Vitesse de croissance des films de ZnO par ALD en fonction de la température (a). Images MEB de la morphologie des dépôts de ZnO à 150 °C et 180 °C (b).

La cratérisation par MEB de la morphologie des dépôts de ZnO à 150 °C et 180 °C démontre que les deux dépôts sont uniformes sur toute la surface (figure 28-b). Cependant, la forme hexagonale des grains est moins dominante sur le dépôt de 180 °C où ces nanocristaux ont normalement une orientation perpendiculaire au substrat.

En outre, la diffraction des rayons X (DRX) des dépôts de ZnO réalisés en fonction de la température a démontré que l'intensité de pic (002) augmente avec la température puis elle diminue à partir de 150 °C comme il est présenté sur les diffractogrammes de la figure 29-b. Nous pouvons remarquer aussi que l'orientation préférentielle (002) est dominante à 150 °C par rapport à l'orientation (100) indiquant que la plupart des grains sont perpendiculaires à la surface de substrat (figure 29-b). De cela, on peut conclure que la température 150 °C est idéale pour réaliser des films minces de ZnO orientés suivant l'axe-c.

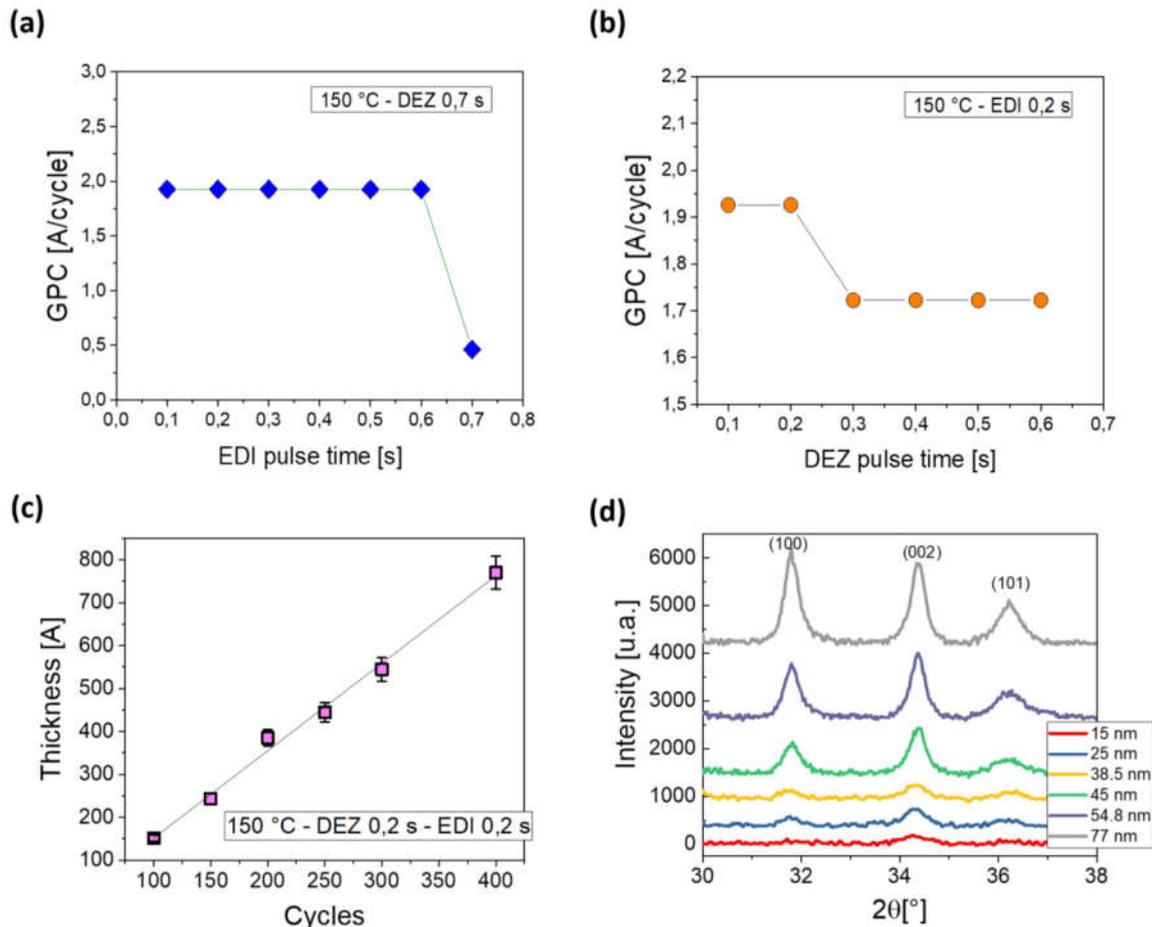


**Figure 29** : Diffractogrammes des films mince de ZnO en fonction de la température du dépôt ALD (a) et l'influence de la température sur l'intensité du pic (002) (b).

Une fois la température optimale déterminée, il est nécessaire d'étudier l'autolimitation du dépôt ALD en fonction de la durée de pulse de chaque précurseur participant à la réaction (DEZ et EDI). Cette étude consiste à réaliser des dépôts en variant le temps de pulse d'un seul précurseur et garder les autres paramètres de dépôts fixes dans le but de déterminer la durée minimale pour saturer la surface sans perturber la réaction.

La figure 30-a représente la vitesse de croissance en fonction de la durée de pulse d'EDI pour une durée de pulse de DEZ fixe à 0,7s. On remarque que la vitesse reste constante à 1,925

Å/cycles dans l'intervalle de temps [0,1 – 0,6 s] d'où la saturation avec H<sub>2</sub>O s'effectue à des temps de pulse très court à partir de 0.1 s. Dans le cas de notre étude nous avons fixé cette durée à 0.2 s pour tous les dépôts qui sont réalisés par la suite. En ce qui concerne la vitesse de croissance en fonction de la durée de pulse de DEZ (la figure 30-b), nous avons observé une première saturation dans l'intervalle de temps [0,1 – 0,2 s] puis une diminution suivie d'une deuxième saturation entre 0,3 et 0,6 s. Ce comportement n'est pas encore complètement compris et des résultats similaires ont été rapportés par Yamada pour les dépôts ALD de ZnO et par Nishizawa pour des dépôts par jets moléculaires de GaAs [70-71]. Le choix de la durée minimale de pulse de DEZ a été porté finalement sur 0,2 s du fait qu'elle correspond à 1,92 Å/cycles, la même valeur de vitesse croissance en fonction des temps de pulse d'EDI. Effectivement, l'épaisseur des films de ZnO croît linéairement en fonction de nombre des cycles après application des paramètres de dépôts optimisés (150 °C, t(EDI) = t(DEZ) = 0,2 s) où la pente de la courbe représentée sur la figure 30-c est égale à 1,89 Å/cycles. Cette valeur concorde avec la vitesse de croissance qui est rapportée dans la littérature [72].



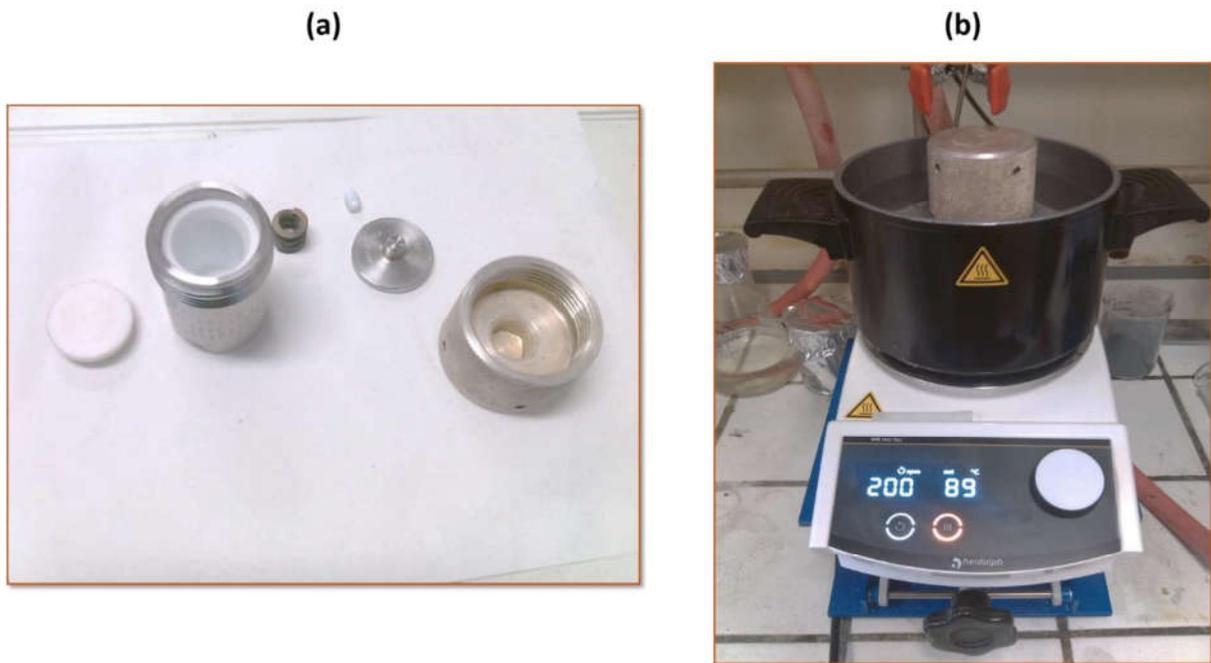
**Figure 30 :** Vitesse de croissance des couches de ZnO en fonction des temps de pulse par DEZ (a) et H<sub>2</sub>O (b). Tracé de l'épaisseur des films de ZnO déposés à 0,2 s de pulse par DEZ et H<sub>2</sub>O en fonction du nombre de cycles (c) et les diffractogrammes correspondants à chaque dépôt (d).

Pour finir cette étude, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des films de ZnO sur l'orientation préférentielle (002) des cristaux par DRX (figure 30-d). On remarque que l'orientation des grains suivant l'axe-c reste dominante avec l'augmentation de l'épaisseur du film mais à partir de 77 nm l'intensité du pic (100) devient plus importante. En résumé, il faut déposer une couche de ZnO à une épaisseur  $\leq 60$  nm correspondant à 300 cycles de dépôt pour assurer une orientation verticale à la croissance des nanofils de ZnO par la suite.

### 2.2.3. Des électrodes à base des nanofils de ZnO

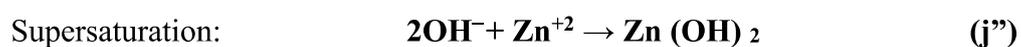
Comme mentionné précédemment, la croissance des nanofils de ZnO suit l'orientation préférentielle des nanocristaux constituant la couche tampon. Pour cela, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de cette couche sur la croissance des nanofils par la synthèse hydrothermale en s'appuyant sur des conditions de synthèse (composition de la solution et température) rapportés dans la littérature [72, 82]. La solution de croissance est constituée d'un

mélange de 25 mM de nitrate de zinc hexahydraté, de 25 mM de hexa méthylène tétramine (HMTA) et de 5 mM de polyéthylèneimine (PEI) dans 200 ml de l'eau déionisée. Le mélange est chauffé à 87 °C sous agitation magnétique pendant 30 min et refroidi pour 45 min. Ensuite, nous l'avons filtré sous vide pour enlever les produits précipités avant de passer à la croissance des nanofils. La synthèse des nanofils est réalisée à l'ICGM dans un autoclave d'acier contenant un récipient en téflon (figure 31-a). Les substrats (1 cm × 2 cm) sont placés dans l'autoclave de manière que la couche de ZnO soit exposée au bas du récipient. Nous y avons ajouté la solution de croissance préchauffée à 90 °C et nous avons bien fermé l'instrument avant de le placer dans un bain d'huile sur une plaque chauffante (figure 31-b). Après chaque synthèse, l'échantillon est rincé à l'eau plusieurs fois et séché sous Ar.

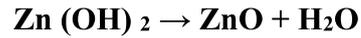


**Figure 31** : Photographie de l'autoclave utilisé avant (a) et au cours de la synthèse hydrothermale à l'ICGM (b).

Généralement, la croissance des nanofils ZnO lors la synthèse hydrothermale se réalise suivant quatre étapes. Les réactions de bases produites au cours de chaque étape sont rapportées comme suit [67] :

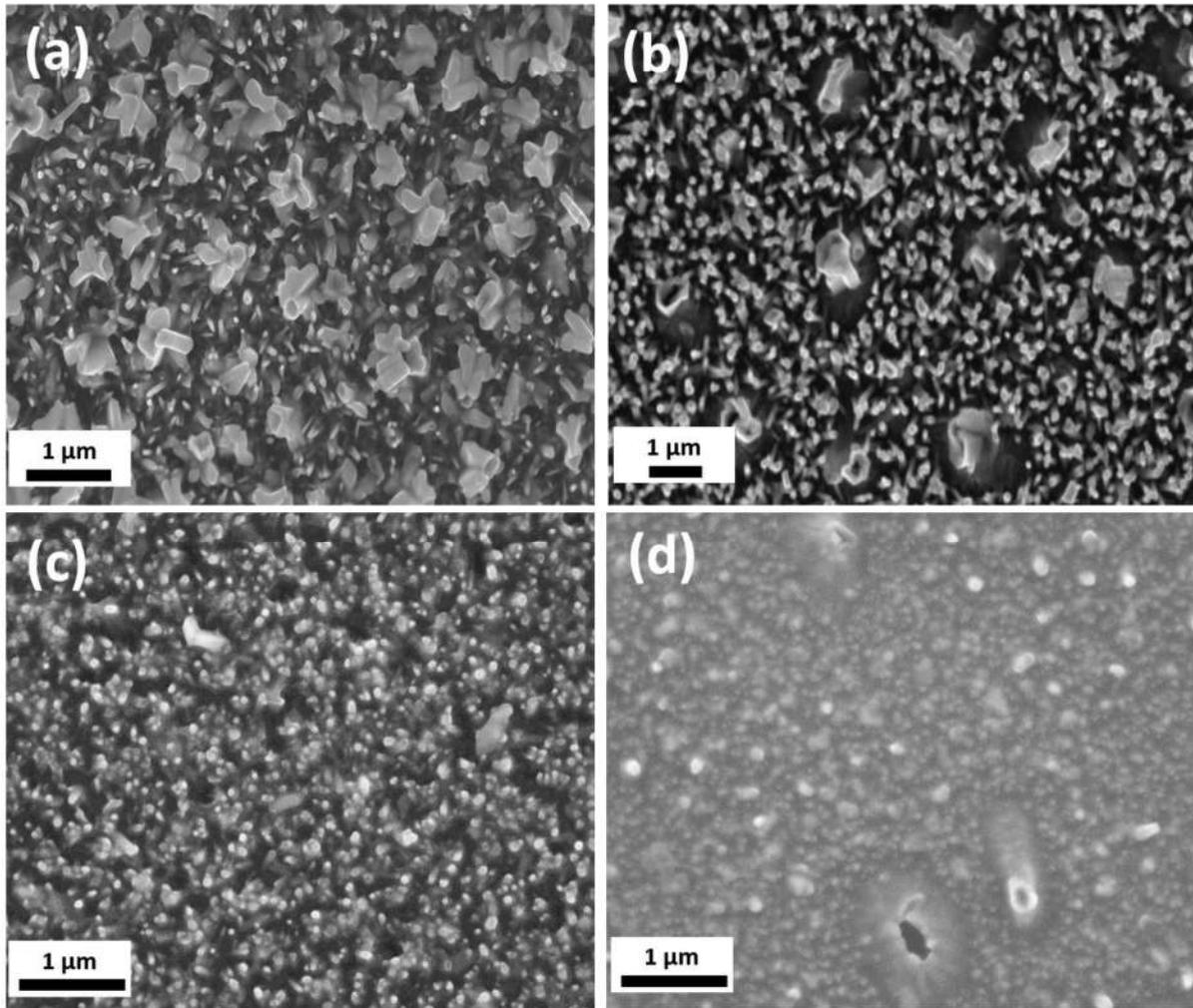


Croissance:



(j''')

La figure 32 présente une vue de dessus de la morphologie des nanofils de 4 échantillons ayant différentes épaisseurs de la couche ZnO (50, 100, 150 et 200 cycles de ALD) après une durée de synthèse de 1h30 à 90 °C.

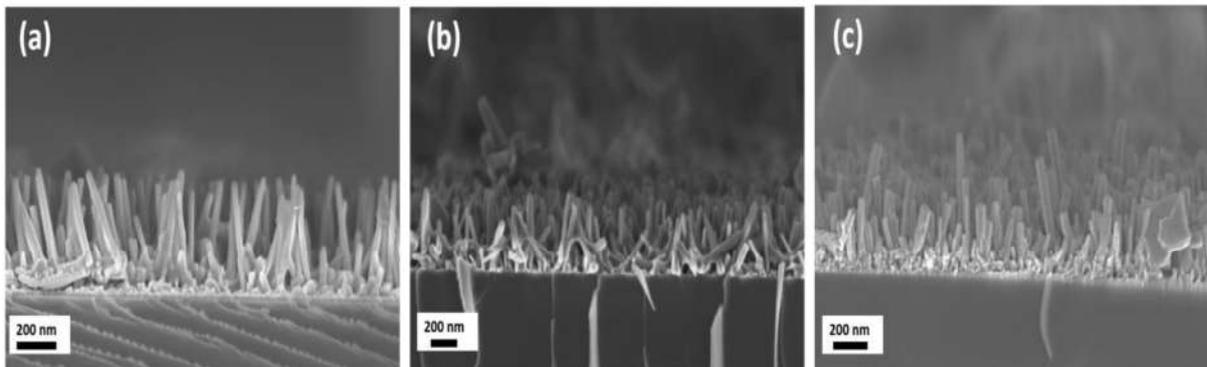


**Figure 32** : Une vue de dessus par MEB des électrodes 3D à base des nanofils de ZnO en fonction de l'épaisseur de la couche germination à 50 cycles (a), 100 cycles (b), 150 cycles (c) et 200 cycles (d).

Les nanofils synthétisés sur la couche de ZnO déposée à 50 cycles ont un diamètre moyen de 32 nm et ne sont pas bien orientés (figure 32-a). En plus, nous avons observé des défauts à la surface qui peuvent être dus à la précipitation de la solution. La figure 32-b illustre moins de défauts sur la surface de l'échantillon correspondant à 100 cycles de dépôt et ses nanofils ont un diamètre moyen de 68 nm. Ils sont bien espacés et sont presque tous orientés verticalement sur le substrat. Nous avons remarqué que l'orientation verticale des nanofils et leur diamètre

augmentent avec l'épaisseur du film de ZnO (150 et 200 cycle sur les figures 32 c et d respectivement). Mais leur morphologie devient de plus en plus dense et compacte et cette structure ne donne pas suffisamment d'espace pour déposer des couches de matériaux par la suite. Nous concluons que l'épaisseur de la couche de germination correspondant à 100 cycles de dépôt est la plus appropriée pour assurer à la fois une orientation verticale et un espacement suffisant entre les nanofils de ZnO.

Le gain de surface des nanofils est influencé par leur densité i.e. le gain croît linéairement avec le nombre de nanofils par unité de surface. Cependant, l'épaisseur de cette couche ne permettra pas de réaliser un réseau 3D de nanofils avec une grande densité. En conséquence, le seul moyen pour améliorer leur gain de surface est d'augmenter leur longueur (la dimension verticale).



**Figure 33** : Une coupe transversale des électrodes à base de ZnO-NWs après 1h (a), 1h30 (b) et 2h (c) de synthèse.

Dans la littérature, il a été rapporté que la longueur des nanofils augmente avec la durée de la synthèse mais leurs processus sont très longs (au-delà de 10h) [73-74]. Dans notre cas, nous avons étudié l'influence de 3 durées de synthèse (1h, 1h30 et 2h) sur la longueur des nanofils. Les conditions de la synthèse sont identiques à celles de l'étude précédente sauf que l'épaisseur de la couche tampon était fixe pour les 3 échantillons (100 cycles ALD).

Une vue par MEB de la section transversale des échantillons après une synthèse de 1h, 1h30 et 2h est illustrée sur la figure 33 a, b et c respectivement. Contrairement à ce qui était rapporté, nous avons remarqué que la longueur diminue en augmentant la durée de la croissance (de 480 nm à 180 nm). Cela peut être expliqué par la consommation totale de la couche de germination au cours de la croissance vu qu'elle ne dépasse pas 20 nm d'épaisseur.

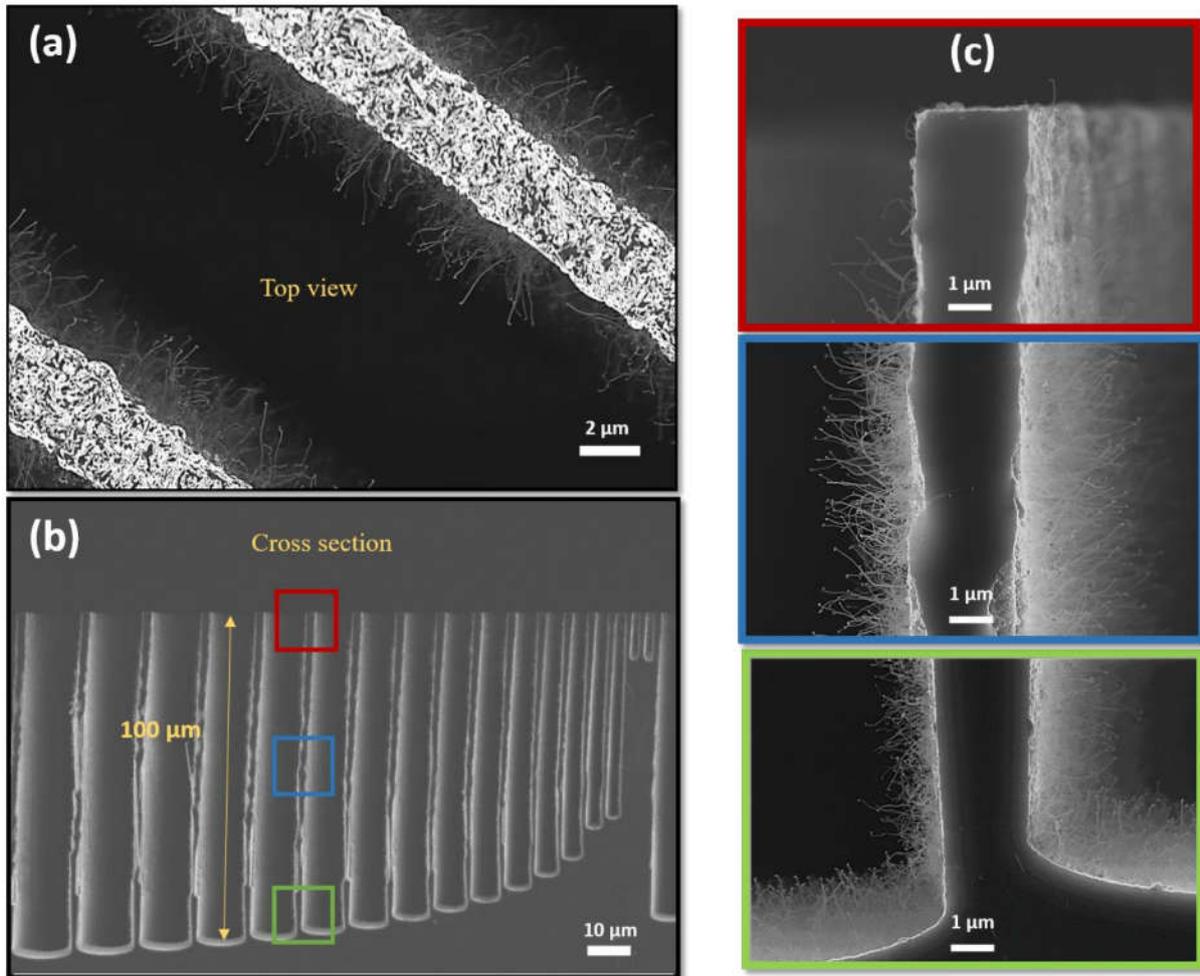
En résumé, une électrode 3D à base des nanofils de ZnO verticalement alignés peut être fabriquée par une synthèse hydrothermale pendant 1h à 90 °C d'une couche de germination de ZnO déposée à 100 cycles par ALD. Mais malheureusement, la longueur de ces nanofils (~ 480 nm) est très petite pour supporter le dépôt des matériaux pour le stockage électrochimique.

### **3. Des électrodes hiérarchiques**

La structure hiérarchique, inspirée de plusieurs formes d'objets omniprésents dans la nature est une solution ingénieuse pour améliorer les propriétés de quelques matériaux [75-77] et les performances de certains systèmes [78-79]. En effet, des électrodes à base des nanomatériaux ayant une structure hiérarchique ont permis d'augmenter les performances énergétiques des supercondensateurs [80-81]. Dans le cadre de ces travaux de thèse, un squelette hiérarchique constitué d'un réseau 3D à base de microstructures de silicium recouvert de nanofils de SiO<sub>2</sub> ou de ZnO, permet le déploiement d'une large surface spécifique tout en gardant faible l'empreinte surfacique 2D ( $\leq 16 \text{ mm}^2$ ). En s'appuyant sur les développements des électrodes 3D présentés précédemment, nous avons réalisé deux premiers modèles d'une électrode hiérarchique :

- *Une électrode hiérarchique à base des nanofils de SiO<sub>2</sub>*

Dans ce modèle, l'électrode est constituée d'un réseau de micromurs de silicium couverts de nanofils de SiO<sub>2</sub>. Dans un premier temps, nous avons effectué la gravure DRIE par le procédé Bosch sur une zone de microtranches ayant différents espacements dans le but d'obtenir différentes profondeurs de micromurs. Cela nous a permis de gagner du temps pour étudier l'influence de la profondeur de microstructures sur la distribution des nanofils. Ensuite nous avons déposé un film catalytique de platine par ALD (15 nm) et nous avons effectué par la suite un recuit rapide pendant 5 min à 1000 °C. Ce recuit était réalisé avant l'optimisation de la recette RTA par palier.

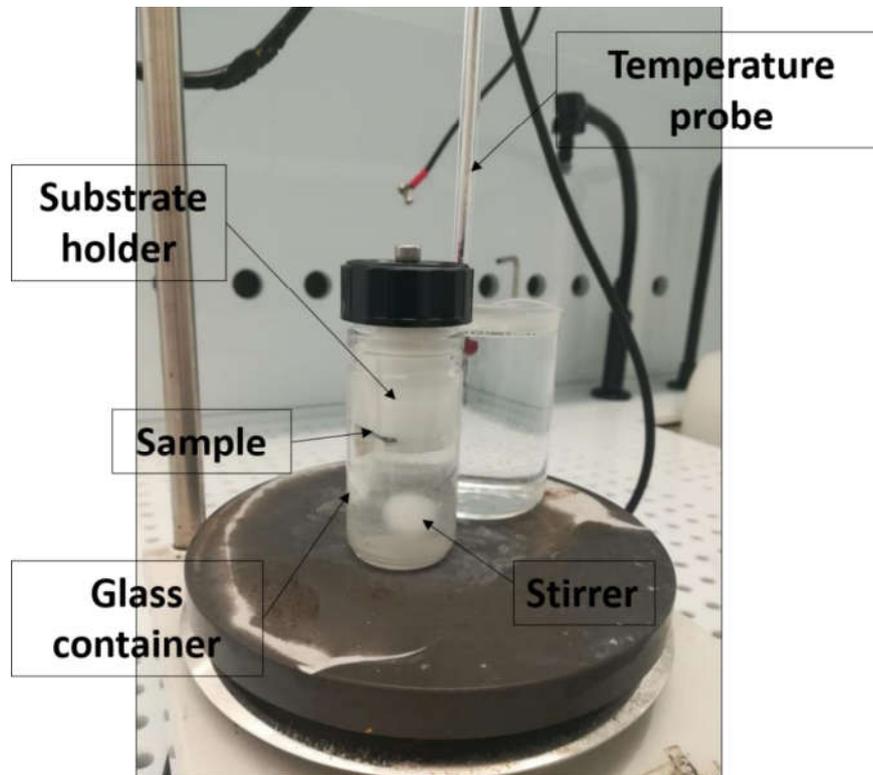


**Figure 34** : Images MEB d'une électrode hiérarchique à base des nanofils de  $\text{SiO}_2$ . Vue de dessus (a) et de la coupe transversale de cette électrode (b). Zoom du haut, du milieu et du bas d'une microstructure recouverte de nanofils de  $\text{SiO}_2$ .

La figure 34-a et b représente une vue de dessus et une coupe transversale de cette électrode hiérarchique. Nous avons observé une distribution uniforme des nanofils de  $\text{SiO}_2$  sur l'ensemble des micromurs quelle que soit leur taille d'ouverture ou leur profondeur. Cela démontre l'avantage de la technique ALD pour réaliser des dépôts conformes de films ultra minces de Pt sur la surface 3D. En plus, un zoom de haut en bas d'une microstructure profonde (100  $\mu\text{m}$ ) montre de plus près l'uniformité de la croissance des nanofils ayant une longueur moyenne de 3  $\mu\text{m}$  (figure 34-c). La faible densité des nanofils sur le haut des structures est due probablement à la faible formation du  $\text{SiO}$  en phase vapeur à cet endroit ou à l'écoulement du platine sur les flancs après démouillage.

- **Une électrode hiérarchique à base des nanofils de ZnO**

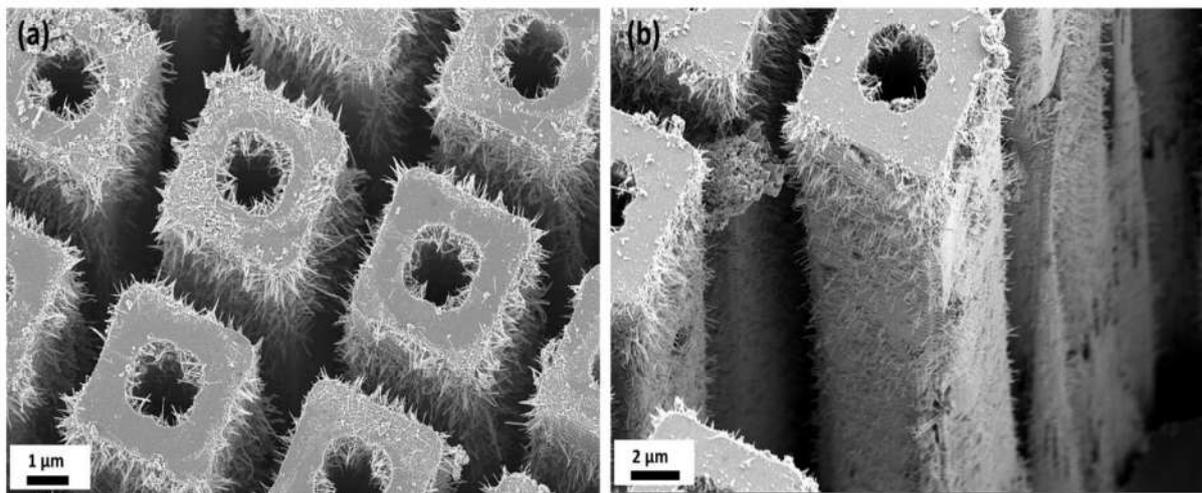
Ce modèle quant à lui, il est basé sur un réseau 3D de microtubes de silicium sur lesquels des nanofils de ZnO ont crû. La préparation de cette électrode a commencé par la gravure de microtubes de Si en utilisant le masque (9-6-3) suivie d'un dépôt par ALD à 100 cycles de la couche tampon ZnO. En ce qui concerne la synthèse hydrothermale, nous avons utilisé cette fois-ci un autre instrument pour faire la croissance des nanofils de ZnO. Ce nouveau réacteur est constitué d'un flacon en verre borosilicaté dont le couvercle est fixé à un porte-substrat de téflon usiné à l'IMN (figure 35). En fait, cet instrument nous a permis d'un côté de fixer une position horizontale au substrat pour homogénéiser la croissance sur la surface à l'aide de l'agitation magnétique et d'un autre côté le contrôle de la température de la solution est plus précis en introduisant une sonde thermométrique (figure 35).



**Figure 35** : Photographie du nouveau réacteur de la synthèse hydrothermale.

Une fois l'échantillon placé dans la solution chauffée à 90 °C, la synthèse hydrothermale est effectuée pendant 1h à 90 °C en agitant la solution à 200 tour/min sur une plaque chauffante. Nous avons constaté que la morphologie de ZnO-NWs synthétisés par cette méthode, est améliorée en comparaison avec la synthèse dans un autoclave. En effet, la longueur moyenne des nanofils a augmenté pour atteindre 810 nm. En outre, la figure 36 illustre une distribution

des nanofils sur l'ensemble de la surface latérale des microtubes avec un espacement important. Cela est évidemment obtenu grâce à la conformité de la couche de germination déposée par ALD. Mais quelques résidus de la résine et de la couche de passivation par  $C_4F_8$  au cours de la gravure, ont empêché la croissance des nanofils sur certains endroits et cela a conduit à une faible densité de nanofils. Dans la littérature, la longueur des nanofils de ZnO synthétisés sur des microstructures de Si par la même procédure que nous avons suivie durant cette étude, ne dépasse pas 400 nm [72, 83] ainsi que leur inter-espacement est très petit voire inexistant comme il a été rapporté par M. Ladanov et al. [82].



**Figure 36** : Images MEB d'une vue inclinée (a) et d'une coupe transversale (b) d'une électrode hiérarchique à base des nanofils de ZnO.

Ces résultats nous encouragent à approfondir le développement de cette technique par la suite. Nous suggérons une étude de l'influence de quelques paramètres sur la croissance notamment la concentration de la solution et la température de synthèse afin d'améliorer la longueur et la densité des nanofils de ZnO sur les microstructures de Si.

#### **4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux étapes cruciales dans la technologie Si ; la photolithographie et la gravure DRIE par procédé Bosch pour fabriquer des électrodes 3D intégrées dans le substrat de silicium. Des électrodes à base de microtubes et à base de micromurs ont été développées pour offrir différents gains surfaciques.

La nano-structuration des électrodes 3D par des nanofils de SiO<sub>2</sub> en utilisant la technique une technique efficace et rapide (RTA), a produit un réseau 3D des nanofils de SiO<sub>2</sub> denses, très longs (> 3µm) mais désorientés. Le gain 3D obtenu par ces nanostructures a atteint une valeur élevée de 48 pour une empreinte surfacique de 1,5 cm<sup>2</sup>.

L'étude de la couche de germination ZnO déposée par ALD a assuré une orientation verticale aux nanofils de ZnO réalisés par la synthèse hydrothermale mais leur longueur est petite (480 nm) pour supporter les dépôts de matériaux.

L'utilisation de la technique du dépôt ALD des couches catalytiques (Pt et ZnO) a engendré une distribution uniforme des nanofils de SiO<sub>2</sub> et de ZnO sur les microstructures de Si. En conséquence, la combinaison de ces nano/micro structures a permis la fabrication des électrodes hiérarchiques mais les électrodes à base des nanofils de ZnO ne sont pas encore très performantes pour supporter les dépôts des matériaux. Dans cette thèse, nous avons effectué des études électrochimiques que sur les électrodes hiérarchiques à base des nanofils de SiO<sub>2</sub> et leurs résultats seront présentés dans les chapitres suivants.



## Chapitre 3. Une électrode $\text{MnO}_2$ 3D pour un microsupercondensateur

---

Une fois les techniques de micro/nano fabrication des électrodes 3D bien maîtrisées, il est temps d'étudier les performances électrochimiques de  $\text{MnO}_2$  utilisé en tant que matériau actif des électrodes. Ce chapitre se focalise sur le développement de la technique d'électrodéposition de  $\text{MnO}_2$  et sur la caractérisation structurale et électrochimique des films minces de  $\text{MnO}_2$  sur les électrodes 3D.

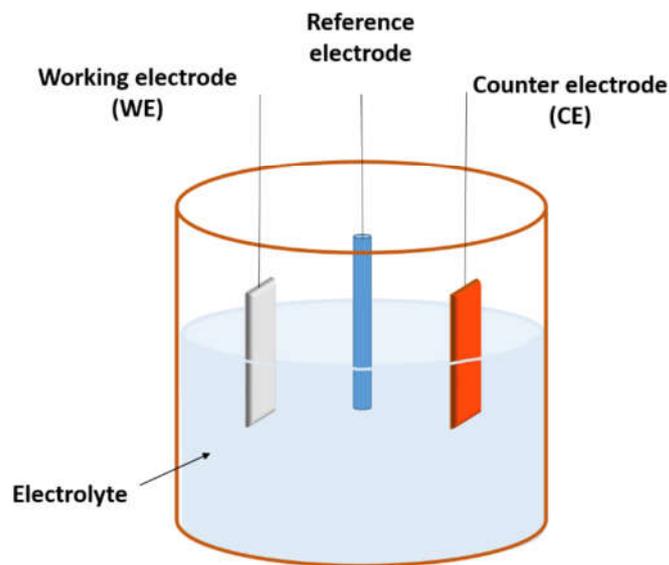
### 1. Dépôt électrolytique des couches minces de $\text{MnO}_2$

Comme évoqué dans le premier chapitre, l'avantage de l'oxyde de manganèse réside dans la formation possible de diverses microstructures basées sur différentes dispositions de l'octaèdre  $\text{MnO}_6$  constituant l'unité de base [84, 85]. Selon l'arrangement des unités  $\text{MnO}_6$ , il existe trois types de structures : **(a)** des structures en chaîne (1D) où les unités partagent les coins, **(b)** des structures en couche (2D) construites par empilement de feuillets d'octaèdre  $\text{MnO}_6$  et **(c)** des structures en tunnel (3D) résultant de la combinaison de chaînes simples, doubles ou triples d'octaèdre  $\text{MnO}_6$ . Chaque structure à son tour peut se trouver sous plusieurs formes polymorphiques notamment le birnessite, la pyrolusite et le ramsdellite. Ainsi, la forme polymorphique dépend bien sûr du type de liaisons entre les octaèdres  $\text{MnO}_6$  qui sont déterminés par le procédé de préparation de  $\text{MnO}_2$ .

Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été rapportées pour la préparation de films à base d'oxydes de manganèse. Les plus courantes sont la synthèse hydrothermale, le dépôt en bain chimique, la synthèse sol-gel, la synthèse solvothermale, la co-précipitation et l'électrodéposition [85-91]. Dans ces travaux de thèse, nous avons utilisé la technique d'électrodéposition du fait qu'elle permet un dépôt conforme de matériaux sur des structures complexes de géométries arbitraires avec un bien meilleur contrôle que d'autres techniques de dépôts. En outre, c'est une technique qui peut être réalisée à température ambiante avec un contrôle précis de l'épaisseur des dépôts, de quelques nanomètres à une centaine de micromètres. Ces attributs la rendent bien adaptée aux processus de fabrication en nano/micro technologie. Cette partie portera sur l'électrodéposition des films d'oxyde de manganèse et la détermination de la structure correspondante formée.

## 1.1. Principe général du dépôt électrolytique

Le dépôt électrolytique est un procédé électrique effectué dans une solution aqueuse constituée de précurseurs métalliques ioniques. Sa configuration générale est composée de trois électrodes comme indiqué dans la figure 37. L'électrode de travail est un substrat conducteur sur lequel la réaction d'oxydoréduction se produit pour former un dépôt. L'électrode de référence est utilisée pour maintenir le potentiel de l'électrode de travail stable tandis que la contre-électrode ou l'électrode auxiliaire est utilisée pour permettre le passage du courant.



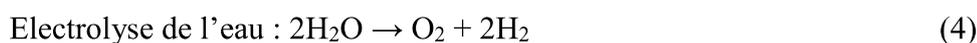
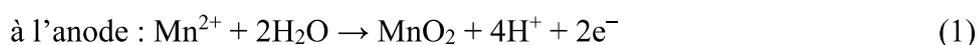
*Figure 37 : Montage général de l'électrodéposition.*

En fonction des réactions électrochimiques permettant la formation de  $\text{MnO}_2$ , l'électrodéposition peut être de deux types : un dépôt anodique et un dépôt cathodique. Le dépôt anodique résulte de l'oxydation des ions négatifs sur l'anode (électrode chargée positivement). Par contre, la réduction des ions positifs sur la cathode entraîne un dépôt cathodique. Concernant les dépôts de  $\text{MnO}_2$ , le dépôt anodique implique l'oxydation de précurseurs cationiques dissous  $\text{Mn}^{2+}$ , alors que le dépôt cathodique est obtenu par la réduction des ions  $\text{Mn}^{7+}$  provenant de  $\text{MnO}_4^-$ . Dans cette étude nous nous intéressons au dépôt anodique de  $\text{MnO}_2$ .

Le sulfate de manganèse (II) ( $\text{MnSO}_4$ ) et l'acétate de manganèse (II) ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) sont couramment utilisés comme précurseur de cations  $\text{Mn}^{2+}$  pour les dépôts anodiques [114, 115]. Ils conduisent à différentes morphologies bien que l'électrodéposition soit réalisée dans les mêmes conditions où B. Babakhani et al. ont constaté que l'électrodéposition par  $\text{MnSO}_4$  a

produit une structure continue et homogène de nanobatonnets de MnO<sub>2</sub> en comparaison avec les dépôts par Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> formant des nanobatonnets de MnO<sub>2</sub> interconnectés mais non continus sur le substrat [92]. Dans une autre étude menée par le groupe de S. W. Donne, l'addition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à l'électrolyte à base de MnSO<sub>4</sub> a amélioré la stabilité du cation intermédiaire Mn<sup>3+</sup> avant que la réaction de dismutation qui forme ensuite Mn<sup>2+</sup> et Mn<sup>4+</sup> ait lieu [93]. Cela a permis de produire plus d'ions de Mn<sup>4+</sup> et finalement un film de MnO<sub>2</sub> était formé sur le substrat après un certain temps d'électrodéposition.

Le mécanisme d'électrodéposition de MnO<sub>2</sub> en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> procède par le biais d'un certain nombre d'étapes intermédiaires, comme suit [94] :

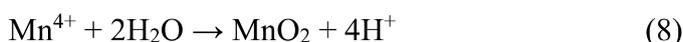


De plus, l'oxydation du précurseur sur l'anode implique d'autres états d'oxydation du manganèse. Initialement, Mn<sup>2+</sup> diffuse et s'adsorbe sur la surface de l'électrode pour former Mn<sup>2+</sup><sub>ads</sub>. Les ions adsorbés s'oxydent en Mn<sup>3+</sup> suivant la réaction [95] :

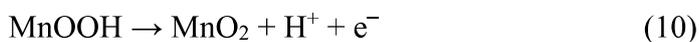


Selon la concentration d'acide, deux voies sont proposées pour la formation de MnO<sub>2</sub> :

Par la voie de dismutation :



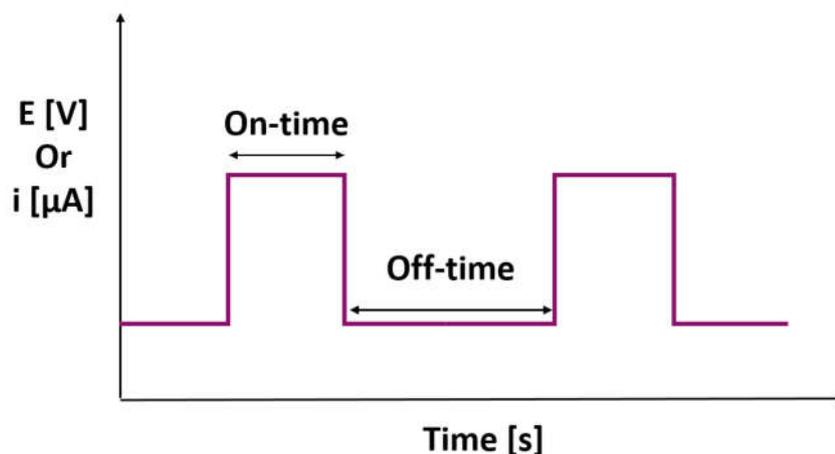
Par la voie d'hydrolyse :



D'après S.W. Donne, si la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est élevée, Mn<sup>3+</sup> atteint une stabilité relativement plus élevée lui permettant de former Mn<sup>2+</sup> et Mn<sup>4+</sup> suivant la réaction (7) [93]. Mn<sup>4+</sup> est ensuite hydrolysé pour former MnO<sub>2</sub> à la surface de substrat (réaction 8). Cependant, dans les conditions où la concentration en acide est très faible, Mn<sup>3+</sup> est moins stable et peut donc s'hydrolyser facilement pour former MnOOH (réaction 9). Afin d'obtenir MnO<sub>2</sub>, un recuit est réalisé à une température appropriée pour convertir MnOOH (réaction 10).

Par ailleurs, la structure et la morphologie des dépôts  $\text{MnO}_2$  sont affectées non seulement par la composition de la solution de dépôt mais aussi par le mode de l'électrodéposition. Il existe quatre modes de dépôt électrolytique : le mode potentiodynamique (PD) qui s'effectue par un balayage du potentiel entre deux valeurs limites ; le mode potentiostatique (PS) qui se réalise par l'application d'un potentiel fixe et le mode galvanostatique (GS) par l'application une densité de courant fixe. Ces deux derniers modes sont largement utilisés pour réaliser différentes nanostructures de  $\text{MnO}_2$  [98, 116, 117, 118]. Dans la littérature, des études ont été rapportées sur la comparaison des propriétés électrochimiques des films électrodéposés par ces deux techniques [96, 97, 98]. Ainsi, Dubal et al. ont constaté que les films de  $\text{MnO}_2$  déposés par les modes PS et GS dans l'électrolyte  $\text{MnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  ont des morphologies différentes. Le dépôt GS de  $\text{MnO}_2$  est sous forme de nanofibres compacts avec une faible porosité tandis que les nanostructures de  $\text{MnO}_2$  par dépôt PS sont des nano-nids ayant une large surface spécifique [95]. La densité de puissance de  $\text{MnO}_2$  par PS a atteint  $0.4 \times 10^3 \text{ W/Kg}$  alors que celle délivrée par  $\text{MnO}_2$  par GS est affichée à  $0,29 \times 10^3 \text{ W/Kg}$  et la résistance de transfert de charge qui correspond à chaque dépôt est de  $17 \Omega$  et  $33 \Omega$  respectivement.

Concernant le quatrième mode d'électrodéposition, il s'agit du dépôt électrolytique pulsé au cours duquel le potentiel ou la densité de courant imposés alternent entre deux valeurs différentes. Ceci est réalisé par une série d'impulsions d'amplitude égale, séparées par des périodes de courant nul [99]. Chaque impulsion correspond à un intervalle de temps "on-time" ( $t_{\text{ON}}$ ) pendant lequel le potentiel ou le courant sont appliqués suivie d'une période inactive "off-time" ( $t_{\text{OFF}}$ ) où le potentiel de circuit ouvert (OCP) ou un courant nul sont imposés (la figure 38).



**Figure 38** : Représentation schématique d'électrodéposition pulsée.

L'avantage de la technique d'électrodéposition pulsée résulte dans le contrôle des propriétés physico-chimiques des matériaux en modifiant simplement les paramètres de pulses sans ajouter des additifs à la solution de dépôt [100, 101]. Elle offre aussi une meilleure distribution de particules dans la zone de déplétion lors la période off-time ce qui permet d'augmenter l'uniformité des films déposés [102]. Quant à l'électrodéposition pulsée de  $\text{MnO}_2$ , peu d'études ont examiné l'influence des paramètres de pulse sur les propriétés électrochimiques de ce matériau [99, 103, 104]. Pour cela, nous avons étudié l'influence des temps de pulses ( $t_{\text{ON}}$  et  $t_{\text{OFF}}$ ) en mode potentiostatique sur la capacité spécifique des électrodes  $\text{MnO}_2$  en configuration 3D en gardant les autres paramètres égaux par ailleurs (concentration des espèces, pH, etc...). Pour commencer, nous avons préparé des films de  $\text{MnO}_2$  en se basant sur les paramètres de pulses qui ont été rapportés dans l'état de l'art, ensuite nous les avons caractérisé afin de faire une comparaison permettant l'optimisation des paramètres de dépôt électrolytique pulsé.

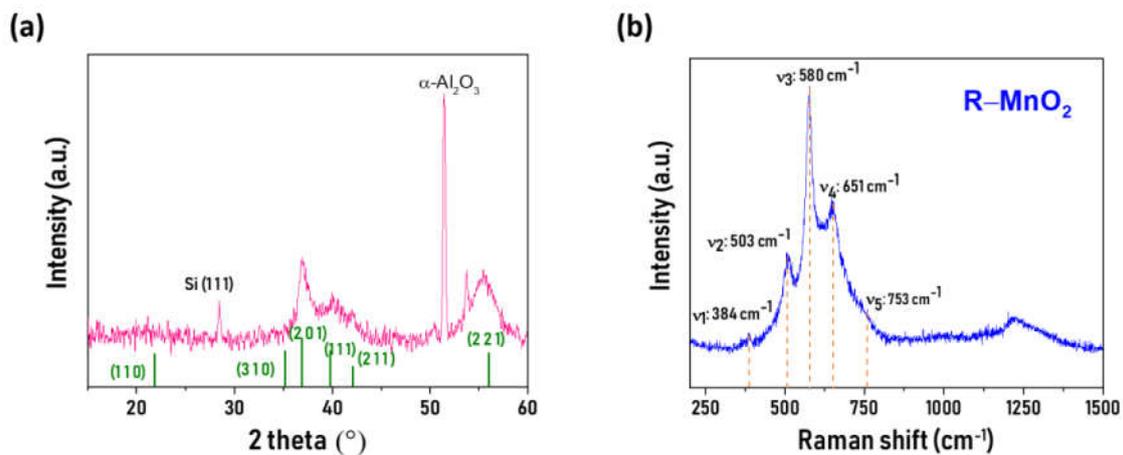
## **1.2. Dépôt électrolytique pulsé de $\text{MnO}_2$**

Il est intéressant de noter qu'un dépôt de  $\text{MnO}_2$  ne se maintient pas sur les surfaces lisses. Ainsi, l'électrodéposition de ce matériau est effectuée sur la surface non polie d'un substrat de silicium afin de pouvoir caractériser sa structure par DRX et Raman. Sont d'abord déposées par ALD sur la face non polie de silicium, une couche mince d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ensuite recouverte d'une couche de platine Pt qui sera utilisée comme collecteur de courant. Chaque couche a une épaisseur de 50 nm environ. Ensuite, une voltammétrie cyclique de la couche de Pt dans l'électrolyte 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a permis d'enlever les impuretés de la surface. Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit dans le 2<sup>ème</sup> chapitre pour mesurer la surface active de Pt. Cette étape de nettoyage est utilisée dans le procédé de fabrication de toutes les électrodes de  $\text{MnO}_2$  que nous avons réalisées dans ces travaux de thèse.

Une fois le nettoyage fini, le substrat est plongé directement dans la solution de dépôt sans le rinçage préliminaire. Le dépôt pulsé de  $\text{MnO}_2$  est effectué dans un électrolyte équimolaire de 0,1 M  $\text{MnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  où Ag/AgCl et un fil de platine sont l'électrode de référence et la contre-électrode, respectivement. Au cours de ce dépôt, le cycle de pulse consiste à appliquer 1,15 V pendant 100 ms suivi d'un OCP pendant 1 s. Ces paramètres sont repris des travaux de Eustache et al [25]. Après dépôt, le film  $\text{MnO}_2$  déposé est rincé à l'eau déionisée et séché sous flux de Ar.

### 1.3. Caractérisation structurale de MnO<sub>2</sub>

Peu d'informations sont obtenues par la diffraction des rayons X sur le film amorphe de MnO<sub>2</sub> déposé. Elles ne permettent pas d'identifier la structure de MnO<sub>2</sub> car l'épaisseur du film est très fine. Pour résoudre ce problème, l'analyse DRX a été réalisée en utilisant une incidence rasante du rayonnement dans la plage  $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$  à température ambiante. Le diffractogramme obtenu est représenté en (la figure 39-a) indiquant les pics de diffraction (201), (111), (211) et (221) qui se situent à  $37.01^\circ$ ,  $39.79^\circ$ ,  $42.12^\circ$  et  $56.09^\circ$  respectivement. Ces pics sont associés à la forme ramsdellite de MnO<sub>2</sub> qui concorde avec ce qui a été rapporté dans la littérature sur la poudre de MnO<sub>2</sub> [105].



**Figure 39** : Diffractogramme des rayons X à une incidence rasante (a) et spectre Raman (b) d'un film mince de MnO<sub>2</sub>.

Ainsi, nous avons effectué une analyse par spectroscopie Raman en utilisant l'équipement LabRAM-Horiba à l'IEMN. Cet instrument est équipé d'une source UV-Laser d'une longueur d'onde de 471 nm. Le spectre de diffusion Raman (RS) de cet échantillon a démontré que toutes les pics visibles correspondent aux modes de vibration intrinsèques de MnO<sub>2</sub> dans la gamme 200-700 cm<sup>-1</sup> où quatre bandes principales sont indexées de nu<sub>1</sub> à nu<sub>4</sub> (figure 39-b). La bande RS située à 580 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration Mn-O le long des chaînes de MnO<sub>2</sub>. Cette liaison apparaît dans R-MnO<sub>2</sub> au même nombre d'onde selon Julien et al. [106].

## **2. Caractérisations électrochimiques des électrodes de MnO<sub>2</sub> dans un électrolyte aqueux de LiNO<sub>3</sub> 5M**

Dans la littérature, le stockage électrochimique de charges par MnO<sub>2</sub> repose sur deux mécanismes [89, 107, 108] :

(a) Intercalation/désintercalation des cations métalliques C<sup>+</sup> comme (Li<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) et/ou de protons H<sup>+</sup> lors d'une réduction/oxydation suivant la réaction [106]:



(b) Adsorption des ions électrolytiques C<sup>+</sup> sur la surface externe de MnO<sub>2</sub> [107,108] par la réaction:



Le premier mécanisme, basé sur l'insertion/extraction réversible des cations/protons dans la région proche de la surface du matériau, est semblable à celui de RuO<sub>2</sub> qui est décrit dans le premier chapitre. En outre, ce mécanisme est responsable du comportement pseudo-capacitif de MnO<sub>2</sub> dont l'état d'oxydation de Mn peut passer de Mn(III) à Mn(IV). Concernant le deuxième mécanisme, il a été suggéré que le transfert de charge sur les sites Mn est équilibré par l'adsorption/désorption des cations C<sup>+</sup> mais ce mécanisme est encore soumis à discussion [107, 111].

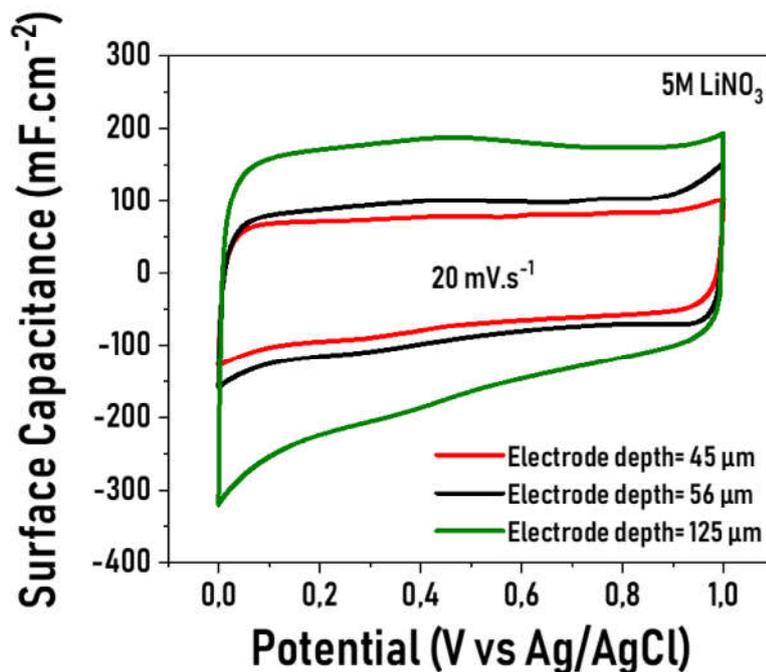
Cette partie vise à démontrer l'effet de la surface 3D sur les performances de stockage de charges par MnO<sub>2</sub>.

### **2.1. Electrodes 3D à base de microstructures de silicium**

Précédemment, nous avons déduit du calcul de gain surfacique que la hauteur de la microstructure de Si est le paramètre clé pour augmenter la surface spécifique des électrodes. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons étudié l'influence de la profondeur des électrodes 3D à base de microstructures sur la capacité spécifique de MnO<sub>2</sub>.

Trois électrodes 3D à base de microtubes (modèle 9-6-3) ayant trois différentes profondeurs (45, 56 et 125 μm) ont d'abord été gravées par le procédé Bosch. Toutes les électrodes présentent la même empreinte surfacique S<sub>2D</sub> de 16 mm<sup>2</sup>. Le dépôt de Pt comme collecteur de

courant a ensuite été réalisé par ALD sur les structures 3D (50 nm d'épaisseur). Enfin, un film mince de  $\text{MnO}_2$  de 200 nm a été déposé sur tous les échantillons par électrodéposition pulsée en utilisant les conditions mentionnées dans la partie (1.3) de ce chapitre. La voltammétrie cyclique (CV) de ces électrodes a été enregistrée sur une fenêtre de potentiel de 0V à 1V vs Ag/AgCl à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  dans un électrolyte aqueux de 5M  $\text{LiNO}_3$ . Le cyclage est effectué en cellule trois électrodes de type flat cell. Dans ce dispositif composé de deux pièces, la pièce inférieure porte l'échantillon et la pièce supérieure contient un orifice pour limiter la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte.

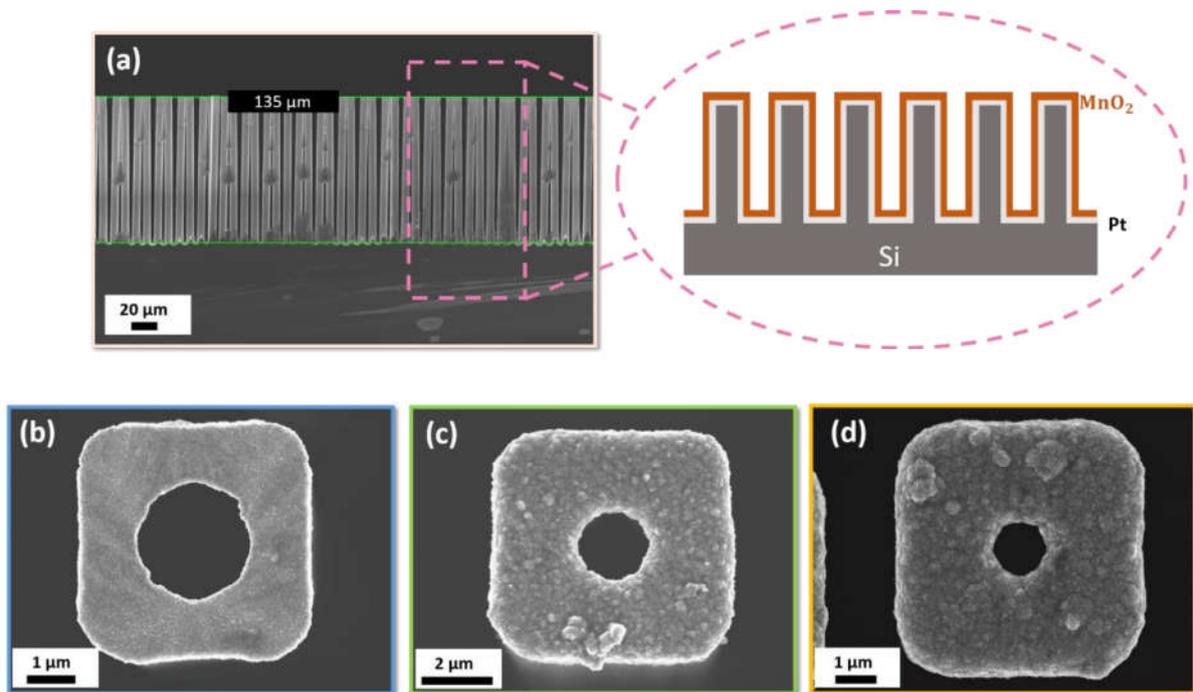


**Figure 40** : Courbes CV à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  dans  $[5\text{M}] \text{LiNO}_3$  de trois électrodes  $\text{MnO}_2$  3D en fonction de la profondeur des microtubes. Chaque électrode est recouverte de 200 nm de  $\text{MnO}_2$ .

La figure 40 illustre l'évolution de la capacité spécifique de  $\text{MnO}_2$  en fonction de la profondeur d'électrode 3D. La capacité surfacique de la plus profonde des électrodes ( $125 \mu\text{m}$ ) a atteint  $185 \text{ mF cm}^{-2}$ , supérieure celles des deux autres échantillons. Le gain surfacique  $G$  apporté par la profondeur de  $125 \mu\text{m}$  est affiché à 47,29 et la surface spécifique totale  $S_T$  d'électrode vaut alors  $7,56 \text{ cm}^2$  ( $S_T = G \times S_{2D}$ ). Cela confirme que l'augmentation de la profondeur des structures est un moyen efficace pour améliorer la capacité spécifique des MSCs tout en gardant une empreinte surfacique réduite.

Sur une électrode 3D à base de microtubes (9-6-3) ayant une profondeur plus importante de 135  $\mu\text{m}$  et une empreinte surfacique de 16  $\text{mm}^2$  (figure 41 a), nous avons évalué l'influence de l'épaisseur des films de  $\text{MnO}_2$  sur la capacité spécifique. Afin de varier l'épaisseur des films, nous avons augmenté à chaque fois le temps de dépôt de  $\text{MnO}_2$  en appliquant les mêmes conditions que précédemment. Les images MEB de la figure 41 b, c et d représentent l'augmentation graduelle du diamètre de la couronne de microtubes après un dépôt  $\text{MnO}_2$  de 170 nm, de 450 nm et de 680 nm respectivement. La coupe transversale de cette électrode après un dépôt de 960 nm démontre une bonne conformité de film  $\text{MnO}_2$  sur toutes les structures 3D (figure 41 a). Nous remarquons sur cette figure que le haut des microtubes a tendance de se rapprocher du fait de leur longueur très importante et parce que le rinçage à l'eau provoque leur inclination. Les taches sombres qui se trouvent sur les microstructures sont en réalité des traces d'eau.

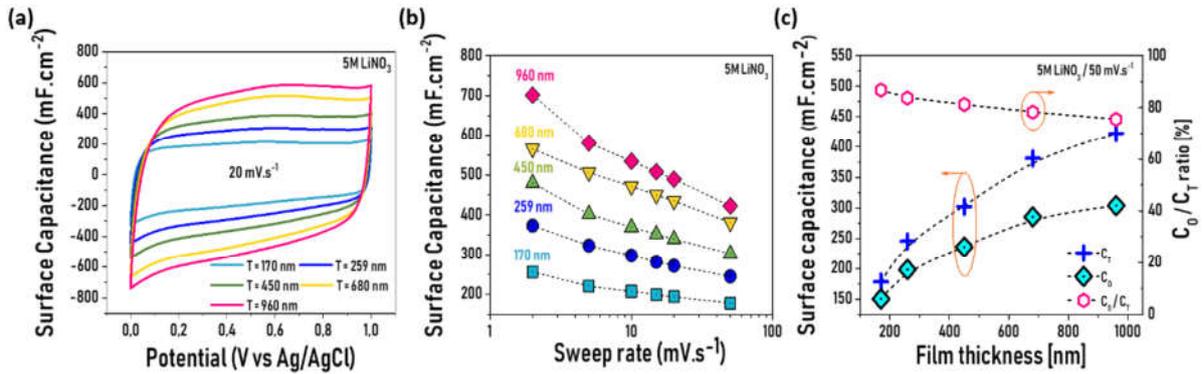
La voltammétrie cyclique de chaque film de  $\text{MnO}_2$  est réalisée dans 5M  $\text{LiNO}_3$  en balayant le potentiel de 0 à 1 V vs Ag/AgCl à différentes vitesses de balayage (de 2 à 50  $\text{mV s}^{-1}$ ).



**Figure 41** : Images MEB d'une coupe transversale d'une électrode  $\text{MnO}_2$  3D à base de microtubes de Pt/Si (a) et d'une vue de dessus de la couronne d'un tube Pt/Si après un dépôt  $\text{MnO}_2$  de 170 nm (b), 450 nm (c) et 680 nm (d).

Nous observons que l'aire intégrée des courbes (CV) augmente à mesure que l'épaisseur du film augmente. Ceci peut être attribué à l'augmentation du rapport surface/volume de MnO<sub>2</sub> (figure 42-a). De plus, MnO<sub>2</sub> possède une structure cristalline ouverte permettant une intercalation facile des cations et/ou des protons pendant les cycles de charge/décharge.

Sur la figure 42-b, nous remarquons une diminution de la capacité spécifique de chaque film en fonction de la vitesse de balayage ( $v$ ). Quand la vitesse de balayage augmente, l'accessibilité des ions Li<sup>+</sup> et des protons à la surface interne de MnO<sub>2</sub> ralentit. D'après Brousse et al, les processus faradiques de charge/décharge sont limités à la surface extérieure du film de MnO<sub>2</sub> en raison de la diffusion restreinte des cations et des protons dans la majeure partie du film à des vitesses de balayage élevées[86]. Pour mieux comprendre l'influence de l'épaisseur sur la capacité spécifique, nous avons calculé la capacité de la surface externe (outer-surface) ( $C_0$ ) de chaque film à 50 mV s<sup>-1</sup> par l'extrapolation de la capacité spécifique ( $C$ ) à  $v = \infty$  à partir de la courbe  $C$  vs  $v^{-1/2}$ . La capacité de la surface totale ( $C_T$ ) correspondante est quant à elle, déduite de la courbe  $1/C$  vs  $v^{1/2}$  par extrapolation à  $v = 0$ . Les valeurs obtenues de  $C_T$  et  $C_0$  sont alors tracés en fonction de l'épaisseur de film MnO<sub>2</sub> sur la figure 42-c. Vers les grandes épaisseurs de MnO<sub>2</sub>, nous avons observé que la contribution de la surface externe à la capacité totale à tendance à plafonner dont la valeur est de 75%. En effet, il a été rapporté que l'augmentation du temps de dépôt de MnO<sub>2</sub> réduit la contribution de la surface externe à la capacité totale [92, 109, 110]. Dans les étapes initiales de dépôt, l'oxyde de manganèse se dépose principalement par nucléation des cristaux de MnO<sub>2</sub> sur l'électrode [109]. Au fur et à mesure le matériau se dépose, la nucléation de cristaux à la surface est remplacée par la croissance continue des cristaux existants déjà à la surface. Ce mécanisme entraîne une diminution de la surface du matériau développée initialement par les nucléis.

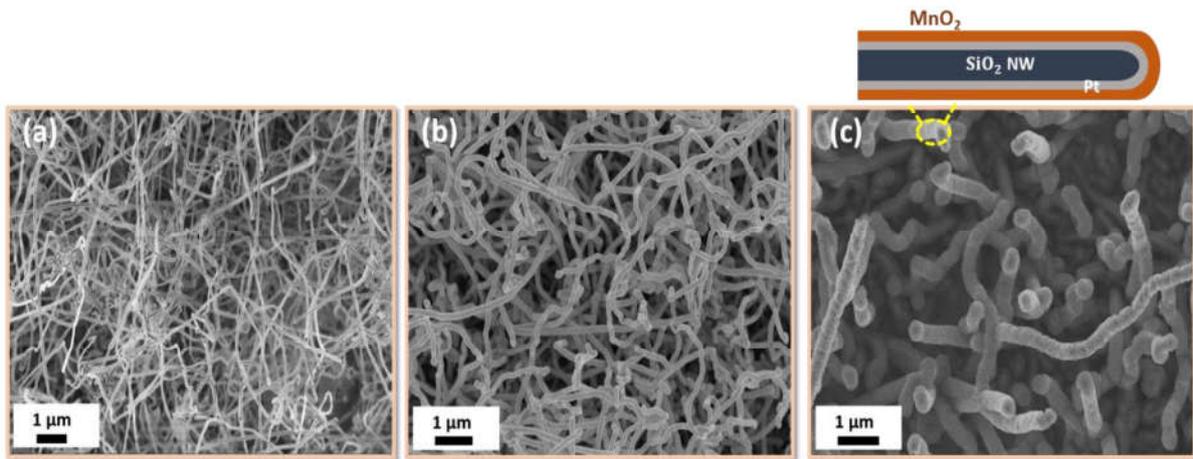


**Figure 42:** Courbes CV d'une électrode  $\text{MnO}_2$  3D à base de microtubes en fonction de l'épaisseur des films (a). Tracés de la capacité spécifique associés à chaque film  $\text{MnO}_2$  en fonction de la vitesse de balayage (b). L'évolution de la capacité de surface externe ( $C_0$ ) et de surface totale ( $C_T$ ) à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en fonction de l'épaisseur des films  $\text{MnO}_2$  (c). Pour chaque épaisseur, le rapport  $C_0/C_T$  est rapporté dans le côté droit de la courbe (c).

## 2.2. Electrodes 3D à base des nanofils de $\text{SiO}_2$

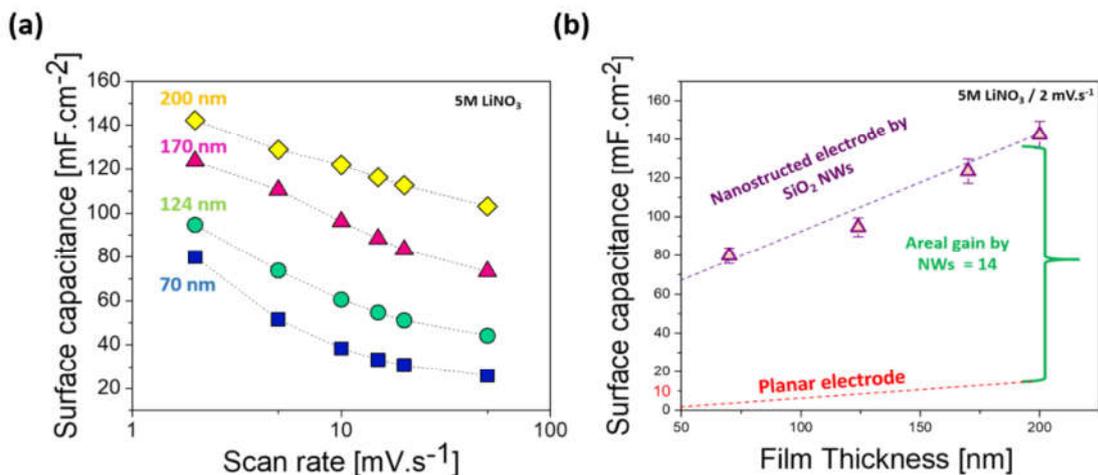
Pour évaluer l'influence de la surface des nanostructures sur la capacité spécifique de  $\text{MnO}_2$ , nous avons fabriqué une électrode de  $\text{MnO}_2$  3D à base de nanofils  $\text{SiO}_2$ . La préparation de cette électrode a commencé par la synthèse de  $\text{SiO}_2$ -NWs. Nous avons effectué un recuit rapide d'un substrat de silicium oxydé (10 nm de  $\text{SiO}_2$ ) et l'avons recouvert de 15 nm du platine (catalyseur de la synthèse) déposée par ALD. Le recuit est effectué par la recette de palier (900-1000 °C) pendant 6 min comme elle est définie dans le chapitre 2. Une fois les nanofils synthétisés, un dépôt de Pt est réalisé, aussi par ALD, afin de couvrir toute la surface des nanofils. A l'issue du nettoyage de la surface de Pt/ $\text{SiO}_2$ -NWs par la voltammétrie cyclique dans 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nous avons obtenu un gain surfacique de 13,64 pour une surface cyclée de  $0,5 \text{ cm}^2$ . La surface totale des nanofils est calculée par la méthode d'adsorption d'hydrogène que nous avons décrite au 2<sup>ème</sup> chapitre. Ensuite nous avons déposé  $\text{MnO}_2$  par le dépôt pulsé en variant l'épaisseur des films de 70 à 200 nm.

Les images MEB de la figure 43, prises à un grandissement unique ( $\times 10\text{K}$ ), représentent les étapes de fabrication de l'électrode caractérisées par l'évolution des diamètres de nanofils après chaque dépôt. De plus, les dépôts de Pt par ALD (figure 43-b) et de  $\text{MnO}_2$  par l'électrodéposition (figure 43-c) sont bien conformes sur l'ensemble de la surface des nanofils.



**Figure 43** : Images MEB des étapes de fabrication d'une électrode  $\text{MnO}_2$  3D à base des nanofils de  $\text{SiO}_2$ . Synthèse de  $\text{SiO}_2$ -NWs par RTA (a), dépôt de 50 nm du collecteur de courant de platine par ALD (b) et dépôt électrolytique pulsé d'un film  $\text{MnO}_2$  (c).

La caractérisation électrochimique de cette électrode par voltammétrie cyclique dans 5M  $\text{LiNO}_3$  entre 0 et 1V vs Ag/AgCl a démontré une augmentation de la capacité surfacique en fonction de l'épaisseur des films de  $\text{MnO}_2$  (figure 44 a et b). Pour 200 nm d'épaisseur de  $\text{MnO}_2$ , la capacité spécifique a atteint  $142 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $2 \text{ mV s}^{-1}$ . Cette valeur est 14 fois plus grande que la capacité d'une électrode planaire de  $\text{MnO}_2$  à environ  $10 \text{ mF cm}^{-2}$  pour un dépôt d'une épaisseur de 200 nm [25]. Cette augmentation est cohérente avec le gain calculé de 13,64 et montre que la surface des nanofils a permis d'augmenter la capacité spécifique d'électrode de  $\text{MnO}_2$ .



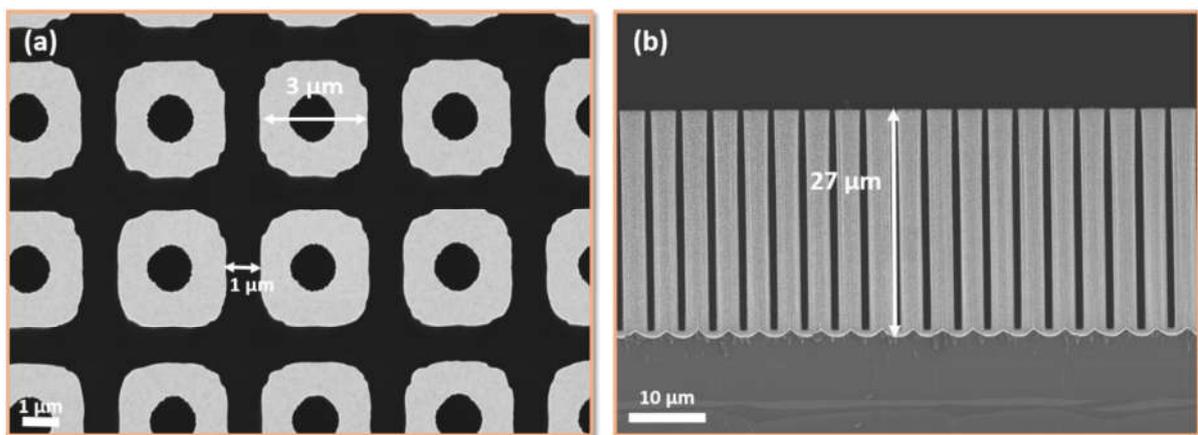
**Figure 44** : Tracé de la capacité spécifique de chaque épaisseur du film  $\text{MnO}_2$  sur une électrode 3D à base de Pt/ $\text{SiO}_2$  NWs en fonction de la vitesse de balayage (a). L'évolution de la capacité en fonction des épaisseurs des films afin de déduire le gain surfacique 3D de  $\text{SiO}_2$ -NWs par rapport à une électrode 2D (c).

### 3. Optimisation des paramètres d'électrodéposition de MnO<sub>2</sub> sur les électrodes 3D

L'objectif de cette étude est d'explorer l'effet des durées de  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$  sur la morphologie du dépôt de MnO<sub>2</sub> ainsi que d'étudier leur influence sur la capacité spécifique des électrodes fabriquées.

#### 3.1. Préparation des échantillons

Nous avons gravé un wafer contenant 12 zones 3D à base de microtubes de Si en utilisant le modèle (4-3-1) désignant les dimensions géométriques des tubes comme il est indiqué sur la figure 45-a. Toutes les électrodes ont une empreinte surfacique unique de 16 mm<sup>2</sup> et une profondeur fixe à 27  $\mu\text{m}$  (figure 45-b). Cela permet de travailler sur une surface 3D totale fixe pour s'affranchir de l'influence de la surface sur la capacité spécifique de l'électrode. Après élimination de la résine et de C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, un film mince conforme de platine (50 nm) est déposé par ALD en tant que collecteur de courant sur ces électrodes. La surface 3D de platine est nettoyée ensuite dans 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par voltammétrie cyclique entre - 0,35 V et 1,5 V pendant 40 cycles à 50 mV s<sup>-1</sup>.



**Figure 45** : Images MEB d'une vue de dessus (a) et d'une coupe transversale (b) du modèle 3D de microtubes de Si utilisé pour l'étude des paramètres de pulses.

La solution de dépôt est préparée par un mélange de solutions de MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ayant une concentration équimolaire de 0,1 M. La valeur du pH de l'électrolyte a été ajustée à 7 en ajoutant quelques gouttes de NaOH.

Afin de déterminer les conditions optimales d'électrodéposition pulsée, trois séries d'expériences ont été réalisées sur les électrodes 3D dans un bain d'électrolyse de 50 ml sous agitation à 130 rpm. Une grille de platine en tant que contre-électrode et une électrode de référence Ag/AgCl ont été placées verticalement devant l'électrode de travail à une distance de 1 cm environ. Dans la première série, nous avons varié la durée  $t_{ON}$  de 100 à 400 ms en gardant  $t_{OFF}$  fixe = 500 ms. La variation de l'intervalle de pause  $t_{OFF}$  a été réglée entre 100 et 400 ms pour les échantillons de la deuxième série en gardant  $t_{ON} = 500$  ms. La troisième série d'expérience a été réalisée à  $t_{ON} = t_{OFF}$ . En d'autres termes, le cycle de travail des pulses ( $\theta$ ) a été fixé dans cette série à 50 % où  $\theta = t_{ON} / (t_{ON} + t_{OFF})$ . La table 4 résume les paramètres appliqués dans toutes les expériences. La potentiel appliqué et la charge passée durant ces expériences ont été fixes à 1.15 V et 3000 mC cm<sup>-2</sup>, respectivement, de manière à pouvoir comparer les dépôts. A la fin de chaque dépôt, l'échantillon est rincé dans un bain d'eau déionisée et ensuite séché sous Ar.

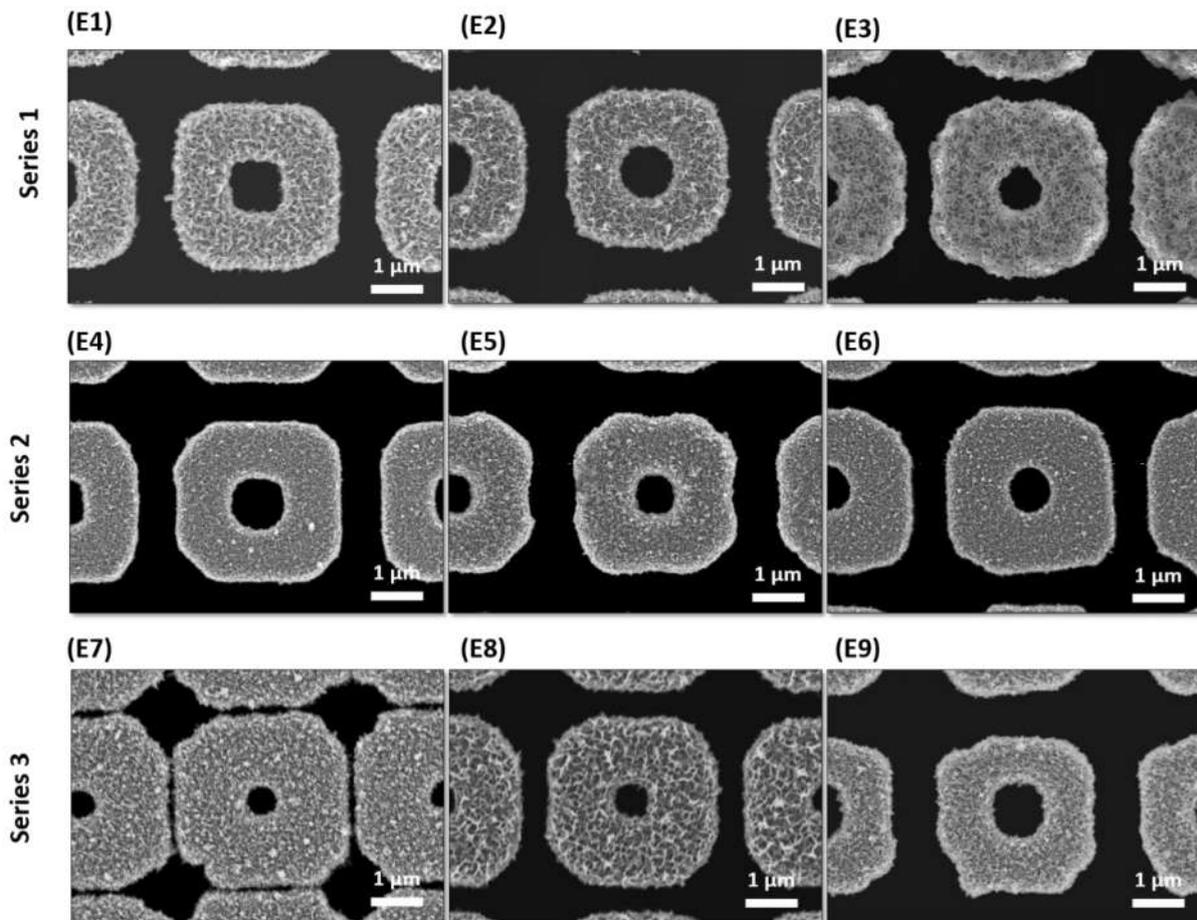
**Table 4** : Résumé des expériences de dépôt électrolytique pulsé de MnO<sub>2</sub>

Expérience	On-time (ms)	Off-time (ms)	Cycle de travail (%)	$t_{ON}/t_{OFF}$	Période de pulse (ms)	Capacité spécifique (mF cm <sup>-2</sup> )
<b>Série 1</b>						
E1	100	500	16,66	0,2	600	75
E2	250	500	33,33	0,5	750	85
E3	400	500	44,44	0,8	900	240
<b>Série 2</b>						
E4	500	100	83,33	5	600	150
E5	500	250	66,66	2	750	227
E6	500	400	55,55	1,25	900	186
<b>Série 3</b>						
E7	100	100	50	1	200	180
E8	300	300	50	1	600	240
E9	500	500	50	1	1000	188
<b>Série supplémentaire</b>						
E10	210	120	63,63	1,75	330	136
E11	250	225	52,63	1,11	475	153
E12	150	150	50	1	300	193

### 3.2. Effet de $t_{ON}$ et de $t_{OFF}$ :

La morphologie de chaque film de MnO<sub>2</sub> sur les microtubes a été examinée par MEB et les épaisseurs déterminées par la mesure des diamètres internes et externes des tubes avant et après dépôt. La figure 46 résume l'ensemble des morphologies observées dans cette étude. Chaque

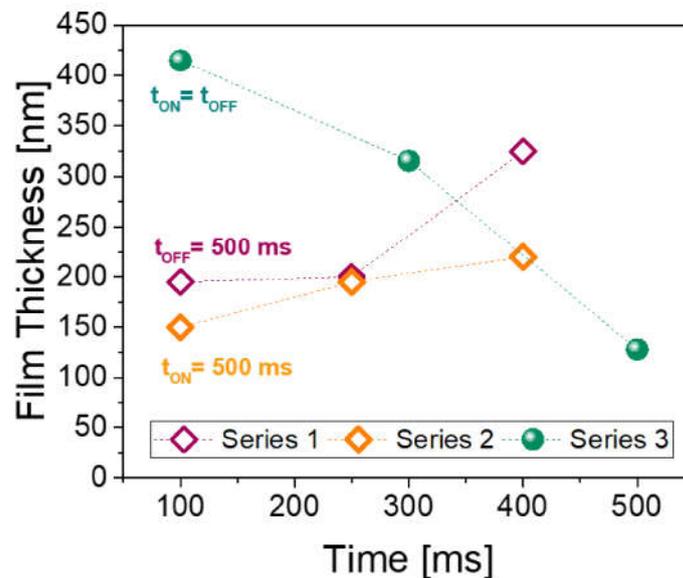
ligne représente une série d'expériences. La structure observée pour tous les dépôts est sous forme de nano-feuillets de différentes tailles idem pour les cavités qui les séparent. Dans la première série, nous remarquons que la taille des feuillets et des cavités augmente quand  $t_{ON}$  augmente. Par contre, les dépôts de la deuxième série sont plus réguliers avec des cristaux et des cavités de plus petites tailles. Quant à la dernière série, le seul dépôt qui a une taille de cavités remarquable, correspond à  $t_{ON} = t_{OFF} = 300$  ms.



**Figure 46** : La morphologie obtenue pour les paramètres  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$  étudiés. Chaque ligne représente une série d'expériences conduite à  $t_{OFF}$  fixe (série 1), à  $t_{ON}$  fixe (série 2) et à  $t_{ON} = t_{OFF}$  (série 3).

On peut supposer que pendant une durée  $t_{ON}$  prolongée (dans le cas de série 1), la germination des espèces est favorisée et que la quantité de  $Mn^{4+}$  diminue à cause de l'insertion des molécules  $H_2O$ . Cela pourrait faciliter le transport des protons  $H^+$  remplaçant  $Mn^{4+}$  et créant plus de lacunes. Cependant, une durée  $t_{OFF}$  très inférieure à  $t_{ON}$  (le cas de série 2) ne donne pas assez de temps pour la croissance des grains existants et cela conduit à un appauvrissement en ions métalliques qui se dissolvent dans le bain de dépôt. En outre, ceci a affecté les épaisseurs des dépôts où nous remarquons une augmentation à mesure que  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$  augmentent dans le cas

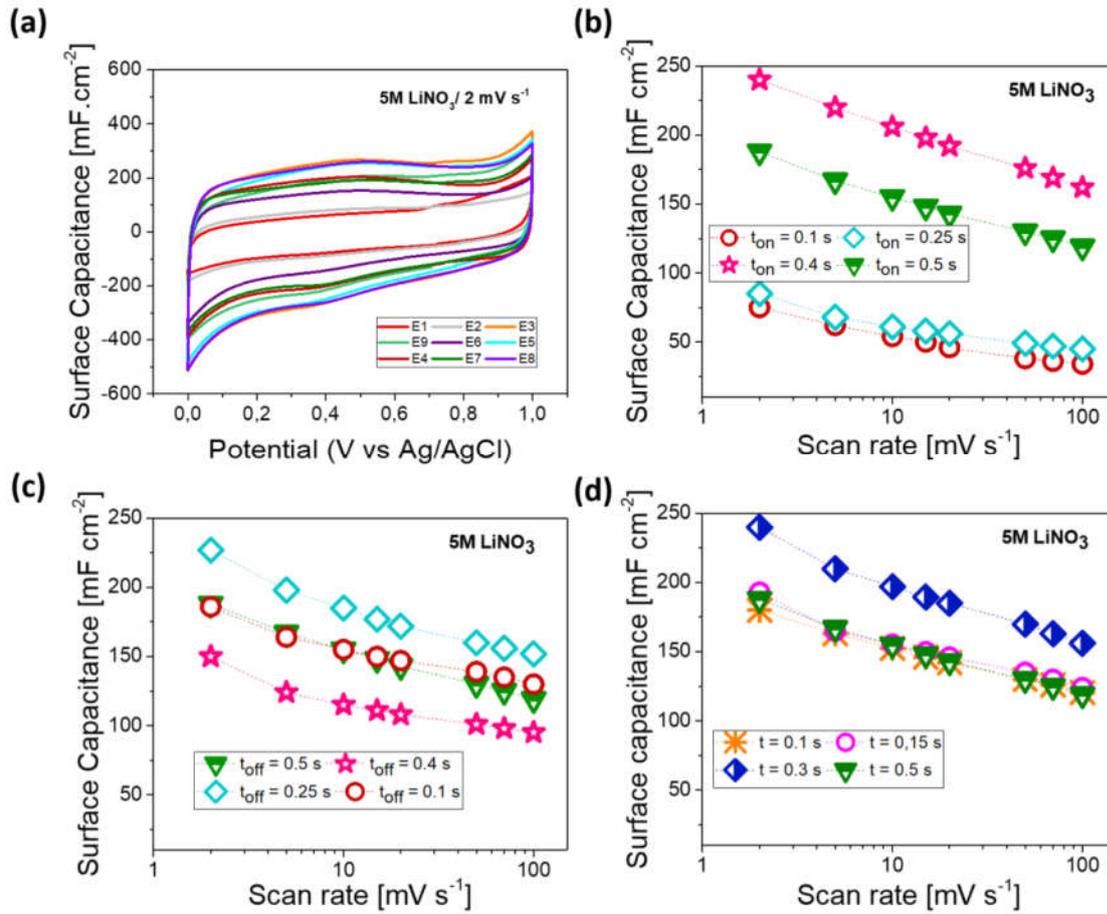
de la série 1 et 2 (figure 47). Cela confirme que la croissance est favorisée en augmentant  $t_{OFF}$  idem pour la germination quand on augmente  $t_{ON}$ . Par contre, au cours d'un cycle de travail à 50% (série 3) l'épaisseur du film diminue quand le temps de pulse augmente.



**Figure 47** : Tracé de la capacité en fonction d'épaisseur des films  $MnO_2$  pour chaque série d'expériences.

Pour mieux comprendre l'effet de ses paramètres sur la surface de  $MnO_2$ , une voltammétrie cyclique de chaque échantillon a été réalisée dans 5 M  $LiNO_3$  entre 0 et 1 V (figure 48-a). Les capacités spécifiques extraites des courbes CV obtenues, ont ensuite été tracées en fonction de la vitesse de balayage variant de 2 à 100  $mV s^{-1}$ .

Dans le cas où  $t_{OFF}$  est fixe (figure 48-b), on remarque que la capacité augmente avec  $t_{ON}$  puis elle diminue à partir de 400 ms. Le même comportement est observé quand  $t_{ON}$  est fixe (figure 48-c) mais la capacité a diminué quand  $t_{OFF}$  est supérieure à 250 ms. Ainsi que dans le cas où  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$  sont fixes, la capacité diminue quand  $t > 300$  ms (figure 48-d). Cela concorde avec ce qui a été décrit avant où la croissance des cristaux est favorisée au cours de longues durées  $t_{OFF}$ , entraîne une diminution de la surface de  $MnO_2$ . D'après ces résultats, il est difficile d'optimiser les valeurs de  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$  du fait que trois expériences (E3, E5 et E8) ont conduit à des valeurs supérieures de la capacité (227 et 240  $mF cm^{-2}$ ) en comparaison avec les autres expériences.



**Figure 48** : CV des électrodes  $MnO_2$  3D de chaque expérience à  $2 \text{ mV s}^{-1}$  dans  $5 \text{ M LiNO}_3$  (a). Tracé de la capacité spécifique des électrodes 3D en fonction de la vitesse de balayage pour chaque série d'expériences à  $t_{OFF}$  fixe (b), à  $t_{ON}$  fixe (b) et à  $t_{ON} = t_{OFF}$  (d).

Afin de déterminer les valeurs optimales de  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$ , nous avons établi un plan d'expérience [112]. Cette méthode permet de trouver une relation entre deux types de grandeurs :

- La réponse qui correspond à la grandeur physique étudiée.
- Les facteurs qui représentent des variables physiques impactant la réponse.

Dans notre étude, nous avons cherché à traduire la relation entre  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$  (les facteurs) et la capacité spécifique (la réponse) à travers un modèle quadratique en utilisant un polynôme de deuxième degré [108] :

$$Y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^k \alpha_i x_i + \sum_{i=1}^k \alpha_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \alpha_{ij} x_i x_j \quad (3.1)$$

Où  $\alpha$  représente les coefficients du modèle à identifier :

- $\alpha_0$  est une constante.

- $\alpha_i$ ,  $\alpha_{ii}$  et  $\alpha_{ij}$  sont des coefficients associés respectivement aux facteurs, aux termes quadratiques et aux interactions d'ordre 1.
- $k$  représente le nombre des facteurs du modèle.

*Table 5 : Plan d'expériences factoriel pour déterminer la capacité spécifique modulée.*

EXP	I	$X_{ton}$	$X_{toff}$	$X_{ton}X_{toff}$	$(X_{ton})^2$	$(X_{toff})^2$	$C_{exp}$ (mF cm <sup>-2</sup> )	$C_{model}$ (mF cm <sup>-2</sup> )
1	1	-1	1	-1	1	1	75	54
2	1	-0,25	1	-0,25	0,0625	1	85	147
3	1	0,5	1	0,5	0,25	1	240	186
4	1	1	0,5	0,5	1	0,25	150	199
5	1	1	-0,25	-0,25	1	0,0625	227	207
6	1	1	-1	-1	1	1	186	191
7	1	-1	-1	1	1	1	180	184
8	1	0	0	0	0	0	240	<b>222</b>
9	1	1	1	1	1	1	188	181

Nous avons codé les valeurs réelles de  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$  par  $X_{ton}$  et  $X_{toff}$  qui sont les variables centrées réduites variant entre -1, 0 et 1 qui désignent respectivement le niveau bas de la variable considérée (100 ms), le niveau moyen (300 ms) et le niveau haut (500 ms) des temps de pulses. Il s'ensuit que  $X_{ton}$  et  $X_{toff}$  sont choisis comme des facteurs du modèle variant de -1 à 1 comme il est indiqué sur la table 5. Après construction de la matrice des facteurs ( $X_i$ ,  $X_i^2$  et  $X_iX_j$ ), nous avons calculé les valeurs de leurs coefficients associés ( $\alpha_i$ ,  $\alpha_{ii}$  et  $\alpha_{ij}$ ) pour déterminer finalement le polynôme qui modélise la réponse ( $C_{model}$ ) :

$$C_{model} = 222 + 33X_{ton} - 35X_{toff} - 49X_{ton}^2 - 21X_{toff}^2 + 30X_{ton}X_{toff} \quad (3.2)$$

Les valeurs de la capacité modulée qui correspondent à chaque expérience sont représentées sur la table 5 où la plus grande valeur de 222 mF cm<sup>-2</sup> est associée à  $t_{ON} = t_{OFF} = 300$  ms. Cette valeur est raisonnable en comparaison avec la capacité  $C_{exp}$  de 240 mF cm<sup>-2</sup>.

La figure 49 illustre le modèle quadratique qui relie la réponse  $C_{model}$  des facteurs  $X_{ton}$  et  $X_{toff}$ . On observe un domaine pour lequel les valeurs de capacité spécifique (en bleu) sont élevées. Dans ce cas, il faut trouver un moyen plus rapide pour converger vers l'optimum. La localisation de cet optimum peut s'effectuer par des méthodes directes (la méthode du simplex, la variante, la méthode uniplex...) dans lesquelles aucune connaissance sur la manière dont la

réponse est reliée mathématiquement aux facteurs n'est nécessaire. Cependant, le but de réaliser ce plan d'expérience est pour définir un domaine de variation optimale de  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$ . Ce domaine est défini par une valeur de  $t_{ON}$  entre 300 et 500 ms et par une valeur de  $t_{OFF}$  entre 250 et 500 ms. Finalement, la valeur de 300 ms est l'optimum de  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$  pour laquelle nous avons obtenu une réponse élevée de  $222 \text{ mF cm}^{-2}$  (voir table 5).

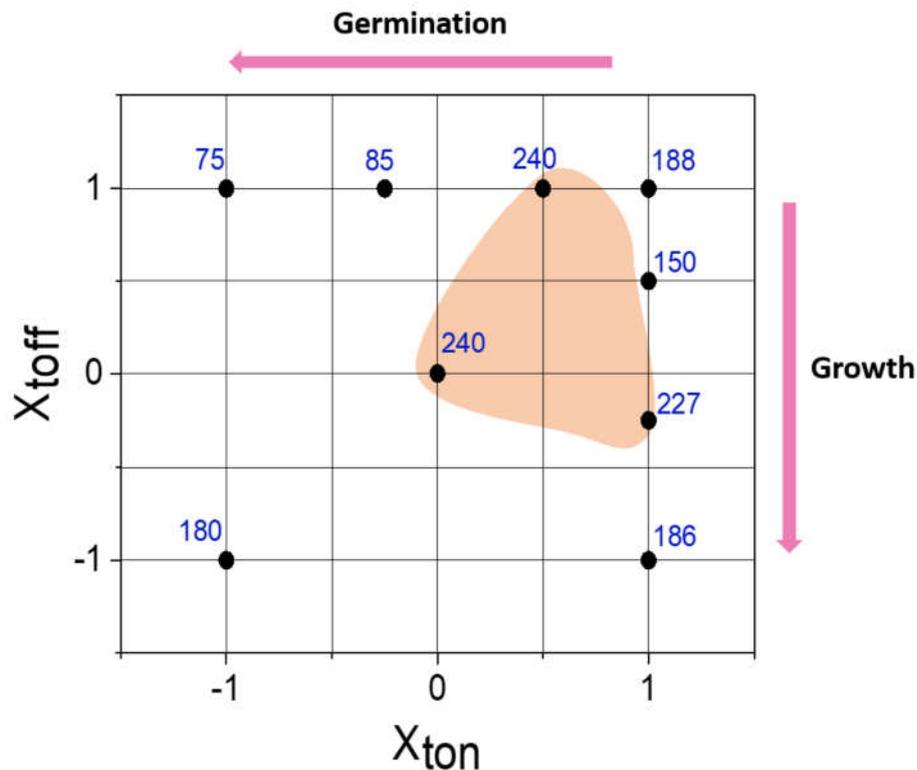
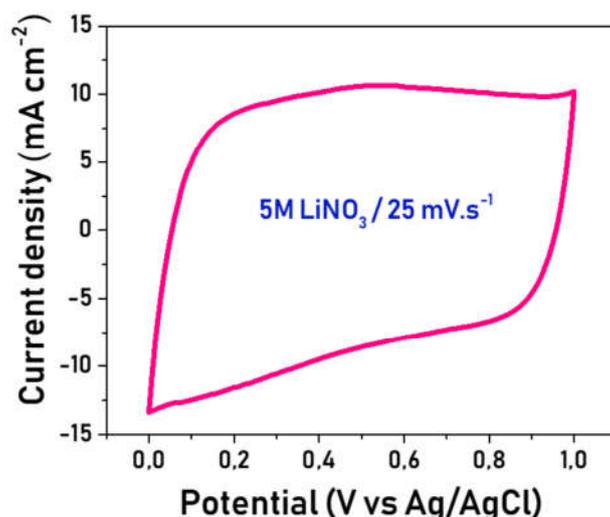


Figure 49 : Représentation de la réponse modulée en fonction de  $X_{ton}$  et  $X_{toff}$ .

#### **4. Comportement électrochimique de $MnO_2$ dans les conditions optimales d'électrodéposition**

##### **4.1. Analyse du stockage de charge par analyse XPS d'une électrode $MnO_2$ 3D**

Brousse et al. ont effectué une analyse ex-situ par XPS sur une électrode  $\alpha$ - $MnO_2$  dans  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  pour démontrer le changement d'état d'oxydation de Mn quand cette électrode est cyclée entre 0 et  $0,9 \text{ V}$  [108]. Leurs résultats ont montré que la valence de Mn varie entre +4 et +3. De la même manière, nous avons caractérisé une électrode  $MnO_2$  à base des nanofils de  $SiO_2$  dans  $5 \text{ M LiNO}_3$  par XPS afin de déterminer l'état d'oxydation de Mn au cours de la charge/décharge.



**Figure 50** : CV d'une électrode MnO<sub>2</sub> 3D à base de nanofils SiO<sub>2</sub> avant l'analyse XPS.

Sur trois électrodes à base de nanofils de SiO<sub>2</sub> recouverts du platine, nous avons effectué un dépôt pulsé de MnO<sub>2</sub> dans 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MnSO<sub>4</sub> à  $t_{\text{on}} = t_{\text{off}} = 0,3$  s. La charge passée a été fixée à 4000 mC pour tous les dépôts sur une surface fixe de 1 cm<sup>2</sup>. A partir d'une voltammétrie cyclique réalisée sur une de ces électrodes dans 5M LiNO<sub>3</sub> entre 0 et 1 V, nous avons obtenu une capacité spécifique de 380 mF cm<sup>-2</sup> à 25 mV s<sup>-1</sup> (figure 50). La forme rectangulaire de la courbe CV enregistrée, démontre effectivement un comportement pseudocapacitif de MnO<sub>2</sub>.

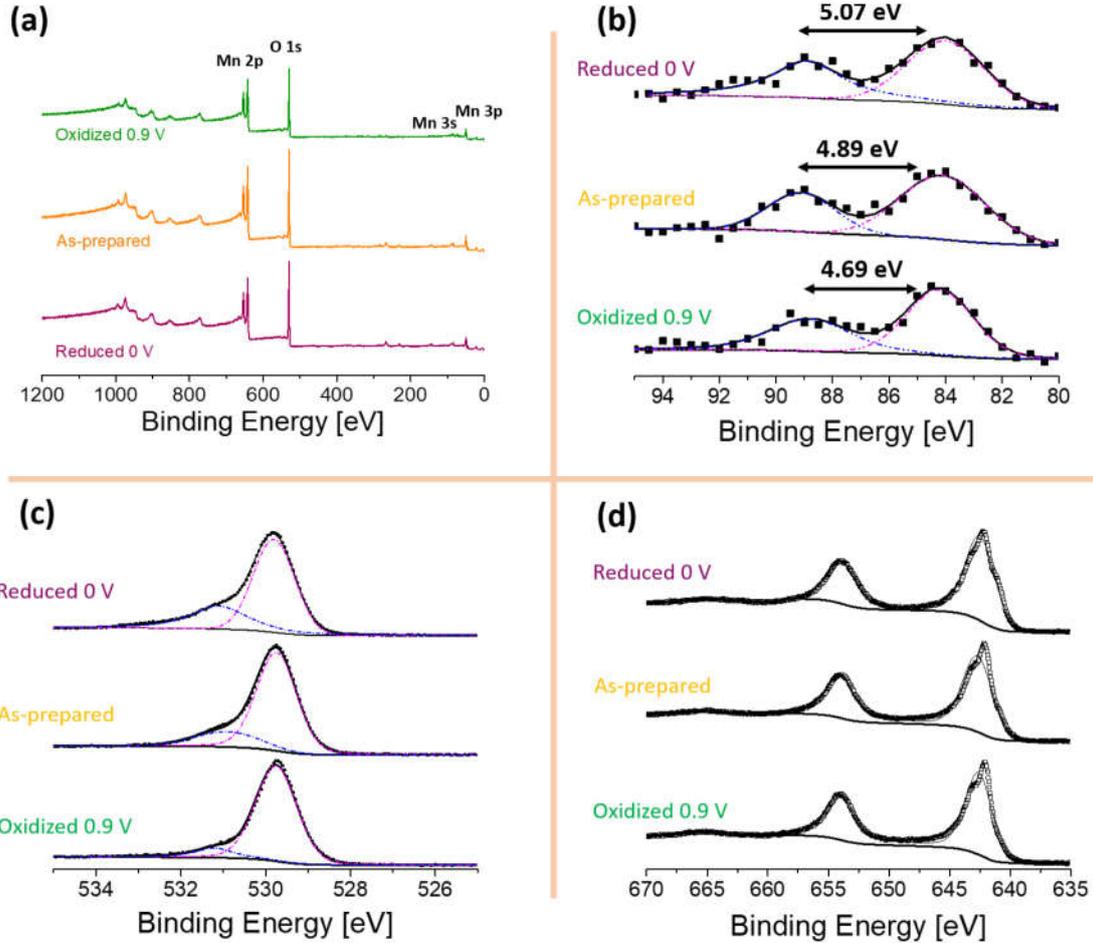
L'analyse XPS de la surface d'une électrode après-dépôt, d'une électrode polarisée à 0 V et une électrode polarisée à 0,9 V a été effectuée à l'aide d'un système d'analyse de surface à l'IEMN. Ce système est équipé d'un analyseur hémisphérique d'un rayon de 150 mm, d'une source de rayons X monochromatée d'aluminium (1487 eV) et d'un canon à électrons d'énergie maximale 8 keV ayant une taille de spot de 20 nm. L'analyse de chaque échantillon est effectuée pendant 1h 30 après une heure de pompage du sas d'entrée et la résolution ultime du système mesurée est de 0,45 eV. Les spectres enregistrés sont ensuite analysés par XPSPEAK-Fitting (version 4.1). Le bruit de fond des spectres est ajusté par la fonction Shirley et la procédure d'analyse des courbes met en œuvre une fonction Gaussienne (70%) et une Lorentzienne (30%). Nous avons regroupé dans le tableau 6 toutes les données extraites des spectres XPS enregistrés pour chaque échantillon.

**Tableau 6 : Les données obtenues à partir des spectres XPS de niveaux de cœur**

MnO <sub>2</sub> film	Mn 3s (eV)				Mn 2p (eV)		Oxidation state of Mn3s/O1s	O 1s (eV)		
	E (V)	Peak 1	Peak 2	$\Delta E_b$	3/2	$\Delta BE_{Mn-O}$			BE (eV)	Area (%)
Oxidized	0,9	88,91	84,22	4,69	642,7	112,96	4/3,9	Mn-O-Mn	529,75	88,95
								Mn-OH	531,18	10,81
As- prepared		88,97	84,08	4,89	642,61	112,84	3,7/3,8	Mn-O-Mn	529,77	81,31
								Mn-OH	530,87	19,43
Reduced	0	89,10	84,03	5,07	642,43	112,57	3,4/3,5	Mn-O-Mn	529,86	69,04
								Mn-OH	531,08	30,96

La figure 51-a montre le spectre général mesuré sur chaque échantillon où nous pouvons distinguer les pics Mn2p à 642 eV, Mn3s à 84 eV et O1s à 530 eV qui sont attribués à MnO<sub>2</sub>. Les spectres de différents niveaux de cœur associés à ces éléments, peuvent être utilisés pour évaluer le changement d'état d'oxydation de MnO<sub>2</sub>.

Le niveau de cœur Mn 3s est présenté généralement par un doublet où la différence d'énergie ( $\Delta E_b$ ) entre les deux pics est liée à l'état d'oxydation (DO) de MnO<sub>2</sub> (figure 51-b). On remarque que cette différence augmente de 4,69 eV pour le film oxydé à 5,07 eV pour le film réduit. De plus, il a été rapporté que la relation entre  $\Delta E_b$  et DO est linéaire [86, 123, 124]. D'après cette relation, la valeur estimée d'état d'oxydation de Mn est de 4, 3.7 et 3.4 pour le film oxydé, le film après-dépôt et le film réduit respectivement.



**Figure 51** : Spectre général XPS d'une électrode MnO<sub>2</sub> 3D après-dépôt, une électrode oxydée et une électrode réduite (a). Les spectres de niveaux de cœur Mn3s (b), O1s (c) et Mn2p (d) pour chaque électrode.

Le spectre de cœur de O1s est également analysé pour confirmer le changement d'état d'oxydation de MnO<sub>2</sub> en fonction de la polarisation. On distingue deux contributions sur la raie de cœur O1s pour chaque échantillon (figure 51-c). La plus grande contribution se situe à  $(529,7 \pm 0,1 \text{ eV})$  pour tous les échantillons et correspond à la bande Mn–O–Mn tandis que la deuxième est attribuée à la bande Mn–OH  $(530,87 \pm 0,3 \text{ eV})$  (voir tableau 6). Nous avons observé une variation d'intensité des composantes de O1s pour l'échantillon à l'état oxydé et l'échantillon réduit qui indique un changement d'état d'oxydation entre ces deux états [108]. En outre, l'état d'oxydation moyen (DO) du manganèse peut être calculé à partir des intensités des composantes Mn–O–Mn et Mn–OH via l'équation (3.3) [108]:

$$DO = (4 \times (S_{\text{Mn-O-Mn}} - S_{\text{Mn-OH}}) + 3 \times S_{\text{Mn-OH}}) / S_{\text{Mn-O-Mn}} \quad (3.3)$$

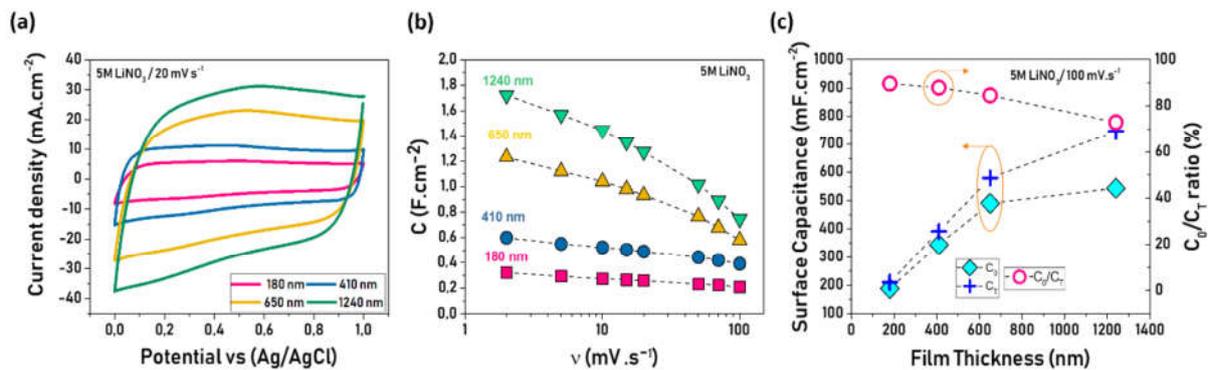
Où S représente le signal des différentes composantes du spectre O1s.

D'après cette équation, la valeur obtenue pour l'échantillon oxydé est de 3,9 tandis que l'échantillon réduit a affiché un état d'oxydation de 3,5. Quant à l'électrode après-dépôt, l'état d'oxydation intermédiaire est déterminé à 3,8. Ces valeurs corrélerent bien avec les états d'oxydation calculés à partir des spectres de Mn 3s.

La figure 51-d représente le spectre de Mn 2p des échantillons qui peut être utilisé pour déterminer la contribution de différentes espèces de Mn [108, 113]. On remarque que la différence ( $\Delta BE_{Mn-O}$ ) entre la bande d'énergie associée à Mn 2p<sub>3/2</sub> et celle de O 1s [Mn–O–Mn] varie légèrement quand l'électrode est oxydée ou réduite (voir le tableau 6). La plus grande valeur de 112,96 eV est associée à l'état oxydé tandis que la valeur de l'état réduit est égale à 112,57 eV. Ces valeurs sont en accord avec les données rapportées dans la littérature [108, 124]. En résumé, tous les spectres XPS ont montré un changement d'état d'oxydation du manganèse lors du passage de 0 à 0,9 V. Ainsi, les spectres de cœur Mn 3s et O 1s correspondent aux états d'oxydation de 3+ et 4+ pour les formes réduites et oxydées de Mn, respectivement.

#### **4.2. Caractérisation électrochimique d'une électrode MnO<sub>2</sub> 3D**

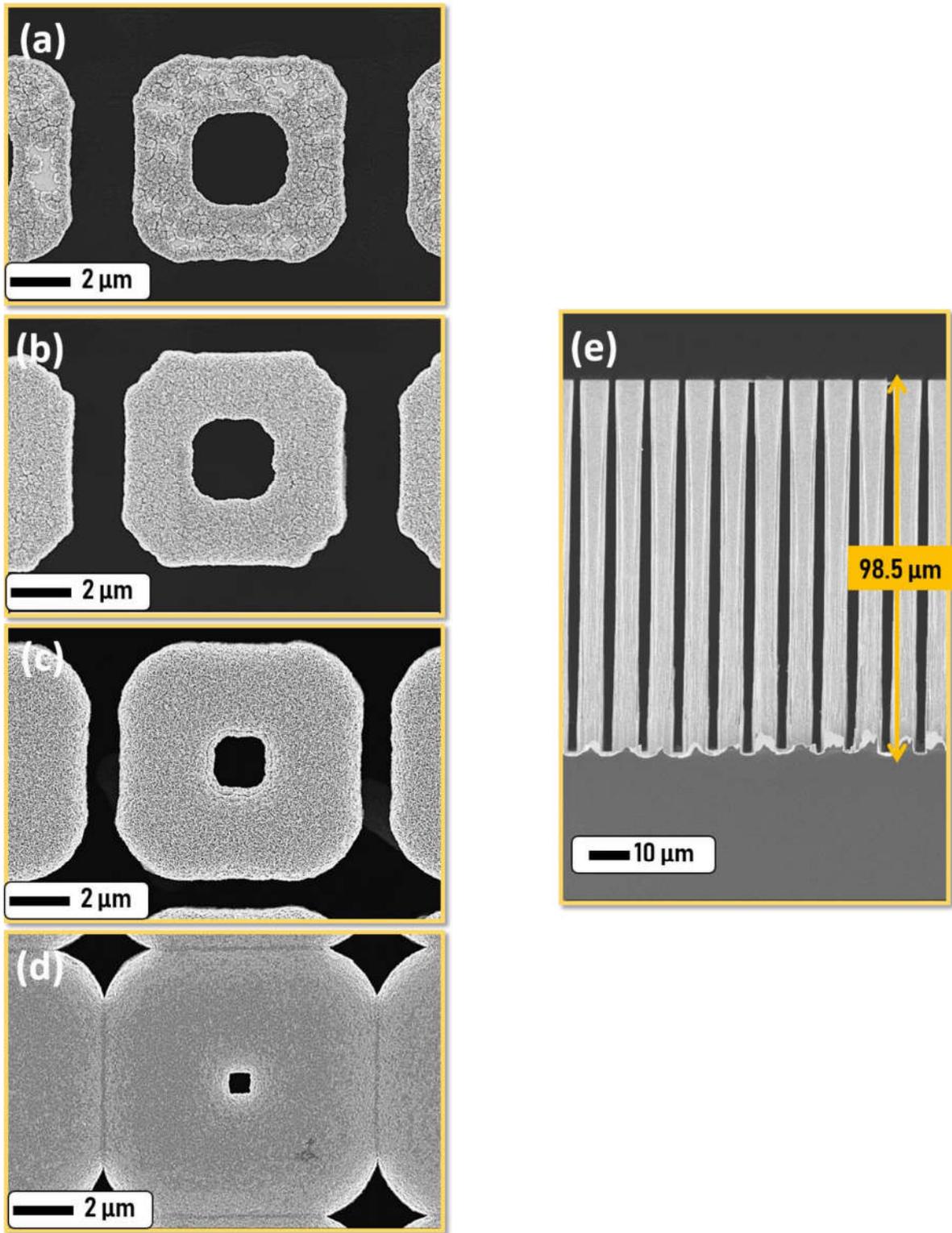
Sur quatre électrodes 3D à base de microtubes de Si (9-6-3) identiques, nous avons évalué l'influence de l'épaisseur des films sur la capacité spécifique de MnO<sub>2</sub> déposé dans les conditions optimales ( $t_{ON} = t_{OFF} = 0,3$  s). Le gain surfacique de chaque électrode vaut 40,29 pour une profondeur de 98,5  $\mu\text{m}$  et une empreinte surface de 16 mm<sup>2</sup>. Cette fois-ci, nous avons varié l'épaisseur des films de 180 à 1240 nm (figure 53 a, b, c et d) et avons poussé la vitesse de balayage du cyclage voltammétrique jusqu'à 100 mV s<sup>-1</sup> afin d'évaluer la surface accessible de MnO<sub>2</sub>.



**Figure 52** : Courbes CV en fonction de l'épaisseur des films MnO<sub>2</sub> des électrodes 3D fabriquées dans les conditions optimales du dépôt électrolytique (a). Capacité spécifique associée à chaque film MnO<sub>2</sub> en fonction de la vitesse de balayage (b). Evolution de la capacité de surface accessible (C<sub>0</sub>) et de surface totale (C<sub>T</sub>) à 100 mV s<sup>-1</sup> en fonction de l'épaisseur des films MnO<sub>2</sub> (c). Pour chaque épaisseur, le rapport C<sub>0</sub>/C<sub>T</sub> est également rapporté (c).

D'après la figure 52 a et b, on remarque que la capacité spécifique a augmenté de 321 à 1721 mF cm<sup>-2</sup> à 2 mV s<sup>-1</sup> et de 210 à 746 mF cm<sup>-2</sup> à 100 mV s<sup>-1</sup> en passant d'une épaisseur de films de MnO<sub>2</sub> de 180 nm à 1240 nm. Suite aux résultats de l'étude précédente (partie 2.1), la capacité spécifique d'un film de 450 nm d'épaisseur est à 475 mF cm<sup>-2</sup> pour une surface 3D totale d'environ 8,16 cm<sup>2</sup> (figure 42-b). Cependant, la capacité d'un film de 410 nm d'épaisseur obtenue au cours cette étude, a atteint 600 mF cm<sup>-2</sup> pour une surface totale de 6,45 cm<sup>2</sup> seulement. Cet écart démontre que les paramètres optimisés du dépôt pulsé ont ouvert la surface du dépôt de MnO<sub>2</sub> et amélioré ses propriétés électrochimiques.

A une grande vitesse de balayage (100 mV s<sup>-1</sup>), le rapport C<sub>0</sub>/C<sub>T</sub> démontre que la contribution de la surface externe de MnO<sub>2</sub> à la capacité spécifique totale a diminué à 73 % quand l'épaisseur du film atteint 1240 nm (figure 52-c). Cette valeur correspond à l'épaisseur maximale que nous pouvons déposer sur ce modèle de microtubes comme il est représenté sur la figure 53-d. Par contre, la surface active des films de faible épaisseur représente environ 90% de la surface totale de MnO<sub>2</sub>. En conséquent, nous avons limité les dépôts de MnO<sub>2</sub> pour nos prochaines études à des épaisseurs inférieures à 600 nm afin de maximiser la quantité/volume de MnO<sub>2</sub> impliqué dans le stockage.



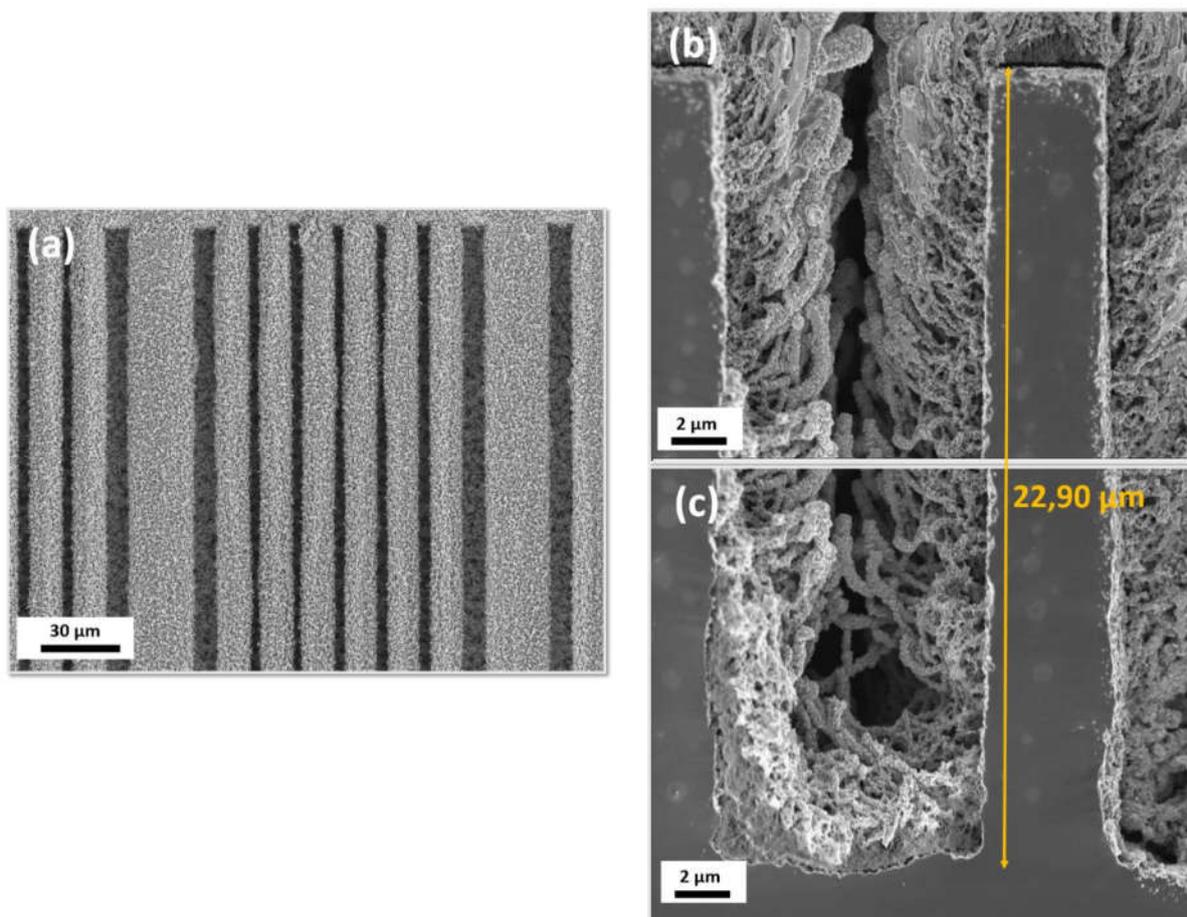
**Figure 53 :** Clichés MEB de quatre électrodes 3D à base des microtubes recouvertes des films MnO<sub>2</sub> déposés dans les conditions optimales à différentes épaisseurs de 180 nm (a), 410 nm (b), 650 nm (c) et 1240 nm (d). Coupe transversale d'une électrode après dépôt MnO<sub>2</sub> de 650 nm (e).

## **5. Electrode hiérarchique MnO<sub>2</sub> dans LiNO<sub>3</sub>**

Précédemment, nous avons constaté que la capacité spécifique de MnO<sub>2</sub> a évolué grâce à la surface tridimensionnelle de micro et nanostructures. Maintenant, nous allons présenter l'effet de la structure hiérarchique sur le développement de la surface effective de MnO<sub>2</sub> et les performances électrochimiques correspondantes.

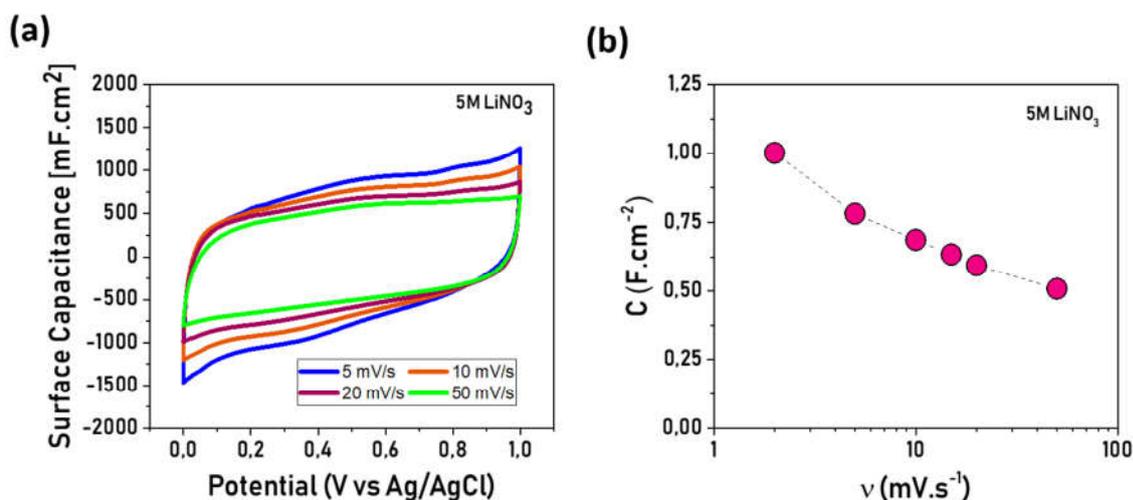
La fabrication de cette électrode a commencé par l'usinage d'une zone 3D (2 mm × 1.8 mm) à base de micromurs gravés par procédé Bosch. Comme il a été décrit dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, le masque utilisé est composé de 16 doigts et chaque doigt contient à son tour 6 micromurs. Ensuite, nous avons effectué un recuit rapide sur cette électrode après avoir déposé une couche d'oxyde (10 nm) et de platine (15 nm). Ce dernier a été utilisé comme catalyseur de croissance des nanofils de SiO<sub>2</sub>. Le recuit est réalisé en appliquant la recette de palier de 1 min à 900 °C puis 5 min à 1000 °C sous un flux d'azote de 50 sccm. Une fois les nanofils synthétisés sur les micromurs, le dépôt électrolytique pulsé d'une couche mince de MnO<sub>2</sub> a été effectué dans les conditions optimisées en limitant la zone 3D par un ruban de téflon. Ce masque a permis d'étudier seulement l'effet de la surface hiérarchique sur la capacité spécifique de MnO<sub>2</sub>.

Les images MEB d'une vue de dessus et d'une coupe transversale d'une électrode fabriquée (figure 54 a et b) illustre une distribution uniforme de SiO<sub>2</sub>-NWs sur l'ensemble des micromurs. Le dépôt de MnO<sub>2</sub> recouvre toute la surface des nanofils. L'épaisseur moyenne de MnO<sub>2</sub> déposé sur cette électrode est de 340 nm et la profondeur des micromurs vaut 22,9 μm conduisant à un gain 3D de 3,2. Alors, la surface totale 3D développée seulement par les microtubes vaut  $3,2 \times 3,6 \text{ mm}^2 = 11,52 \text{ mm}^2$ .



**Figure 54** : Images MEB d'une vue de dessus (a) et d'une coupe transversale d'une électrode  $\text{MnO}_2$  hiérarchique (b) et (c).

Suite à une caractérisation par voltammétrie cyclique de cette électrode dans 5M  $\text{LiNO}_3$  en fonction des vitesses de balayage (figure 55 a), nous avons obtenu une capacité spécifique de  $1 \text{ F cm}^{-2}$  à  $2 \text{ mV s}^{-1}$  et de  $0,5 \text{ F cm}^{-2}$  à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (figure 55 b). La capacité d'une électrode 3D à base de micromurs seuls (sans nanofils de  $\text{SiO}_2$ ) et ayant une profondeur de  $23 \mu\text{m}$ , a été mesurée à  $56 \text{ mF cm}^2$  pour une épaisseur de  $350 \text{ nm}$  de  $\text{MnO}_2$ . Par conséquent, le gain de surface des nanofils  $\text{SiO}_2$  sur cette électrode vaut environ 17,8 sur une surface 3D de  $11,52 \text{ mm}^2$ . Ainsi, la surface totale d'électrode hiérarchique est d'environ  $2 \text{ cm}^2$ . Cela démontre que la structure hiérarchique est une solution prometteuse pour augmenter la surface effective et les propriétés de stockage de charge pour tout type de matériaux déposables par des techniques de dépôt conforme. De plus, les technologies que nous avons utilisées (des techniques top-down et bottom-up) sont compatibles avec une intégration des MSCs aux puces électroniques.



**Figure 55** : CV d'une électrode  $\text{MnO}_2$  hiérarchique dans 5 M  $\text{LiNO}_3$  en fonction des vitesses de balayage. La capacité spécifique en fonction de  $v$  ( $\text{mV s}^{-1}$ ).

## 6. Conclusion

Ce chapitre a présenté une étude approfondie de différentes électrodes de  $\text{MnO}_2$  obtenues par dépôt électrolytique en architecture tridimensionnelle et hiérarchique.

L'analyse structurale d'un film mince  $\text{MnO}_2$  par DRX et Raman a permis de confirmer la structure Ramsdellite de  $\text{MnO}_2$  déposé.

La caractérisation électrochimique d'une électrode  $\text{MnO}_2$  3D à base de microtubes de Si dans 5M  $\text{LiNO}_3$  a démontré une augmentation de la capacité spécifique des électrodes en fonction de la dimension verticale tandis que l'étude en fonction de l'épaisseur des films  $\text{MnO}_2$  sur ces structures a conclu que les dépôts épais de  $\text{MnO}_2$  (autour de 1  $\mu\text{m}$ ) ne permettent pas la diffusion des ions provenant d'électrolyte dans la totalité du film. Pour cela, les épaisseurs des films  $\text{MnO}_2$  ont été limitées à 600 nm dans la suite de ces travaux de thèse.

Une électrode  $\text{MnO}_2$  3D à base des nanofils  $\text{SiO}_2$  a affiché un gain surfacique important de 14 en comparaison d'une électrode  $\text{MnO}_2$  2D.

L'étude du dépôt électrolytique pulsé de  $\text{MnO}_2$  en fonction des temps de pulse ( $t_{\text{ON}}$  et  $t_{\text{OFF}}$ ) a permis d'améliorer la surface électroactive des films  $\text{MnO}_2$  sur des électrodes 3D. Grâce à la méthode des plans d'expériences, nous avons déterminé les conditions optimales de dépôt. Après application des temps de pulse optimisés lors la fabrication d'une électrode  $\text{MnO}_2$  3D à base de microtubes avec un gain de 40, la capacité spécifique de cette électrode a atteint 1,2  $\text{F cm}^{-2}$  à 2  $\text{mV s}^{-1}$  pour une épaisseur de 650 nm de  $\text{MnO}_2$ .

L'étude du mécanisme de stockage des charges par analyse XPS d'une électrode MnO<sub>2</sub> 3D, a démontré que les états d'oxydations du manganèse changent de Mn<sup>3+</sup> à Mn<sup>4+</sup> lors du passage de 0 à 0,9 V. Finalement, la structure hiérarchique combinant des micromurs (technologie top-down) et des nanofils de SiO<sub>2</sub> (technologie bottom-up) a démontré notre stratégie pour atteindre des performances énergétiques importantes tout en gardant une empreinte surfacique réduite. Nous avons obtenu une capacité de l'ordre de 1 F cm<sup>-2</sup> pour un gain 3D de 3,2 seulement par rapport à la surface projetée d'électrode (3,6 mm<sup>2</sup>). De plus, l'épaisseur du matériau actif utilisé est très faible (340 nm de MnO<sub>2</sub>). Ceci répond aux exigences des supercondensateurs miniaturisés en termes de surface projetée et d'épaisseur totale de dispositif.

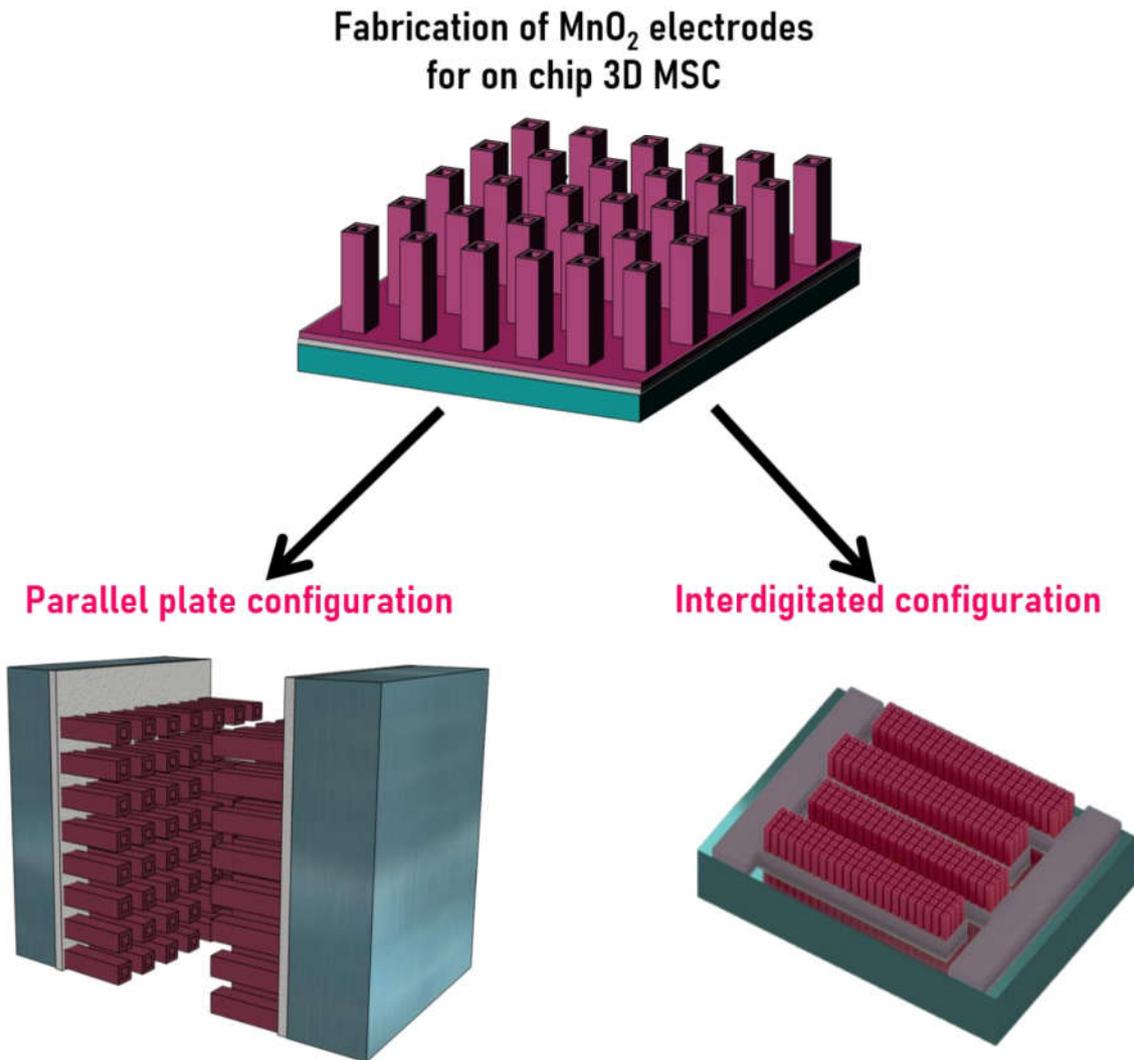


# Chapitre 4. Micro-supercondensateurs $\text{MnO}_2$ 3D dans $\text{LiNO}_3$

---

La réalisation d'un microsupercondensateur 3D miniaturisé exige une bonne maîtrise des techniques de microfabrication. Précédemment nous avons présenté une série de développements des électrodes 3D par des techniques de haute technologie dont les performances sont remarquables. Le présent chapitre vise à déterminer les performances énergétiques des MSCs 3D, fabriqués dans des conditions optimisées suite au succès de ces développements. Deux configurations sont envisagées pour étudier le comportement électrochimique de nos dispositifs :

- La configuration la plus simple consiste à placer les deux électrodes 3D de  $\text{MnO}_2$  en face à face dans une cellule de mesure en les séparant par un séparateur imprégné d'électrolyte.
- La configuration la plus pertinente pour les applications pratiques consiste en un système interdigité (ID) où les deux électrodes 3D sont côte à côte sur le même substrat de silicium (figure 56).



**Figure 56** : Représentation schématique d'un MSC 3D en configuration face à face et en configuration interdigitée.

Les étapes de fabrication d'un MCS 3D de MnO<sub>2</sub> en face/face seront présentées dans la première partie de ce chapitre ensuite ses performances énergétiques seront analysées via des caractérisations électrochimiques dans un électrolyte aqueux à base de LiNO<sub>3</sub> à une concentration de 5M. La deuxième partie, est consacrée à l'étude d'un MSC 3D de MnO<sub>2</sub> en architecture interdigitée.

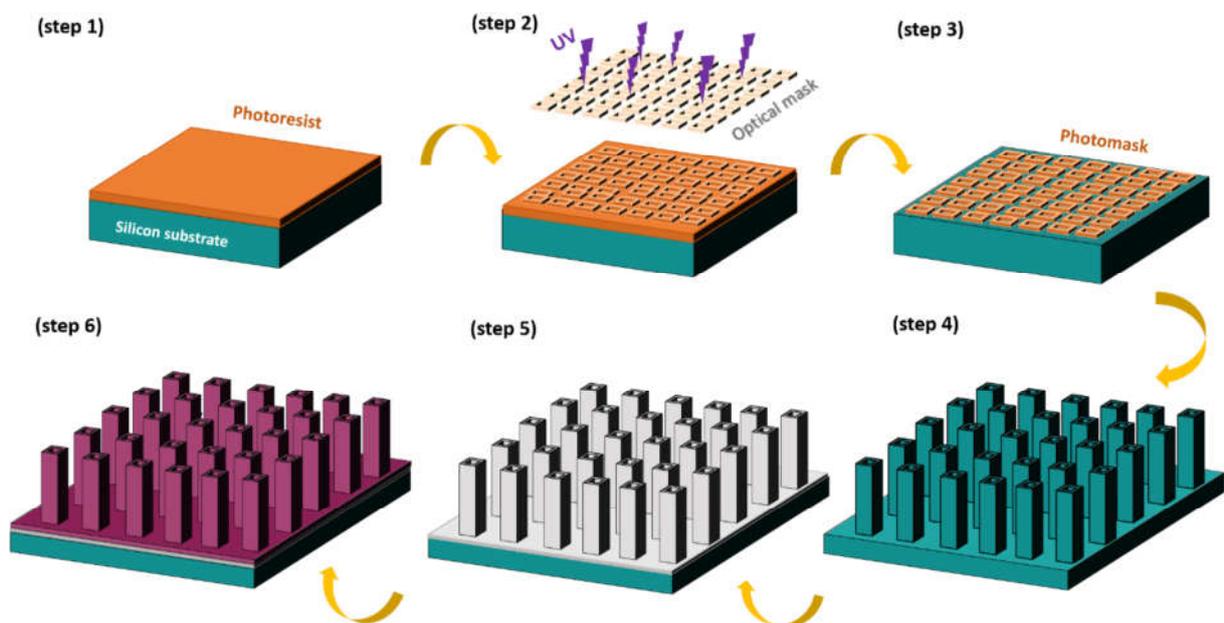
### **1. Un MSC 3D en configuration face à face**

Précédemment, nous avons démontré que la structuration des électrodes par des technologies MEMS a offert une surface effective plus élevée sur une empreinte surfacique réduite. En conséquence, la capacité spécifique de MnO<sub>2</sub> sur un collecteur de courant 3D a augmenté d'une

manière significative. Dans cette partie, nous décrivons le prototype de fabrication d'un MSC 3D de la microstructuration des électrodes par gravure DRIE de silicium à l'électrodéposition pulsée des films minces de  $\text{MnO}_2$ .

### 1.1. Procédé de microfabrication

La préparation des électrodes 3D à base de microtubes a été déjà décrite dans les chapitres précédents. Brièvement, cette opération se déroule en six grandes étapes comme il est illustré sur la figure 57. Sur un wafer de silicium, une couche mince de résine SPR-220 est déposée par spin-coating et recuite par la suite pendant 3 min à 115 °C sur une plaque chauffante (step1). Après une relaxation de 24 heures, les motifs des tubes (modèle 9-6-3) sont transférés sur la résine à l'aide d'un masque optique au cours d'une insolation-UV pendant 14 s suivie d'un recuit à 115 °C pendant 3 min (step 2). La résine est alors développée dans le révélateur MF-319 (step 3). Une fois le masque de résine correctement transféré sur le wafer, la gravure DRIE par le procédé de Bosch est réalisée à une vitesse de  $2,65 \mu\text{m min}^{-1}$  pendant environ 1h (step 4). Ensuite, la résine et le résidu de passivation sont nettoyés dans un premier temps dans la solution d'EKC265 et enfin par un plasma  $\text{O}_2$  pendant 1h à 1000 W. Le wafer contenant 12 zones 3D à base de microtubes est alors prêt pour les étapes de dépôt des matériaux.



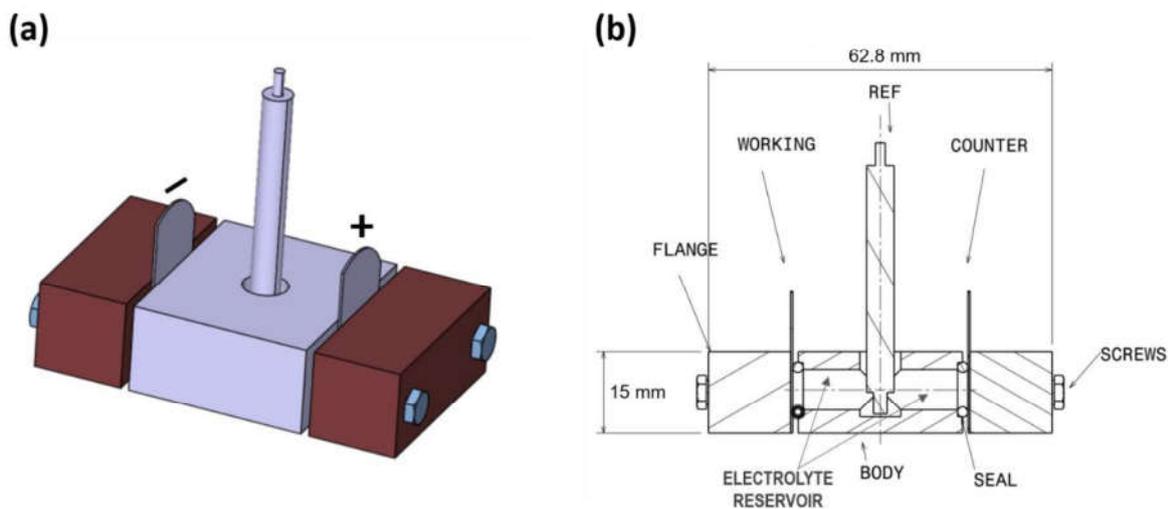
**Figure 57 :** Illustration des différentes étapes de fabrication d'une électrode 3D de  $\text{MnO}_2$  à base des microtubes de silicium.

Après un dépôt ALD d'un film mince de platine (50 nm) en tant que collecteur de courant sur le wafer usiné (step 5), ce dernier est clivé en 12 morceaux afin d'effectuer le dépôt électrolytique pulsé de  $\text{MnO}_2$  sur les électrodes 3D (step 6). L'électrodéposition pulsée de  $\text{MnO}_2$  sur deux électrodes 3D est réalisée par application d'un potentiel de 1,15 V vs Ag/AgCl pendant 0,3 s suivie d'une OCV pendant 0,3 s dans une solution aqueuse (0,1 M  $\text{MnSO}_4$ /0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). L'épaisseur de film  $\text{MnO}_2$  déposée sur chaque électrode est de 450 nm. Les électrodes sont enfin rincées à l'eau déionisée et séchées sous flux d'argon.

## 1.2. Caractérisations électrochimiques

Afin de caractériser le MSC 3D en configuration face à face par voltammétrie cyclique et par cyclage galvanostatique sous courant constant (GCPL), le montage du dispositif complet est réalisé à l'aide d'une cellule composée de trois pièces en téflon (figure 58 a). Un canal horizontal qui sert de réservoir d'électrolyte, est percé dans la pièce centrale afin de délimiter une surface de contact de diamètre 6 mm entre l'échantillon et l'électrolyte (figure 58 b). Un deuxième trou percé sur la face supérieure de cette pièce, permet de maintenir verticalement la référence émergée dans l'électrolyte. Les deux autres pièces sont des cales permettant de fixer les deux électrodes en position face à face. Les deux électrodes sont distantes de 3 cm.

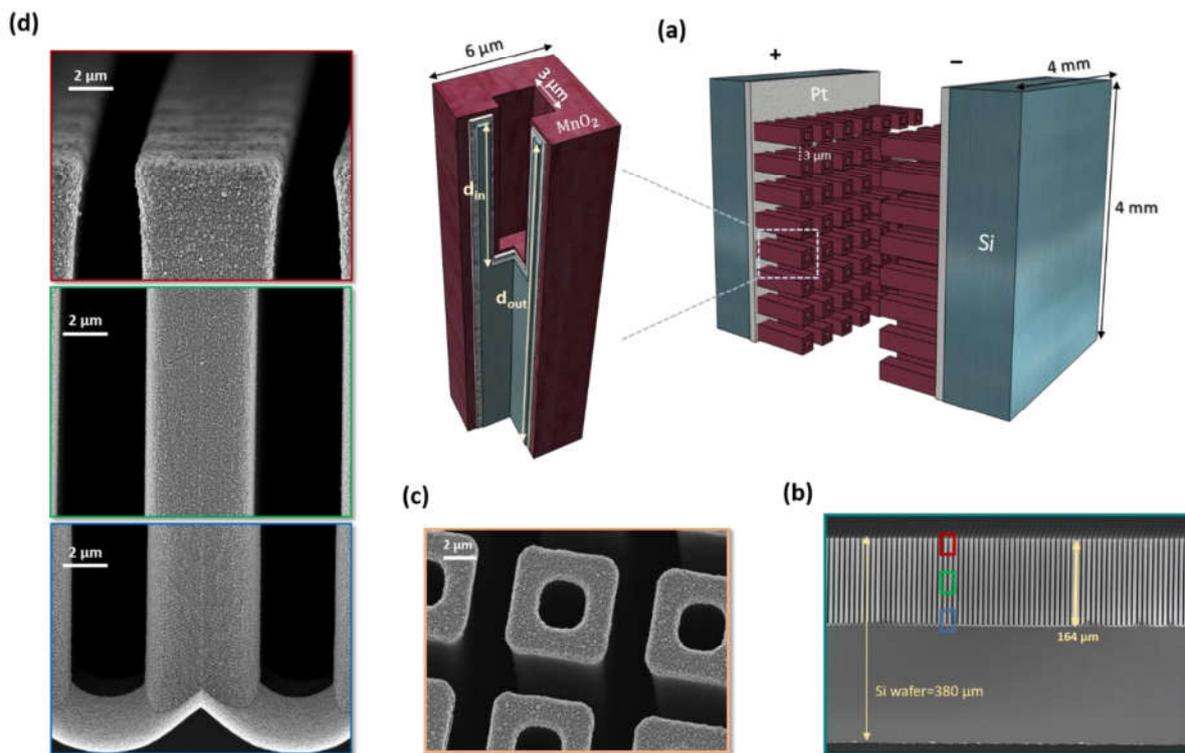
Etant donné que ce MSC est un dispositif symétrique, chaque électrode est cyclée sur la moitié de la fenêtre de potentiel d'une électrode de  $\text{MnO}_2$ . Ainsi, on utilise une électrode  $\text{MnO}_2$  en tant qu'électrode de travail en lui imposant de cycliser entre 0 et 0,5 V vs Ag/AgCl, tandis que l'autre électrode de  $\text{MnO}_2$  est utilisée comme contre-électrode et sa fenêtre de cyclage est entre 0,5 et 1 V vs Ag/AgCl. Avant de procéder aux mesures électrochimiques, chaque électrode est polarisée individuellement à 0,5 V vs Ag/AgCl dans une solution aqueuse de  $\text{LiNO}_3$  5M en utilisant une contre-électrode de platine.



**Figure 58** : Représentation 3D de la cellule de mesure en face à face (a) et une démonstration transversale de ses différents composants (b).

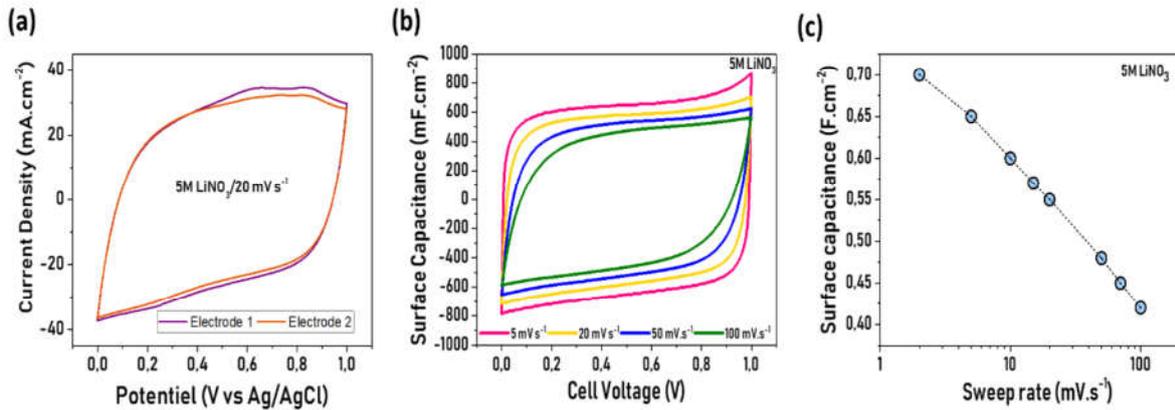
### 1.3. Résultats et discussion

La figure 59-a illustre un schéma simplifié du MSC 3D (4 x 4 mm) en configuration face à face avec un zoom sur une section latérale d'un microtube montrant l'empilement des couches minces MnO<sub>2</sub>/Pt/Si. D'après le cliché MEB d'une électrode illustrée sur la figure 59 b, c et d, on remarque que les microstructures sont très profondes : environ la moitié du wafer est gravée conduisant à un gain surfacique très élevé de 65. Chaque électrode présente un volume d'environ 2,6 mm<sup>3</sup> pour une profondeur de 164 μm. Le zoom sur un microtube démontre une bonne conformité du dépôt électrolytique pulsé de MnO<sub>2</sub> et la surface développée totale (empreinte surfacique × gain 3D) est de 10,4 cm<sup>2</sup>, présentant la plus grande surface 3D que nous avons développée pendant ces travaux de thèse.



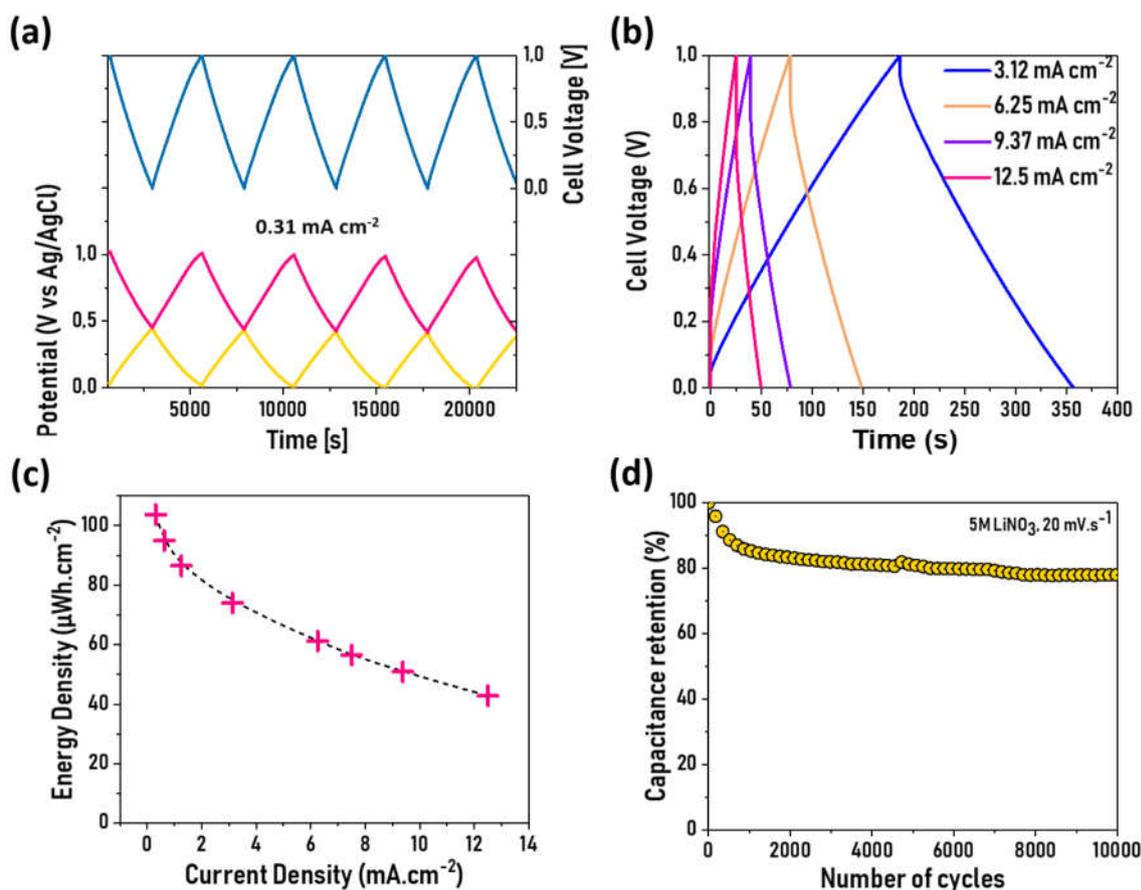
**Figure 59** : Design d'un MSC 3D en configuration face à face et zoom sur un microtube seul recouvert de  $\text{MnO}_2/\text{Pt}$  (a). Images MEB d'une coupe transversale (b) et une vue inclinée (c) d'une électrode 3D. Un zoom de haut en bas d'un microtube  $\text{MnO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$  démontrant la conformité de film  $\text{MnO}_2$ .

Les cyclages par voltammétrie cyclique mettent en évidence un comportement de type capacitif du dispositif d'après la forme rectangulaire des courbes enregistrées en fonction des vitesses de balayage (figure 60-b). Le comportement pseudocapacitif de chacune des deux électrodes est responsable de cette forme de CV pour le microdispositif. Les valeurs de la capacité extraites de ces courbes sont comprises entre  $705 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $2 \text{ mV s}^{-1}$  et  $423 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (figure 60 c). Ces valeurs présentent la moitié de la capacité délivrée par chaque électrode. Puisque les deux électrodes sont identiques, la capacité de dispositif est égale à la moitié de la capacité d'une seule électrode. Pour vérifier cette hypothèse, chaque électrode a été cyclée individuellement avant de réaliser l'assemblage du dispositif complet et la capacité calculée pour chacune était de  $1280 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (figure 60-a).



**Figure 60** : CV à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  vs Ag/AgCl de chaque électrode de  $\text{MnO}_2$  constituant un MSC 3D en face à face (a). CV en fonction de vitesse de balayage vs le potentiel de cellule dans  $5\text{M LiNO}_3$  (b). Evolution de la capacité de dispositif en fonction de vitesse de balayage entre 2 à  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (c).

Les courbes de charge/décharge du dispositif enregistrées entre 0 et 1 V lors de la GCPL sont présentées sur la figure 61-a à  $0,31 \text{ mA cm}^{-2}$  et sur la figure 61-b de  $3,12$  à  $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Elles ont une forme triangulaire typique d'un comportement capacitif : variation linéaire de la tension de la cellule en fonction du temps. On remarque aussi une chute de potentiel au début des courbes de décharge induite par la résistance interne  $R_s$  du dispositif. La valeur de  $R_s$  calculée par l'équation 1.10 (voir chapitre 1) vaut  $68 \Omega$  à  $3,12 \text{ mA cm}^{-2}$ . Cette valeur est élevée vu que la distance entre les deux électrodes est grande (3 cm). Les performances de ce dispositif ont également été évaluées à partir de ces tests. Par application de l'équation 1.9 (voir chapitre 1), la capacité du dispositif d'après la décharge varie entre  $747 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $0,31 \text{ mA cm}^{-2}$  et  $308,5 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Cela concorde avec les valeurs extraites des courbes CV en fonction de vitesses de balayage. La densité d'énergie délivrée est de  $103,75 \mu\text{Wh cm}^{-2}$  à  $0,31 \text{ mA cm}^{-2}$  et diminue à  $42,81 \mu\text{Wh cm}^{-2}$  lorsque le courant augmente à  $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Les densités de puissance correspondantes sont respectivement  $0,16$  et  $7 \text{ mW cm}^{-2}$  (figure 61-c). Le dispositif présente une bonne rétention de capacité en cyclage, avec seulement 18% de perte après 10000 cycles à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (figure 61-d).



**Figure 61** : Cyclage galvanostatique du dispositif entre 0 V et 1 V (partie en haut) et variation du potentiel de chaque électrode vs Ag/AgCl (partie en bas) (a). Courbes de charge/décharge en fonction de la densité de courant (b). Tracé de la densité d'énergie vs la densité de courant (c). Durée de vie du dispositif après 10000 cycles à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (d).

La densité d'énergie de ce dispositif ( $230 \mu\text{Wh cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) est plus grande que celle délivrée par un MSC de  $\text{RuO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [134]. Ses performances énergétiques sont plus élevées de celles d'une microbatterie 3D à base d'une cathode méso-structurée de  $\text{LiMnO}_2$  ( $6,5 \mu\text{Wh cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) [127]. Ceci démontre l'apport de la structuration des électrodes en 3D à l'aide de la technologie DRIE du silicium, avec une faible épaisseur des films  $\text{MnO}_2$  (450 nm) déposé sur les microstructures ainsi formée.

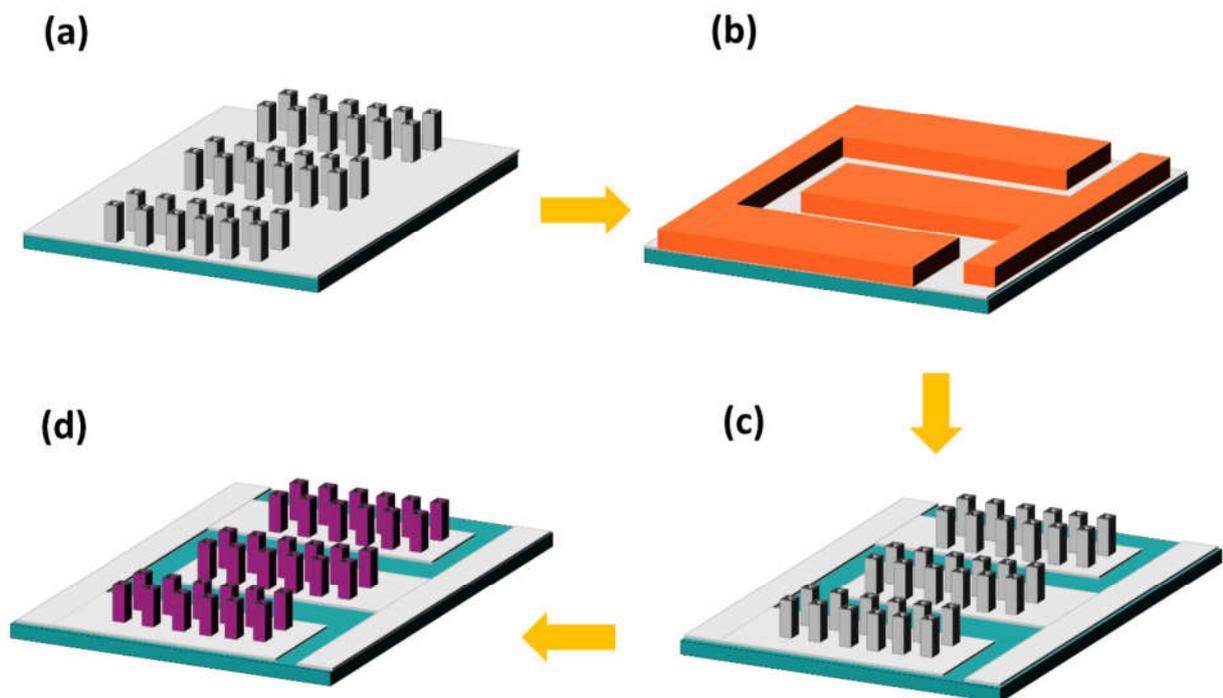
## 2. MSC 3D en architecture interdigitée

Bien que la configuration face à face ait démontré des résultats probants, elle n'est pas compatible avec l'intégration des puces électroniques surtout dans un électrolyte aqueux comme mentionné dans le paragraphe précédent. Afin de proposer un microdispositif plus

réaliste, nous avons conçu un autre modèle d'électrodes 3D ayant les mêmes dimensions géométriques que les électrodes étudiées dans la partie précédente mais en configuration interdigitée. Dans cette partie nous allons présenter les performances énergétiques d'un MSC 3D interdigité.

### 2.1. Procédé de microfabrication

Sur un wafer de silicium en 3 pouces, ont été gravées par le procédé Bosch 20 des zones 3D qui constituent le socle des microdispositifs intégrés ayant une empreinte surfacique de (1.8 mm × 2 mm). La zone 3D contient 16 doigts ayant une longueur de 1800 μm, une largeur de 110 μm et un espacement de 16 μm (voir figure 63 a). Au sein de chaque doigt, des microtubes en modèle 9-6-3 sont usinés. Ensuite un dépôt d'une couche de passivation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 nm) suivi d'un deuxième dépôt du collecteur de platine (50 nm) ont été effectués par ALD sur le wafer.



**Figure 62** : Représentation schématisques des étapes de fabrication d'un MSC 3D interdigité. Zone 3D constituée des doigts à base de microtubes de silicium recouverts de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt (a). Etape de photolithographie pour protéger les doigts recouverts de platine (b). Gravure du serpentín de platine pour séparer les microélectrodes 3D (c). Electrodeposition du film de MnO<sub>2</sub> sur les microélectrodes 3D interdigitées (d).

Afin de séparer les électrodes, il faut graver le platine au-dessus des murs séparant les doigts pour former le serpentín qui définit l'architecture interdigitée. Pour cela, une étape de photolithographie est effectuée en utilisant un masque permettant de protéger les microtubes recouverts de Pt au sein des doigts (figure 62 b). Cette étape est réalisée comme suit :

- ✓ Vu que la profondeur des microtubes est importante ainsi que leurs ouvertures qui sont de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ , nous avons étalé une résine épaisse (AZ-4562) par spin-coating afin de couvrir l'ensemble des microstructures. L'épaisseur moyenne mesurée sur le haut des structures est de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ .
- ✓ La résine est recuite sur une plaque chauffante en capot fermé à 90 °C pendant 10 min puis elle a subi un refroidissement jusqu'à 30 °C pendant 1h.
- ✓ Après une relaxation à l'abri de la lumière d'une demi-journée, le wafer revêtu de résine est aligné sous le deuxième masque optique afin de transférer le dessin du serpentín sur les zones 3D. La résine est insolée en mode à proximité à 100 mW pendant 25 s.
- ✓ La résine est dégazée pendant une demi-journée et recuite de la même manière que la première étape, puis elle est développée pendant 2 min dans une solution basique de MF-351 diluée avec de l'eau déionisée (1 :2).

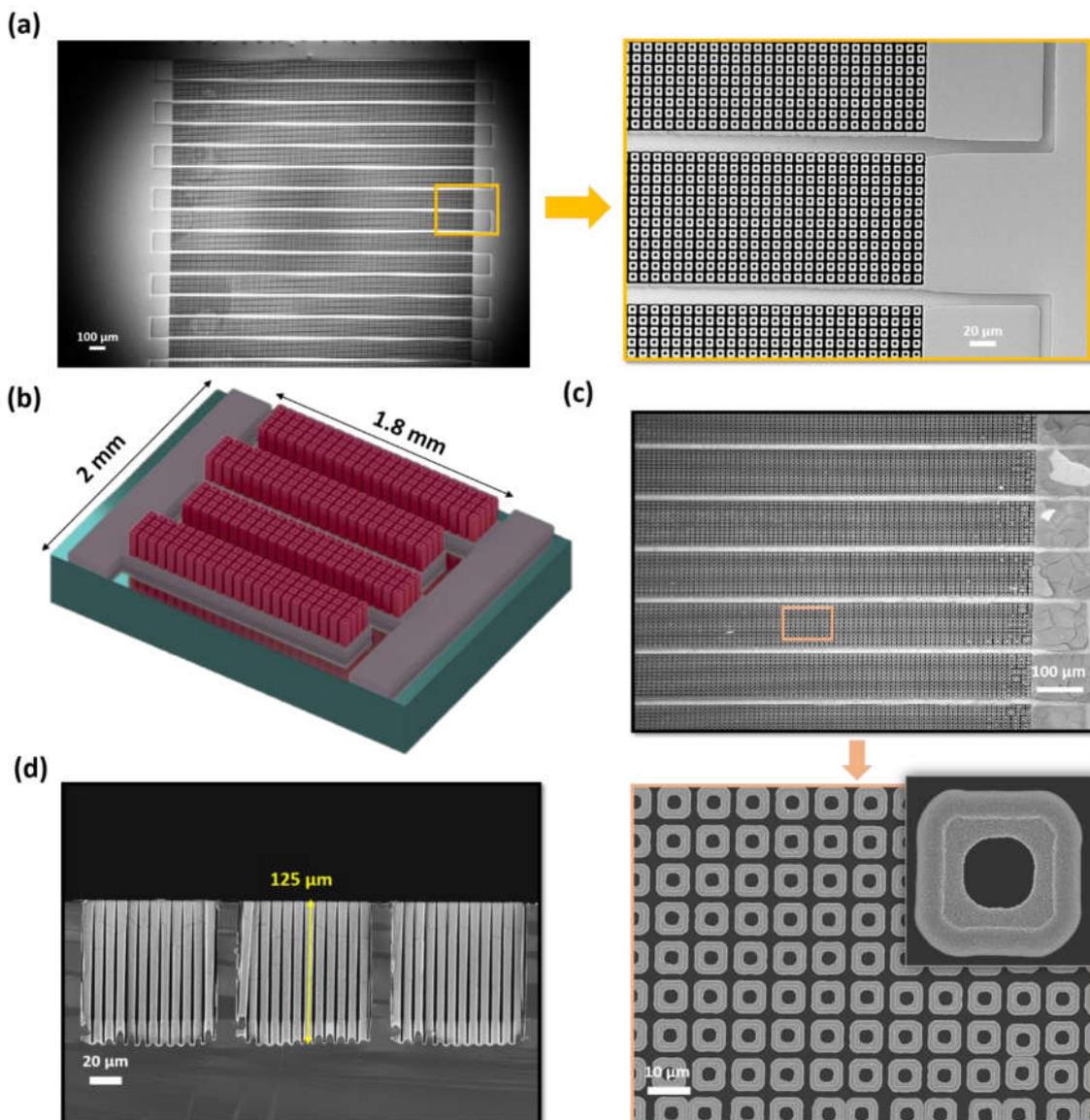
Maintenant que les motifs sont dessinés sur les zones 3D, le wafer est transféré dans la chambre du bâti Sentech afin de graver le film de platine par la gravure RIE en utilisant un mélange de gaz ionisés Ar/Cl<sub>2</sub> pendant 1 min 30 (figure 62 c). La recette utilisée a été développée lors des travaux de thèse de E.Eustache [25] et les paramètres de gravure sont présentés dans le tableau 7. La résine est ensuite nettoyée à l'EKC et par un plasma O<sub>2</sub> après vérification de la gravure totale du platine.

**Tableau 7 :** Paramètres de gravure de platine par le procédé RIE [25].

Paramètres	Valeurs
Puissance RIE	100 W
Puissance ICP	200 W
Flux d'Ar	30 sccm
Flux de Cl <sub>2</sub>	10 sccm
Température	20 °C

Les images MEB de la figure 63-a illustre une zone 3D après gravure du platine et le zoom sur son côté montre de plus près le serpentín de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre les doigts 3D interdigités. L'utilisation de la couche isolante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a servi à protéger le silicium durant la gravure du platine.

Le dépôt électrolytique pulsé de  $\text{MnO}_2$  est ensuite réalisé sur cette zone en branchant simultanément et ensemble les deux électrodes interdigitées pour n'en faire qu'une seule électrode de travail. De cette manière, nous avons assuré une épaisseur unique du film  $\text{MnO}_2$  pour les deux électrodes. Les conditions de dépôts sont similaires à celles que nous avons décrites dans la première partie.

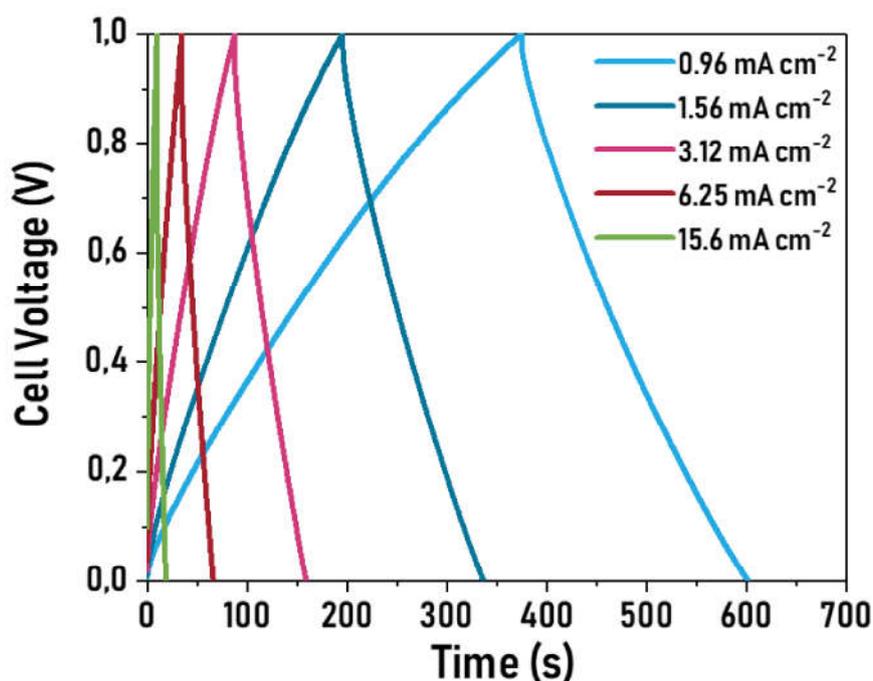


**Figure 63** : Etapes de fabrication d'un MSC 3D de  $\text{MnO}_2$  en architecture interdigitée. Electrode 3D interdigitée à base des microtubes de Si recouverts de 50 nm d'alumine et de 50 nm de platine (a) et zoom sur un doigt interdigité. Design 3D de ce dispositif (b). Images MEB d'une vue de-dessus (c) et d'une coupe transversale (d) du dispositif complet après dépôt de  $\text{MnO}_2$ .

La représentation schématique en 3D de ce dispositif illustre une vue globale sur la face supérieure et le côté latéral des électrodes 3D interdigitées de MnO<sub>2</sub> (figure 63 b). Pareillement, les images MEB correspondant à la vue de dessus et à la coupe transversale de dispositif complet sont représentées sur les figures 63 c et d respectivement. D'après ses images, l'épaisseur du film de MnO<sub>2</sub> est de 580 nm en tenant en compte des épaisseurs des sous-couches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Ainsi, la profondeur des microtubes de 125 µm a engendré un gain surfacique important de 47,27. Il s'ensuit que la surface 3D développée par chaque doigt vaut 9,36 mm<sup>2</sup>, soit une surface 3D totale égale à 1,5 cm<sup>2</sup> pour une empreinte surfacique initiale de 0,036 cm<sup>2</sup>.

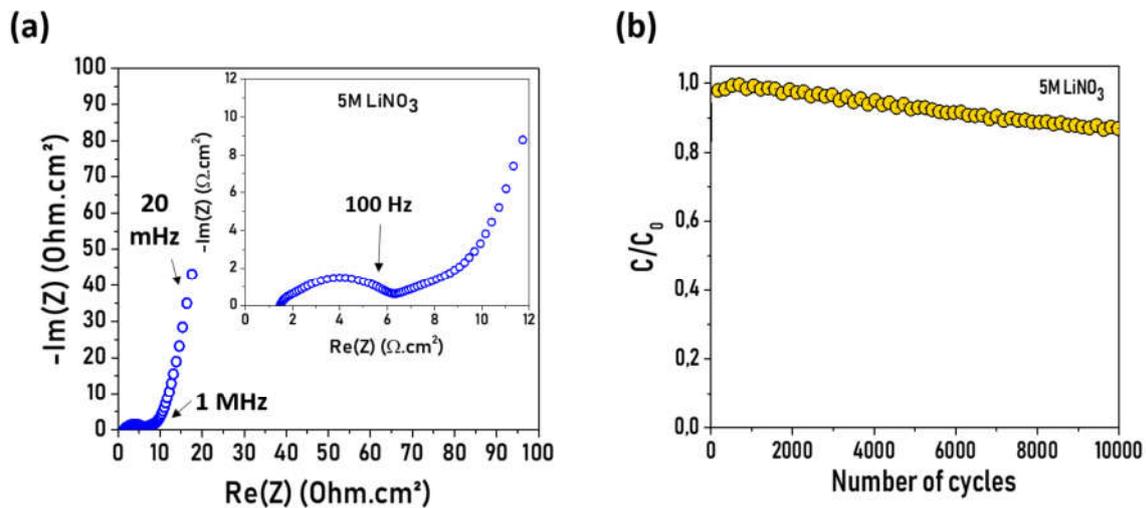
## 2.2. Propriétés et performances électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques de ce MSC MnO<sub>2</sub> 3D en architecture interdigitée ont été réalisées dans une solution aqueuse de LiNO<sub>3</sub> 5M à l'aide d'une flat-cell entre 0 et 1 V. Avant de procéder aux mesures électrochimiques par GCPL, chacune des deux électrodes a été polarisée individuellement à 0,5 V dans un montage à 3 électrodes par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl.



**Figure 64** : Courbes de charge/décharge en fonction de la densité de courant d'un MSC 3D interdigité de MnO<sub>2</sub>.

Les courbes de charge/décharge entre 0 et 1 V sont présentées sur la figure 64 en fonction des densités de courant variant de 0,96 à 15,6 mA cm<sup>-2</sup>. La capacité spécifique délivrée par ce dispositif à 0,96 mA cm<sup>-2</sup> est de 387 mF cm<sup>-2</sup> conduisant à une densité d'énergie de 60,47 μWh cm<sup>-2</sup>. Ainsi, la densité de puissance a varié de 0,35 à 10,39 mW cm<sup>-2</sup> à mesure que la densité de courant augmentait. Vu que la surface projetée de chaque électrode constitue la moitié de l'empreinte surfacique du dispositif, sa capacité spécifique égale à 4 fois la capacité totale du dispositif. De plus, chaque électrode comporte la même épaisseur de film de MnO<sub>2</sub> soit une capacité d'électrode égale à 1548 mF cm<sup>-2</sup>. Cette valeur est plus grande que celle rapportée pour une électrode 3D de RuO<sub>2</sub> électrolytique (670 nm) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M [34].



**Figure 65 :** Spectroscopie d'impédance du MSC 3D interdigité de MnO<sub>2</sub> dans 5M LiNO<sub>3</sub> (a). Evolution de la capacité par rapport à la capacité initiale  $C_0$  pendant 10000 cycles à 3.12 mA cm<sup>-2</sup> (b).

La figure 65-a présente le diagramme de Nyquist enregistré lors des mesures d'impédance électrochimique entre 1 MHz et 20 mHz à une amplitude de tension de 25 mV dans LiNO<sub>3</sub> 5 M. Dans la zone du spectre à basse fréquence nous observons une ligne verticale caractéristique du comportement capacitif d'un supercondensateur. Cette partie linéaire verticale est précédée par un demi-cercle dans la zone des hautes fréquences qui coupe l'axe des réels d'impédance  $Re(Z)$ . Le point d'intersection représente la valeur de la résistance d'électrolyte qui vaut 1,47  $\Omega \cdot cm^2$ . Cette boucle représente la résistance de transfert de charge à l'interface électrode de MnO<sub>2</sub>/électrolyte. La cyclabilité de ce dispositif cyclé à 3,12 mA cm<sup>-2</sup> sur une fenêtre de potentiel de 1 V est représentée sur la figure 65-b. Nous remarquons que la cellule a perdu seulement 16% de sa capacité initiale ( $C_0$ ) après 10000 cycles.

### **3. Conclusion**

Ce chapitre présente les performances énergétiques de deux MSCs 3D symétriques de MnO<sub>2</sub>. Les électrodes 3D à base de microtubes de silicium (gain surfacique 3D de 65) du premier MSC ont été fabriquées par le procédé Bosch suivi d'un dépôt ALD du collecteur de courant de platine et enfin une électrodéposition pulsée de MnO<sub>2</sub>. L'assemblage face à face de ce MSC est réalisé à l'aide d'une flat cell fabriquée à l'IMN. La voltammétrie cyclique et la technique de charge/décharge galvanostatique dans 5M LiNO<sub>3</sub> ont évalué les performances de ce dispositif. Pour 450 nm du film de MnO<sub>2</sub>, chaque électrode a délivré une capacité spécifique de 1280 mF cm<sup>-2</sup> à 20 mV s<sup>-1</sup> grâce à une large surface 3D de 10,4 cm<sup>2</sup> (une empreinte surfacique de 16 mm<sup>2</sup>). Cette capacité a conduit à une densité d'énergie élevée de 104 μWh cm<sup>-2</sup> et la densité de puissance correspondante est affichée à 0,16 mW cm<sup>-2</sup>.

Le deuxième MSC 3D en architecture interdigitée ayant une empreinte surfacique de 3,6 mm<sup>2</sup> a été fabriqué par un procédé compatible avec l'intégration microélectronique. Les microélectrodes 3D interdigitées constituent des doigts à base de microtubes de silicium recouvertes d'un film mince de MnO<sub>2</sub> (580 nm) et sont séparées par un serpentins isolant de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une capacité spécifique de 387 mF cm<sup>-2</sup> dans 5M LiNO<sub>3</sub> a été calculée pour ce microdispositif ID à 0,96 mA cm<sup>-2</sup> entraînant une densité d'énergie de 60,5 μWh cm<sup>-2</sup>.

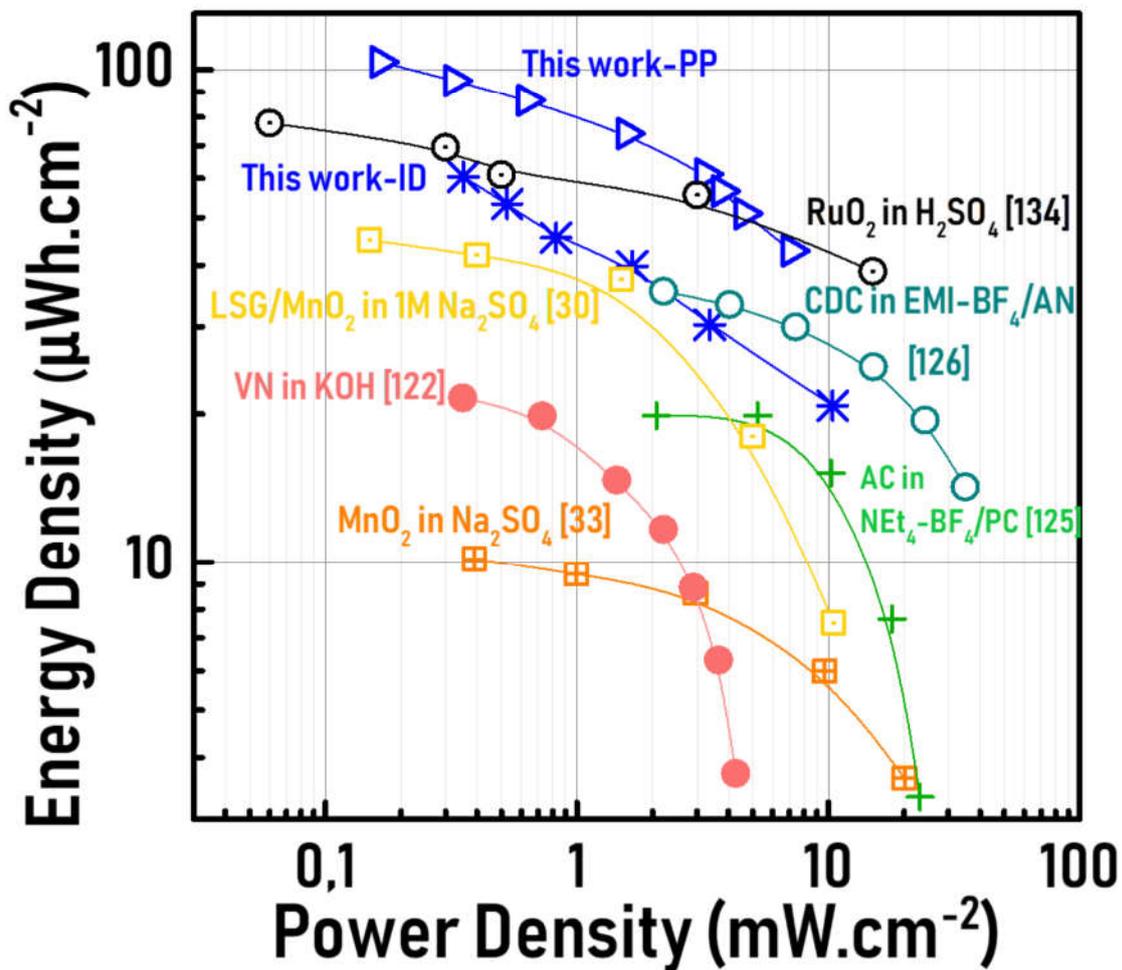


Figure 66 : Diagramme de Ragone des MSCs 3D en deux différentes configurations (en bleu) en comparaison avec l'état de l'art des MSCs [30], [33], [122], [125], [126], [134].

Les performances de plusieurs microdispositifs à base des matériaux carbonés [125, 126] et des matériaux pseudocapacitifs en configuration face à face ou interdigitée [30, 33, 122, 134] sont rapportées sur le diagramme de Ragone de la figure 66. Le développement de la surface des électrodes par des microstructures de silicium conduisant à des performances énergétiques élevées de nos dispositifs, a permis de concurrencer les MSCs rapportés dans l'état de l'art. En terme de densité d'énergie, les résultats obtenus du MSC 3D en configuration face à face sont au-dessus de l'état de l'art des MSCs tandis que le MSC 3D interdigité répondant aux exigences de miniaturisation et d'intégration microélectronique a démontré des résultats éventuellement

comparables à ceux rapportés par le MSC 3D ID de RuO<sub>2</sub> à base des électrodes d'Or poreux [134]. Par contre, la densité de puissance rapportée par tous les MSCs pseudocapacitifs y compris nos dispositifs, n'atteint pas de grandes valeurs en comparaison aux MSCs à base des matériaux carbonés [125, 126].





# Chapitre 5. Un microsupercondensateur $\text{MnO}_2$ hiérarchique

---

Comme évoqué dans le troisième chapitre, la structure hiérarchique nous a permis d'atteindre une capacité de  $1 \text{ F cm}^{-2}$  représentant une grande valeur de capacité pour un très faible gain surfacique 3D de 3,6 (sans nanofils). Dans ce chapitre nous allons discuter les performances d'un MSC hiérarchique cyclé dans un milieu aqueux et dans un ionogel. La première partie est consacrée à la discussion des performances de ce dispositif en configuration face à face dans un électrolyte aqueux de  $\text{LiNO}_3$  5 M tandis que la deuxième partie représentera une étude d'un MSC hiérarchique tout solide

## 1. MSC hiérarchique en configuration face à face dans $\text{LiNO}_3$

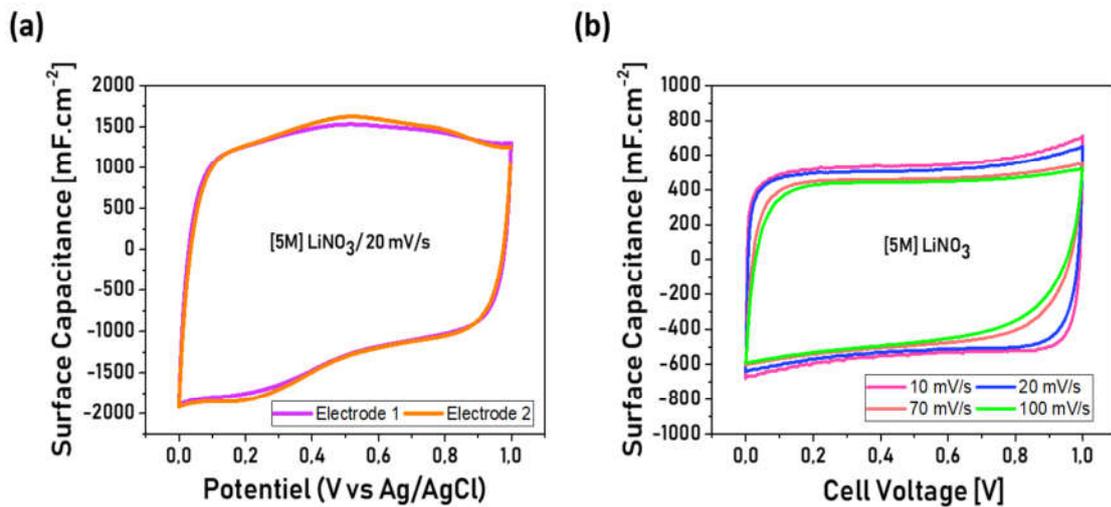
### 1.1. Micro-nano fabrication des électrodes

En suivant le procédé (top-down) de microfabrication à base d'une photolithographie suivie d'une gravure par procédé Bosch, nous avons usiné 20 zones 3D de micromurs ( $1,8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ) sur un wafer de silicium. La profondeur moyenne des micromurs est de  $30 \mu\text{m}$  conduisant à un gain surfacique 3D de 4,14. La synthèse des nanofils de  $\text{SiO}_2$  (bottom-up) sur les micromurs a débuté par une oxydation thermique afin d'obtenir un film mince d'oxyde  $\text{SiO}_2$  (10 nm) en surface des micromurs. Cette surface est ensuite recouverte par 15 nm de platine déposé par ALD en tant que catalyseur métallique. Un recuit rapide est alors réalisé sur un quart de ce wafer (5 zones 3D) par utilisation de la recette des paliers ( $900/1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pendant 6 min. Une fois les nanofils synthétisés sur les zones 3D, nous avons déposé le collecteur de courant de platine par la technique ALD (50 nm). Deux électrodes hiérarchiques clivées ont été découpées dans le wafer par clivage et elles ont subi une électrodéposition pulsée de  $\text{MnO}_2$  dans les conditions optimales précédemment définies (Chapitre 3) afin d'obtenir 420 nm d'épaisseur de film  $\text{MnO}_2$ . Nous avons limité la zone 3D par un ruban de téflon au cours des dépôts électrolytiques. Finalement, l'assemblage en face à face des électrodes a été réalisé à l'aide de la cellule décrite dans la première partie du chapitre 4. Les deux électrodes sont distantes de 3 cm.

## 1.2. Propriétés et performances électrochimiques

Avant l'assemblage du MSC hiérarchique complet, on a vérifié que chaque électrode présentait les mêmes propriétés électrochimiques. Pour cela, nous avons caractérisé chaque électrode par voltammétrie cyclique dans  $\text{LiNO}_3$  5 M à  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . L'analyse des CVs des deux électrodes conduit à des capacités identiques d'environ  $1320 \text{ mF cm}^{-2}$  (figure 67-a).

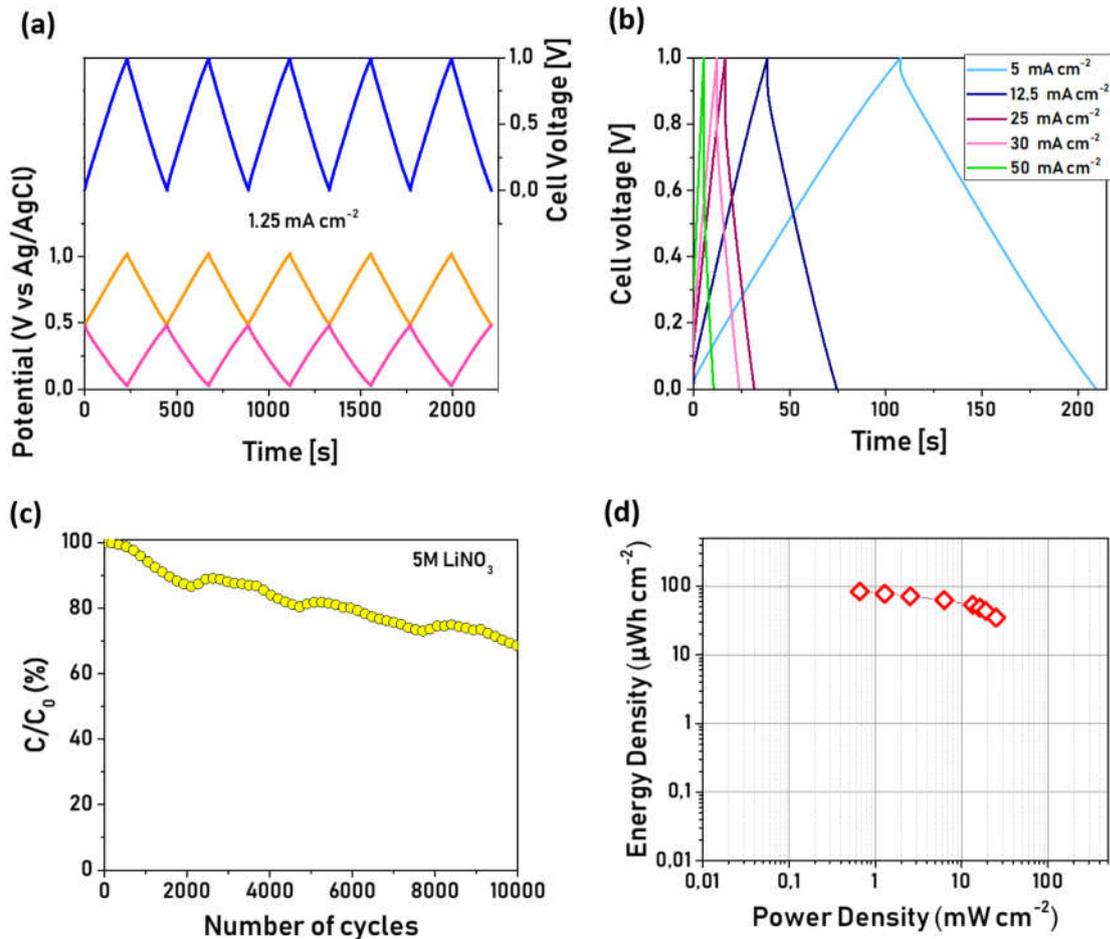
La figure 67-b présente le cyclage voltammétrique en fonction des vitesses de balayage effectué sur le dispositif complet dans l'électrolyte aqueux. D'après les courbes CV, les valeurs de capacité varient entre  $680 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $2 \text{ mV s}^{-1}$  et  $439 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Ces valeurs sont proches de celles rapportées pour le MSC 3D de  $\text{MnO}_2$  dont les électrodes ont offert un gain surfacique de 65 (surface totale de  $10,4 \text{ cm}^2$ ).



**Figure 67** : CV à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  vs Ag/AgCl de chaque électrode hiérarchique de  $\text{MnO}_2$  (a). CV du MSC hiérarchique en configuration face à face en fonction de vitesse de balayage en milieu aqueux  $\text{LiNO}_3$  5 M (b).

Des tests de charge/décharge sous courant constant ont été effectués pour évaluer les performances énergétiques de ce dispositif. La figure 68-a présente les courbes enregistrées à  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  entre 0 et 1 V après cinq cycles. Les courbes enregistrées de 5 à  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  sont indiquées sur la figure 68-b. On remarque une évolution linéaire avec la tension de la cellule pour toutes les courbes. D'après l'analyse des tests galvanostatiques, la capacité varie entre 700 et  $308 \text{ mF cm}^{-2}$  en fonction de la densité de courant appliquée. Par contre, la résistance interne  $R_s$  du dispositif est relativement élevée ( $85 \Omega$ ) à cause de la grande distance entre les électrodes (3 cm), d'où la chute du potentiel qu'on observe sur la figure (68-b). Cette géométrie défavorable influence également la rétention de la capacité dans le temps. Une perte de 30% est

ainsi observée après 10000 cycles de charge/décharge en mode galvanostatique à  $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (figure 68-c). De plus, la difficulté à prendre un contact électrique correct entre le collecteur de courant de platine et les bornes de la cellule de mesure contribue sûrement à une augmentation de cette résistance.



**Figure 68** : Cyclage galvanostatique du dispositif entre 0 V et 1 V (partie en haut) et vs Ag/AgCl pour chaque électrode (partie en bas) (a). Courbes de charge/décharge en fonction de la densité de courant (b). Evolution de la capacité du dispositif après 10000 cycles à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (c). Diagramme de Ragone du MSC hiérarchique de  $\text{MnO}_2$  (d)

Ce dispositif a délivré une densité d'énergie variant de  $83,75 \mu\text{Wh cm}^{-2}$  à  $35 \mu\text{Wh cm}^{-2}$  et la densité de puissance correspondante varie entre  $0,66$  et  $25 \text{ mW cm}^{-2}$  respectivement (figure 68-d). Ces résultats probants démontrent l'intérêt de la structure hiérarchique, une nouvelle voie permettant de développer un rapport surface/volume très élevée tout en gardant une empreinte surfacique faible  $\leq 4 \text{ mm}^2$ . Cependant, la configuration face à face dans un milieu aqueux n'est pas adaptée à l'intégration en microélectronique comme évoqué précédemment. Pour cela, nous

avons sélectionné un électrolyte solide (ionogel) compatible avec notre dispositif afin d'évaluer son comportement électrochimique dans une configuration plus réaliste par rapport à des applications en microélectronique.

## **2. MSC hiérarchique tout solide**

Les liquides ioniques ont fait l'objet d'un grand intérêt des chercheurs en tant que solutions écologiques alternatives grâce à leurs propriétés particulières et ajustables en comparaison avec d'autres composées de type organique. A titre d'exemple, ils possèdent à température ambiante une conductivité ionique relativement élevée (0,1 à 20 mS cm<sup>-1</sup> [128]), une pression de vapeur extrêmement faible, une large fenêtre de stabilité électrochimique (jusqu'à environ 5V) [128, 129] et une excellente stabilité thermique [130, 131]. Comme les électrolytes aqueux, leur état liquide à température ambiante ne résout pas les problèmes de fuite quand ils sont utilisés dans des dispositifs miniaturisés. Récemment, une stratégie prometteuse a été proposée. Elle consiste à immobiliser des liquides ioniques dans des matrices inorganiques ou polymériques microporeuses. Ces structures composites sont appelées "ionogels". Le liquide ionique est encapsulé dans la porosité de la matrice solide et ne présente pas de fuite. Les ionogels ont un aspect solide qui permet de répondre aux problèmes d'intégration en microélectronique [132, 133]. Les ionogels sont des électrolytes de type solide stables et ils combinent les avantages des liquides ioniques (bonnes performances électrochimiques) avec ceux des matrices inorganiques ayant la nature solide afin de prévenir les fuites. Dans cette partie nous allons présenter la procédure de fabrication d'un MSC hiérarchique dans un ionogel. La chimie et la synthèse des ionogels sont hors du contexte de cette thèse et ne seront donc que brièvement présentés.

### **2.1. Préparation des électrodes**

D'abord, les électrodes hiérarchiques de MnO<sub>2</sub> cyclées précédemment testées dans l'électrolyte aqueux à base de LiNO<sub>3</sub> 5 M ont été nettoyées par lavages successifs avec plusieurs solvants (acétone, iso-propylique, éthanol). Après chaque lavage on effectue un rinçage à l'eau déionisée. Les électrodes sont exemptes de trace de LiNO<sub>3</sub> à la fin de cette série de nettoyage. Elles sont ensuite séchées sous flux d'argon.

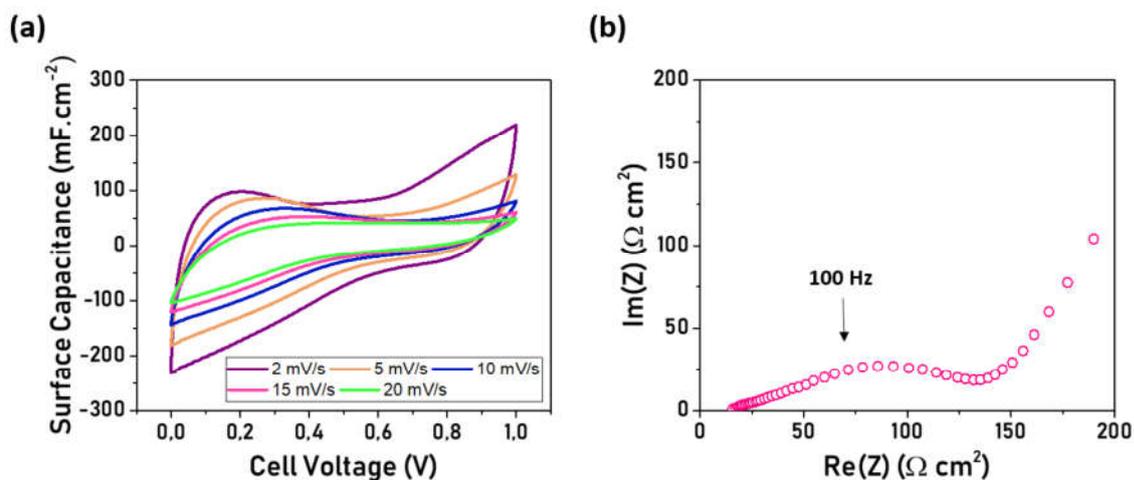
Pour fabriquer un MSC tout solide, le ionogel [PVDF]/EMImTFSI (Polyfluorure de vinylidène/1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide) a été préparé par Thibaud Gillemain dans le cadre de ses travaux de thèse qui se déroulent actuellement à l'IMN

sous la direction de T. Brousse et J. Le Bideau. Dans une boîte à gant, le polymère PVDF a été dilué dans du DMF (N,N-Diméthylformamide) à hauteur de 10%wt puis le liquide ionique EMImTFSI (85%wt) a été ajouté à ce mélange sous agitation pendant 2 minutes. A l'aide d'une micropipette, une gouttelette du mélange obtenu a été déposée sur chaque électrode au niveau de la zone à cycliser. Pour éviter les courts-circuits, toute la surface en dehors de chaque zone a été protégée par un film téflon en gardant un emplacement pour les contacts.

Afin d'éliminer le DMF, les deux électrodes ont été gardées dans une boîte fermée pendant deux jours pour qu'il ne s'évapore pas trop vite et la suite de la gélification de l'électrolyte s'est déroulée sous air pendant deux jours. Une fois le ionogel dans son état solide, le MSC a été assemblé en configuration empilée par le collage des deux électrodes à l'aide de deux pinces métalliques.

## **2.2. Caractérisation électrochimique**

La figure 69-a présente les courbes CV enregistrées au cours du cyclage voltamétrique de ce dispositif effectué entre 0 et 1 V en fonction des vitesses de balayage (entre 2 à 20 mV s<sup>-1</sup>). On remarque que des pics d'oxydoréduction apparaissent vers les bornes de la fenêtre de tension de la cellule. Ces pics impliquent la présence de réactions faradiques au sein du dispositif mais nous n'avons pas pu déterminer à ce jour leur origine. La capacité calculée à partir de ces courbes varie entre 35 mF cm<sup>-2</sup> et 126 mF cm<sup>-2</sup> soit environ 5.5 % de la capacité mesurée pour le même dispositif dans LiNO<sub>3</sub>. Cela peut s'expliquer par la résistance élevée de l'ionogel (15,6 Ω cm<sup>2</sup> d'après la figure 69-b). Cette résistance provient du transport des ions du liquide ionique qui est ralenti dans la matrice microporeuse. La quantité de ionogel déposé en surface des électrodes n'a pas non plus été optimisée. L'épaisseur est sûrement trop importante ce qui augmente la distance entre les deux électrodes. De plus, les deux gouttes de l'ionogel ont une surface concave ou convexe et ceci ne permet pas un bon contact de tous les points de leurs surfaces en contact lors d'assemblage du MSC.



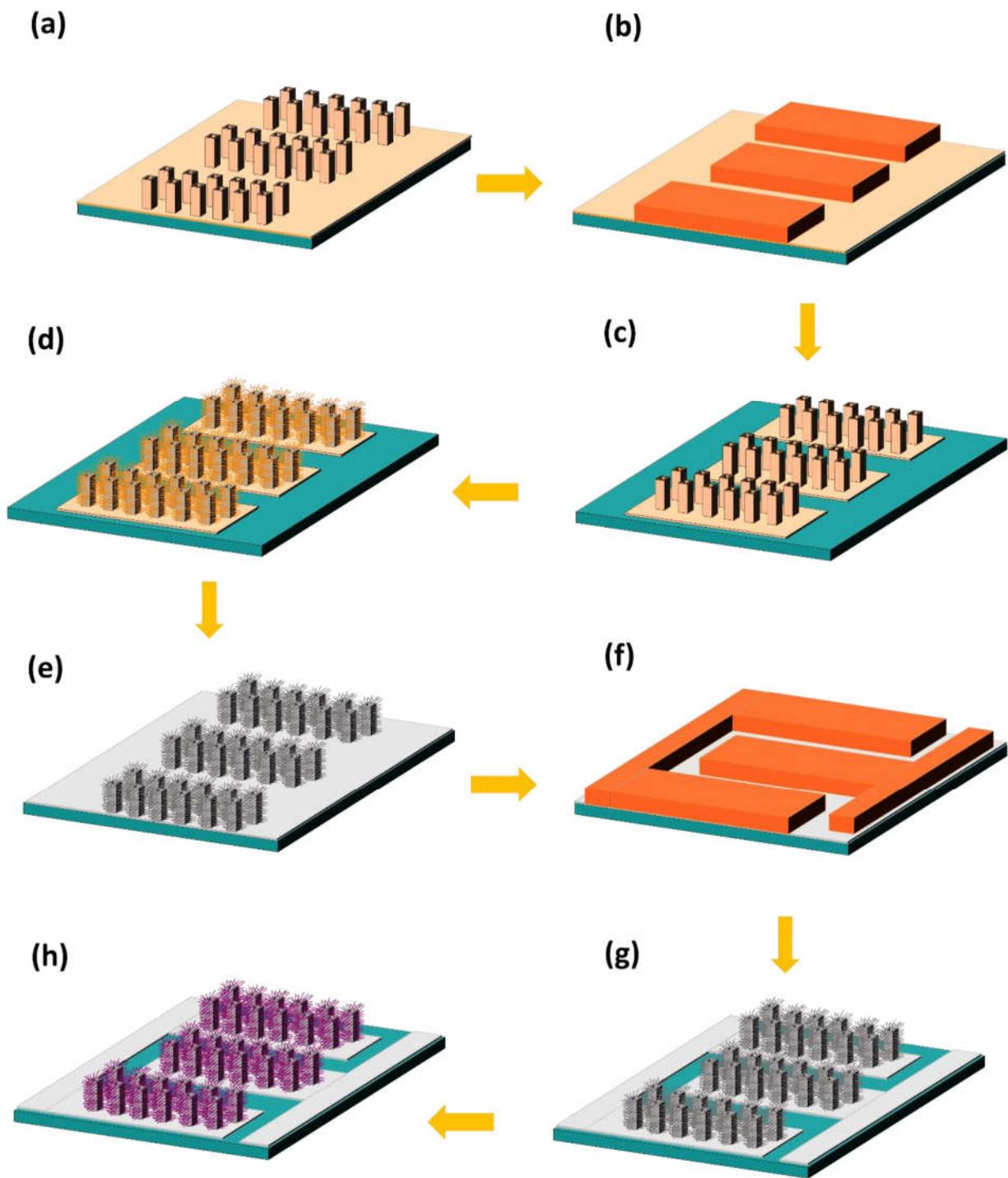
**Figure 69** : Voltammétrie cyclique du MSC hiérarchique de  $\text{MnO}_2$  avec un électrolyte solide de type ionogel en configuration empilée (a) et la spectroscopie d'impédance de ce dispositif (b).

Enfin, cette étude a confirmé la difficulté de la réalisation d'un MSC tout solide empilé, d'où l'intérêt de la configuration interdigitée.

### 2.3. Conception d'un MSC hiérarchique interdigité

Dans ces travaux de thèses, nous avons développé un prototype de fabrication d'un MSC hiérarchique interdigité en s'appuyant sur des technologies compatibles avec le développement des microsystèmes électroniques. Un premier modèle ayant des électrodes ID à base de micromurs de silicium a été conçu afin de synthétiser des nanofils de  $\text{SiO}_2$  désorientés sur le squelette 3D. Les électrodes ID du deuxième modèle sont à base de microtubes de silicium constituant un support 3D pour la croissance des nanofils de  $\text{ZnO}$ . Afin de construire le socle 3D de nos dispositifs, un masque optique a été conçu permettant d'usiner 20 zones 3D sur le wafer de silicium en 3 pouces. Chaque zone ayant une empreinte surfacique de  $(1.8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm})$  est constituée de 16 doigts d'une largeur de  $110 \mu\text{m}$  et espacés de  $16 \mu\text{m}$  pour les deux modèles. Après une étape de gravure des microstructures de Si par le procédé Bosch, un dépôt ALD de la couche catalytique de croissance des nanofils est effectué sur les zones 3D. Un dépôt de platine sur les zones à base de micromurs et un dépôt de  $\text{ZnO}$  sur celles à base de micromurs (figure 70 a). Pour limiter la croissance des nanofils sur les doigts seulement, une étape de photolithographie en utilisant un masque de résine épaisse permet de protéger les dépôts de ces couches sur les microstructures (figure 70 b). Une étape de gravure RIE est effectuée ensuite par un mélange de  $\text{Cl}/\text{Ar}$  comme il est représenté sur la figure 70 c. La croissance des nanofils

de SiO<sub>2</sub> par le recuit RTA ou la synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO sur ces zones, sont alors réalisées pour fabriquer des microélectrodes hiérarchiques (figure 70 d). Après un dépôt du collecteur de courant de platine par ALD (figure 70 e), une deuxième étape de photolithographie est réalisée pour dessiner le serpentin séparant les microélectrodes hiérarchiques (figure 70 f). Ce serpentin de platine est gravé par le procédé RIE pour obtenir des microélectrodes hiérarchiques interdigitées (figure 70 g). Enfin, la dernière étape (figure 70 h) est consacrée au dépôt des matériaux actifs notamment l'électrodéposition pulsée des films de MnO<sub>2</sub> pour tester ces microdispositifs dans un électrolyte aqueux ou solide.



**Figure 70** : Représentation schématique du procédé de fabrication d'un MSC hiérarchique interdigité.

Les premières étapes de fabrication d'un MSC hiérarchique interdigité tout solide ou dans un milieu aqueux ont été réalisées avec succès en ce qui concerne la construction des squelettes 3D, les dépôts des couches catalytiques ainsi que leurs gravures en dehors des zones 3D mais malheureusement nous n'avons pas pu terminer le prototype de fabrication en raison de plusieurs difficultés techniques qui ont ralenti le projet.

### **3. Conclusion**

Le MSC hiérarchique de  $\text{MnO}_2$  a été assemblé en géométrie face à face dans un milieu aqueux  $\text{LiNO}_3$  5 M. Ce MSC a démontré de bonnes performances comparables à celle rapportées précédemment par le MSC 3D de  $\text{MnO}_2$  ayant une large surface 3D spécifique. De plus, la densité d'énergie délivrée par ce dispositif a atteint  $83,75 \mu\text{Wh cm}^{-2}$  grâce à la capacité spécifique très élevée des électrodes hiérarchiques ( $1320 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

L'électrolyte ionogel [PVDF]/EMImTFSI a été utilisé pour réaliser un MSC hiérarchique tout solide en architecture empilée. Malgré les difficultés de réalisation et les performances modestes de ce dispositif, cette étude valide les différents constituants d'un MSC compatible avec les procédés microélectroniques et ouvre la voie pour la réalisation des microdispositifs tout solide performants. On peut noter que plus de 99% des microdispositifs présentés dans la littérature sont étudiés avec un électrolyte liquide ce qui limite grandement leur intérêt.



## Conclusions et perspectives

---

Les dispositifs communicants et miniaturisés intégrant à la fois des récupérateurs d'énergie et des unités de stockage d'énergie sont essentiels à la réalisation de systèmes sans maintenance notamment intégrés dans des implants médicaux et des systèmes d'identification par radiofréquence. Les micro-supercondensateurs sur puce (MSCs) sont des candidats prometteurs pour alimenter de tels systèmes grâce à leurs densités de puissances élevées et leur longue durée de vie en dépit d'une densité d'énergie modérée. Ils sont le complément idéal de la microbatterie qui fournirait une énergie permanente mais qui ne peut répondre à des appels en courant soutenus.

Ces travaux de thèse se sont focalisés sur la conception des MSCs intégrés dans une puce en insistant sur les avantages des configurations 3D et hiérarchiques des électrodes pour générer des réseaux d'électrodes développant des surfaces actives importantes au regard de leur empreinte géométrique et permettant d'augmenter leurs densités d'énergie sans dénaturer ou pénaliser la densité de puissance. Les méthodes de fabrication utilisées sont compatibles avec la technologie de fabrication des composants électroniques (CMOS).

En s'appuyant sur une approche descendante (top-down), le déploiement de la surface des électrodes a été réalisé par gravure DRIE de substrat de silicium qui permet de générer des microstructures 3D performantes et robustes. Cette méthode a généré des gains surfaciques importants tout en maintenant une empreinte surfacique faible ( $< 16 \text{ mm}^2$ ). Un premier MSC 3D symétrique à base de  $\text{MnO}_2$  en configuration face à face a été réalisé par l'assemblage de deux électrodes à base de microtubes de silicium puis testé dans un électrolyte aqueux de  $\text{LiNO}_3$  5M. Ces électrodes ont démontré un gain surfacique (G) élevé de 65 pour une empreinte surfacique de  $(4 \times 4 \text{ mm}^2)$ . La technique de dépôt ALD a été utilisée pour effectuer un dépôt conforme du collecteur de courant en platine sur nos microstructures 3D. Le dépôt de  $\text{MnO}_2$ , utilisé comme matériau actif des électrodes, est réalisé par dépôt électrolytique pulsé, une technique couramment utilisée dans l'industrie et permettant des revêtements conformes sur les surfaces complexes. Ce microdispositif, délivrant une tension de cellule de 1V, a notamment démontré une densité d'énergie proche de  $104 \mu\text{Wh cm}^{-2}$  pour une capacité spécifique de  $0,75 \text{ F cm}^{-2}$ . Cette capacité surfacique élevée a été obtenue grâce à un dépôt de 450 nm de  $\text{MnO}_2$  sur nos microstructures 3D présentant un gain de surface de 65. Un deuxième MSC 3D interdigité de  $\text{MnO}_2$  a été réalisé pour répondre à l'exigence d'intégration microélectronique. Son procédé

de fabrication s'appuie sur l'usinage des doigts 3D à base de microtubes de silicium sur une empreinte surfacique de  $(1,8 \times 2 \text{ mm}^2)$ . Les microélectrodes 3D interdigitées ayant une surface spécifique totale de  $1,5 \text{ cm}^2$  ont conduit à une capacité spécifique totale de  $387 \text{ mF cm}^{-2}$  enregistrée dans 5M de  $\text{LiNO}_3$ . La tension de cellule du MSC est de 1 V. Ainsi, les densités d'énergie et de puissance ont atteint respectivement  $60,5 \mu\text{Wh cm}^{-2}$  et  $0,35 \text{ mW cm}^{-2}$  pour un film de  $\text{MnO}_2$  de 580 nm d'épaisseur. Ce dispositif a démontré une bonne cyclabilité au cours de 10 000 cycles de charge/décharge à  $3,12 \text{ mA cm}^{-2}$  de densité de courant.

Pour repousser les limites atteintes par les procédés de gravure top down, la structure hiérarchique combinant des micro/nano structures constitue une solution appropriée pour multiplier les gains de surface 3D. Dans ces travaux de thèse, nous avons développé un procédé de fabrication des électrodes hiérarchiques à base des nanofils de  $\text{SiO}_2$  synthétisés par un recuit thermique rapide (RTA). Une distribution uniforme de ces nanoobjets a été démontrée sur l'ensemble des microstructures de silicium grâce à la conformité de la couche catalytique de platine déposée par ALD. Un MSC hiérarchique à base de  $\text{MnO}_2$  en configuration face à face a été testé dans 5M  $\text{LiNO}_3$  pour évaluer l'apport de la surface des nanofils réalisés sur des micromurs de silicium (empreinte surfacique de  $3,6 \text{ mm}^2$ ). Pour une faible profondeur des micromurs de 30  $\mu\text{m}$  ( $G= 4,14$ ), les nanofils de  $\text{SiO}_2$  ont permis d'augmenter la capacité spécifique des électrodes de  $\text{MnO}_2$  à  $1320 \text{ mF cm}^{-2}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  enregistrée à  $20 \text{ mV cm}^{-2}$ . Le gain surfacique développé initialement par les micromurs a été multiplié environ 19 fois entraînant un gain surfacique total de 78. Ce MSC a délivré une densité d'énergie de  $83,75 \mu\text{Wh cm}^{-2}$  à  $0,66 \text{ mW cm}^{-2}$  de densité de puissance. Ces performances ont notamment été obtenues en déposant 420 nm de  $\text{MnO}_2$ . Tous ces MSCs présentent donc une faible épaisseur de matériaux actifs et leurs performances sont exacerbées par la structuration 3D qui précède l'étape de dépôt du matériau d'électrode.

Bien que les MSCs 3D et le MSC hiérarchique aient montré de bonnes performances énergétiques en milieu aqueux, leur association aux microsystèmes n'est pas adaptée à l'encapsulation des composés électroniques à cause des fuites potentielles. Pour remédier à ce problème, nous avons conçu un MSC hiérarchique interdigité tout solide et compatible avec le développement des microsystèmes électroniques. Les premières étapes de fabrication de ce MSC ont été réalisées avec succès mais suite à plusieurs problèmes techniques au cours du procédé de fabrication nous n'avons pas pu le tester avec électrolyte ionogel [PVDF]/EMImTFSI.

Une deuxième voie de croissance des nanofils consiste à élaborer des nanofils de ZnO par la synthèse hydrothermale, a été développée au cours ces travaux de thèse afin de réaliser un second modèle d'électrodes hiérarchiques. Malheureusement, leur taille ne leur permet pas de supporter les dépôts des matériaux actifs des électrodes. En perspective de ce développement, une étude en fonction de la concentration de la solution de croissance et de la température est prévue pour améliorer la morphologie des nanofils de ZnO. En augmentant leur longueur sur des microtubes de silicium (gain de 65), on peut envisager d'atteindre des gains surfaciques largement supérieurs à ce qui est rapporté jusqu'à présent.

Les résultats obtenus durant cette thèse ont contribué à l'obtention d'un projet ANR-DENSSCAPIO, début 2018 qui consiste à développer des micro-supercondensateurs performants tout solide. Plusieurs axes de recherche dans ce projet sont liés au développement d'électrodes à base de microstructures de silicium et de nanofils de SiO<sub>2</sub> et ZnO. Des matériaux pseudocapacitifs (RuO<sub>2</sub> et VN) sont en cours de développement par les techniques du dépôt pulsé et de ALD sur les électrodes 3D et hiérarchiques à l'IEMN. Les électrodes microstructurées sont aussi utilisées pour évaluer les performances des liquides ioniques biredox réalisés à l'ICGM et des ionogels développés à l'IMN.







## Liste des figures

---

- Figure 1.** *Prototype d'un système auto-alimenté intégré et composé d'un nanogénérateur pour récupérer l'énergie et d'un micro supercondensateur pour stocker l'énergie [41].* .....3
- Figure 2.** *Diagramme de Ragone des principaux systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie [40].* .....6
- Figure 3.** *Configuration d'un supercondensateur en faces parallèles après application d'un potentiel à ces bornes et formation de la double couche électrique (a). Circuit électrique équivalent simplifié d'un supercondensateur (b).* .....7
- Figure 4.** *Représentation schématique de la double couche électrique selon le modèle de Stern où  $H$  présente la distance de la double couche électrique dans le modèle de Helmholtz et  $\psi_s$  le potentiel de la surface d'électrode [29].* ..... 10
- Figure 5.** *Schéma d'un micro-supercondensateur en configuration empilée (a) et d'un MSC en configuration interdigitée (b).* ..... 12
- Figure 6.** *Schéma de la procédure de fabrication d'un MSC à base de film TiC-CDC intégrés à un wafer de Si [20].* ..... 14
- Figure 7.** *Représentation d'un dépôt de nanofibres de  $MnO_2$  par électrofilage sur les microélectrodes d'or (a). Procédé de fabrication des MSCs planaires par gravure microfluidique (b) [21].* ..... 15
- Figure 8.** *Représentation d'un MSC 3D à base des CNTs (a) et une vue de dessus (b) et en coupe (c) des images MEB de ce MSC. Une voltammétrie cyclique du même dispositif à  $500\text{ mV s}^{-1}$  (d) [18].* ..... 16
- Figure 9.** *Procédé de fabrication d'une électrode 3D flexible à base des nanocônes (a). Photographie d'une électrode 3D à base des nanocônes de  $MnO_2/Au$  après préparation (b). Une vue de dessus par MEB de même électrode (c) [23].* ..... 17
- Figure 10.** *Analyse MEB de la surface de l'électrode 3D à base des microtubes de  $MnO_2/Pt/Si$  (A). CV des électrodes 3D pour différentes vitesse de balayage de 2 à  $10\text{ mV s}^{-1}$ (B) et tracé de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage (C). Taux de décharge en fonction du nombre de cycles à  $25\text{ mV s}^{-1}$  d'un MSC 3D interdigité (D). Vue d'ensemble de ce MSC de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique (E) [26].* ..... 20
- Figure 11.** *Représentation schématique de notre stratégie de thèse allant d'une électrode 3D à une électrode hiérarchique.*..... 21
- Figure 12.** *Schéma d'un procédé de photolithographie (a). Photographie d'un masqueur MA/BA6 SUSS au cours d'une insolation UV (b).* ..... 22
- Figure 13.** *Représentation simplifiée d'un système DRIE (a) [39]. Photographie de l'équipement ESRELAS utilisé pour la technique DRIE (b).* ..... 23
- Figure 14.** *Schéma représentatif d'un cycle de gravure par le procédé Bosch.*..... 24
- Figure 15.** *Représentation d'un cycle de dépôt par la technique ALD (a). Photographie de l'équipement Beneq utilisé pour effectuer les dépôts ALD des matériaux (b).*..... 25
- Figure 16.** *Représentation schématique de la chambre d'un four à recuit rapide (a). Photographie d'équipement utilisé pour réaliser la croissance des nanofils de  $SiO_2$ .*..... 26

<b>Figure 17.</b> Représentation d'un cycle de charge/décharge d'un supercondensateur en cyclage galvanostatique (a). Un zoom sur le début de la décharge présentant la chute ohmique (b).....	<b>28</b>
<b>Figure 18.</b> Représentation schématique d'une coupe transversale d'électrode 3D à base de microstructures de silicium (a), d'électrode 3D à base de nanofils (b) et d'électrode hiérarchique (c)	<b>29</b>
<b>Figure 19.</b> Images MEB du masque de résine pour des tubes (a) et des murs (c) et leur géométrie correspondante (c) et (d) resp. ....	<b>31</b>
<b>Figure 20.</b> Images MEB de micromurs (a et b) et de microtubes (c et d) après la gravure par procédé Bosch. ....	<b>32</b>
<b>Figure 21.</b> schéma représentatif de la coupe trasnversale et la vue de dessus du modèle de microtubes (b) et de micromurs (b).....	<b>34</b>
<b>Figure 22.</b> La croissance unidimensionnelle par le mécanisme VLS .....	<b>36</b>
<b>Figure 23.</b> Images MEB de la surface des substrats de Pt/SiO <sub>2</sub> /Si après un recuit à 900 °C pendant 2 min (a) et 5 min (b) et à 1000 °C pendant 1 min (c), 3 min (d) et 5 min (e).....	<b>38</b>
<b>Figure 24.</b> Schéma représentatif des étapes de croissance dse nanofils de SiO <sub>2</sub> . Une coupe transversale de substrat avant le recuit (a) et le processus catalytique de Pt résultant de la production du vapeur SiO (b) [56]. Une vue transversale par MEB présentant les modes typique de croissance (d) et leur représentation shématique (c) .....	<b>39</b>
<b>Figure 25.</b> Représentation de la recette du recuit rapide par palier (a) et image MEB des nanofils SiO <sub>2</sub> synthétisés par cette recette (b).....	<b>40</b>
<b>Figure 26.</b> Image MEB d'une électrode 3D à base de nanofils SiO <sub>2</sub> recouverte de 50 nm du platine (a). Une voltammétrie cyclique de cette électrode dans [0.1 M] H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 50 mV s <sup>-1</sup> (b) .....	<b>41</b>
<b>Figure 27.</b> Tracé de la charge correspondant à la surface active de platine sur les nanofils de SiO <sub>2</sub> en fonction de la duré de recuit (a). Le gain surfacique des nanofils de SiO <sub>2</sub> vs la durée de recuit (b) .....	<b>43</b>
<b>Figure 28.</b> Vitesse de croissance des films de ZnO par ALD en fonction de la température (a). Images MEB de la morphologie des dépôts de ZnO à 150 °C et 180 °C (b).....	<b>46</b>
<b>Figure 29.</b> Diffractogrammes des films mince de ZnO en fonction de la température du dépôt ALD (a) et l'influence de la température sur l'intensité du pic (002) (b) .....	<b>47</b>
<b>Figure 30.</b> Vitesse de croissance des couches de ZnO en fonction des temps de pulse par DEZ (a) et H <sub>2</sub> O (b). Tracé de l'épaisseur des films de ZnO déposés à 0.2 s de pulse par DEZ et H <sub>2</sub> O en fonction du nombre de cycles (c) et les diffractogrammes correspondants à chaque dépôt (d) .....	<b>49</b>
<b>Figure 31.</b> Photographie de l'autoclave utilisé avant (a) et au cours de la synthèse hydrothermale à l'ICGM (b).....	<b>50</b>
<b>Figure 32.</b> Une vue de dessus par MEB des électrodes 3D à base des nanofils de ZnO en foction de l'épaisseur de la couche germination à 50 cycles (a), 100 cycles (b), 150 cycles (c) et 200 cycles (d). .	<b>51</b>
<b>Figure 33.</b> Une coupe transversale des électrodes à base de ZnO-NWs après 1h (a), 1h30 (b) et 2h (c) de synthèse.....	<b>52</b>
<b>Figure 34.</b> Images MEB d'une électrode hiérarchique à base des nanofils de SiO <sub>2</sub> . Vue de dessus (a) et de la coupe transversale de cette électrode (b). Zoom du haut, du milieu et du bas d'une microstrcture recouverte de nanofils de SiO <sub>2</sub> .....	<b>54</b>
<b>Figure 35.</b> Photographie du nouveau réacteur de la synthèse hydrothermale.....	<b>55</b>

<b>Figure 36.</b> Images MEB d'une vue inclinée (a) et une coupe transversale (b) d'une électrode hiérarchique à base des nanofils de ZnO .....	<b>56</b>
<b>Figure 37.</b> Montage général de l'électrodéposition .....	<b>59</b>
<b>Figure 38.</b> Représentation schématique d'électrodéposition pulsée .....	<b>61</b>
<b>Figure 39.</b> Diffractogramme des rayons X à une incidence rasante (a) et spectre Raman (b) d'un film mince de MnO <sub>2</sub> polymorphe .....	<b>63</b>
<b>Figure 40.</b> Courbes CV à 20 mV s <sup>-1</sup> dans [5M] LiNO <sub>3</sub> de trois électrodes MnO <sub>2</sub> 3D en fonction de la profondeur des microtubes. Chaque électrode est recouverte de 200 nm de MnO <sub>2</sub> .....	<b>65</b>
<b>Figure 41.</b> Images MEB d'une coupe transversale d'une électrode MnO <sub>2</sub> 3D à base de microtubes de Pt/Si (a) et d'une vue de dessus de la couronne d'un tube Pt/Si après un dépôt MnO <sub>2</sub> de 170 nm (b), 450 nm (c) et 680 nm (d) .....	<b>66</b>
<b>Figure 42.</b> Courbes CV d'une électrode MnO <sub>2</sub> 3D à base de microtubes en fonction de l'épaisseur des films (a). Tracés de la capacité spécifique associés à chaque film MnO <sub>2</sub> en fonction de la vitesse de balayage (b). L'évolution de la capacité de surface externe (C <sub>0</sub> ) et de surface totale(C <sub>T</sub> ) à 50 mV s <sup>-1</sup> en fonction de l'épaisseur des films MnO <sub>2</sub> (c). Pour chaque épaisseur, le rapport C <sub>0</sub> /C <sub>T</sub> est rapporté dans le côté droit de la courbe (c).....	<b>68</b>
<b>Figure 43.</b> Images MEB des étapes de fabrication d'une électrode MnO <sub>2</sub> 3D à base de nanofils SiO <sub>2</sub> . Synthèse de SiO <sub>2</sub> -NWs par RTA (a), dépôt de 50 nm du collecteur de courant de platine par ALD (b) et dépôt électrolytique pulsé d'un film MnO <sub>2</sub> (c).....	<b>69</b>
<b>Figure 44.</b> Tracé de la capacité spécifique de chaque épaisseur de film MnO <sub>2</sub> sur une électrode 3D à base de Pt/SiO <sub>2</sub> NWs en fonction de la vitesse de balayage (a). L'évolution de la capacité en fonction des épaisseurs des films afin de déduire le gain surfacique 3D de SiO <sub>2</sub> -NWs par rapport à une électrode 2D (c) .....	<b>69</b>
<b>Figure 45.</b> Images MEB d'une vue de dessus (a) et d'une coupe transversale (b) du modèle 3D de microtubes de Si utilisé pour l'étude des paramètres de pulses.....	<b>70</b>
<b>Figure 46.</b> La morphologie obtenue pour les paramètres t <sub>ON</sub> et t <sub>OFF</sub> étudiés. Chaque ligne représente une série d'expériences conduite à t <sub>OFF</sub> fixe (série 1), à t <sub>ON</sub> fixe (série 2) et à t <sub>ON</sub> = t <sub>OFF</sub> (série 3) .....	<b>72</b>
<b>Figure 47.</b> Tracé de la capacité en fonction d'épaisseur des films MnO <sub>2</sub> .....	<b>73</b>
<b>Figure 48.</b> CV des électrodes MnO <sub>2</sub> 3D de chaque expérience à 2 mV s <sup>-1</sup> dans 5 M LiNO <sub>3</sub> (a). Tracé de la capacité spécifique des électrodes 3D en fonction de la vitesse de scan pour chaque série d'expériences à t <sub>OFF</sub> fixe (b), à t <sub>ON</sub> fixe (b) et à t <sub>ON</sub> = t <sub>OFF</sub> (d). .....	<b>74</b>
<b>Figure 49.</b> Représentation de la réponse modulée en fonction de X <sub>ton</sub> et X <sub>toff</sub> .....	<b>76</b>
<b>Figure 50.</b> CV d'une électrode MnO <sub>2</sub> 3D à base de nanofils SiO <sub>2</sub> avant l'analyse XPS .....	<b>77</b>
<b>Figure 51.</b> Spectre général XPS d'une électrode MnO <sub>2</sub> 3D après-dépôt, une électrode oxydée et une électrode réduite (a). Les spectres de niveaux de cœur Mn3s (b), O1s (c) et Mn2p (d) pour chaque électrode.....	<b>79</b>
<b>Figure 52.</b> Courbes CV en fonction de l'épaisseur des films MnO <sub>2</sub> des électrodes 3D fabriquées dans les conditions optimales de dépôt électrolytique (a). Capacité spécifique associé à chaque film MnO <sub>2</sub> en fonction de la vitesse de balayage (b). Evolution de la capacité de surface accessible (C <sub>0</sub> ) et de surface totale(C <sub>T</sub> ) à 100 mV s <sup>-1</sup> en fonction de l'épaisseur des films MnO <sub>2</sub> (c). Pour chaque épaisseur, le rapport C <sub>0</sub> /C <sub>T</sub> est également rapporté (c).....	<b>81</b>

<b>Figure 53.</b> Clichés MEB de quatre électrodes 3D à base de microtubes recouvertes des films MnO <sub>2</sub> déposés dans les conditions optimales à différentes épaisseurs de 180 nm (a), 410 nm (b), 650 nm (c) et 1240 nm (d). Coupe transversale d'une électrode après dépôt MnO <sub>2</sub> de 650 nm (e).....	<b>82</b>
<b>Figure 54.</b> Images MEB d'une vue de dessus (a) et d'une coupe transversale d'une électrode MnO <sub>2</sub> hiérarchique (b) et (c).....	<b>84</b>
<b>Figure 55.</b> CV d'une électrode MnO <sub>2</sub> hiérarchique dans 5 M LiNO <sub>3</sub> en fonction des vitesses de balayages. La capacité spécifique en fonction de v (mV s <sup>-1</sup> ).....	<b>85</b>
<b>Figure 56.</b> Représentation schématique d'un MSC 3D en configuration face à face et en configuration interdigitée .....	<b>88</b>
<b>Figure 57.</b> Illustration des différentes étapes de fabrication d'une électrode 3D de MnO <sub>2</sub> à base de microtubes de silicium .....	<b>89</b>
<b>Figure 58.</b> Représentation 3D de la cellule de mesure face à face (a) et une démonstration transversale de ses différents composants (b) .....	<b>91</b>
<b>Figure 59.</b> Design d'un MSC 3D en configuration face à face et zoom sur un microtube seul recouvert de MnO <sub>2</sub> /Pt (a). Images MEB d'une coupe transversale (b) et vue inclinée (c) d'une électrode 3D. Un zoom de haut en bas d'un microtube MnO <sub>2</sub> /Pt/Si démontrant la conformité de film MnO <sub>2</sub> .....	<b>92</b>
<b>Figure 60.</b> CV à 20 mV s <sup>-1</sup> vs Ag/AgCl de chaque électrode de MnO <sub>2</sub> constituant un MSC 3D en face à face(a). CV en fonction de vitesse de balayage vs le potentiel de cellule dans 5M LiNO <sub>3</sub> (b). Evolution de la capacité de dispositif en fonction de vitesse de balayage entre 2 à 100 mV s <sup>-1</sup> (c).....	<b>93</b>
<b>Figure 61.</b> Cyclage galvanostatique du dispositif entre 0 V et 1 V (partie en haut) et variation du potentiel de chaque électrode vs Ag/AgCl (partie en bas) (a). Courbes de charge/décharge en fonction de la densité de courant (b). Tracé de la densité d'énergie vs la densité de courant (c). Durée de vie du dispositif après 10000 cycles à 20 mV s <sup>-1</sup> (d) .....	<b>94</b>
<b>Figure 62.</b> Représentation schématiques des étapes de fabrication d'un MSC 3D interdigité. Zone 3D constituée des doigts à base de microtubes de silicium recouverts de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pt (a). Etape de photolithographie pour protéger les doigts recouverts de platine (b). Gravure du serpentín de platine pour séparer les microélectrodes 3D (c). Electrodeposition du film de MnO <sub>2</sub> sur les microélectrodes 3D interdigitées (d) .....	<b>95</b>
<b>Figure 63.</b> Etapes de fabrication d'un MSC 3D de MnO <sub>2</sub> en architecture interdigitée. Electrode 3D interdigitée à base de microtubes de Si recouverts de 50 nm d'alumine et de 50 nm de platine (a) et zoom sur un doigt interdigité. Design 3D de ce dispositif (b). Images MEB d'une vue de-dessus (c) et d'une coupe transversale (d) du dispositif complet après dépôt de MnO <sub>2</sub> .....	<b>97</b>
<b>Figure 64.</b> Courbes de charge/décharge en fonction de la densité de courant d'un MSC 3D interdigité de MnO <sub>2</sub> .....	<b>98</b>
<b>Figure 65.</b> Spectroscopie d'impédance du MSC 3D interdigité de MnO <sub>2</sub> dans 5M LiNO <sub>3</sub> (a). Evolution de la capacité par rapport à la capacité initiale C <sub>0</sub> pendant 10000 cycles à 3.12 mA cm <sup>-2</sup> (b) .....	<b>99</b>
<b>Figure 66.</b> Diagramme de Ragone des MSCs 3D en deux différentes configurations (en bleu) en comparaison avec l'état de l'art des MSCs [30], [33], [122], [125], [126], [134]. .....	<b>101</b>
<b>Figure 67.</b> CV à 20 mV s <sup>-1</sup> vs Ag/AgCl de chaque électrode hiérarchique de MnO <sub>2</sub> (a). CV du MSC hiérarchique en configuration face à face en fonction de vitesse de balayage en milieu aqueux LiNO <sub>3</sub> 5 M (b) .....	<b>104</b>

<b>Figure 68.</b> Cyclage galvanostatique du dispositif entre 0 V et 1 V (partie en haut) et vs Ag/AgCl pour chaque électrode (partie en bas) (a). Courbes de charge/décharge en fonction de la densité de courant (b). Evolution de la capacité du dispositif après 10000 cycles à 20 mV s <sup>-1</sup> (c). Diagramme de Ragone du MSC hiérarchique de MnO <sub>2</sub> (d).....	<b>105</b>
<b>Figure 69.</b> Voltammétrie cyclique du MSC hiérarchique de MnO <sub>2</sub> avec un électrolyte solide type ionogel en configuration empilée (a) et la spectroscopie d'impédance de ce dispositif (b).....	<b>108</b>
<b>Figure 70.</b> Représentation schématique du procédé de fabrication d'un MSC hiérarchique interdigité .....	<b>110</b>



## Références

---

1. M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* 451 (2008) 652-7.
2. G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797-828.
3. P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845-54.
4. H. E. Becker, U.S. Patent, 1957, 2 800 616 (to General Electric).
5. D. I. Boos, U.S. Patent, 1970, 3 536 963 (to Standard Oil, SOHIO).
6. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138, 1539.
7. T. Brousse, D. Bélanger, J. W. Long, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (5) (2015).
8. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (Springer, New York, 1999).
9. P. A. Nelson, J. R. Owen, *Electrochem. Soc.* 2003, 150, A1313.
10. C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov, *Electrochem. Soc.* 1998, 145, 4097.
11. T. Brousse, D. Belanger, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003, 6, A244.
12. N. A. Kyeremateng, T. Brousse, D. Pech. *Nature nanotechnology*. Vol 12. 2016.
13. J. H. Lim, D. J. Choi, H.-K. Kim, W.I. Cho, Y. S. Yoon, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A275.
14. H. K. Kim, T. -Y. Seong, J. -H. Lim, W. Ii, Y. Soo, *J. Power Sources* 102 (2001) 167-171.
15. H. Hu, Z. Pei, C. Ye. *Energy Storage Materials* 1 (2015) 82–102.
16. J. H. Sung, S. J. Kim, K. H. Lee, *J. Power Sources* 124 (2003) 343–350.
17. J. H. Sung, S. J. Kim, S. H. Jeong, E. H. Kim, K. H. Lee, *J. Power Sources* 162 (2006) 1467–1470.
18. J. Lin, C. Zhang, Z. Yan, Y. Zhu, Z. Peng, R.H. Hauge, D. Natelson, J.M. Tour, *Nano Lett.* 13 (2013) 72–78.
19. D. Pech, M. Brunet, P. L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrete, V. Conédéra, H. Durou, *J. Power Sources* 195 (2010) 1266-1269.
20. J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Science* 328 (2010) 480–483.
21. M. Q. Xue, Z. Xie, L. S. Zhang, X. L. Ma, X. L. Wu, Y. G. Guo, W. G. Song, Z. B. Li, T. B. Cao, *Nanoscale* 3 (2011) 2703–2708.

22. T. M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech, *J. Mater. Chem. A* 2, 7170–7174 (2014).
23. Y. Qiu, Y. Zhao, X. Yang, W. Li, Z. Wei, J. Xiao, S. F. Leung, Q. Lin, H. Wu, Y. Zhang, Z. Fan and S. Yang, *Nanoscale*, 2014, 6, 3626–3631.
24. C. Zhao, C. Wang, R. Gorkin Iii, S. Beirne, K. Shu and G. G. Wallace, *Electrochem. Commun.*, 2014, 41, 20–23.
25. E. Eustache, C. Douard, R. Retoux, C. Lethien, and T. Brousse. MnO<sub>2</sub> thin films on 3D scaffold: microsupercapacitor electrodes competing with ‘bulk’ carbon electrodes. *Adv. Energy Mater*, 5, 3–7 (2015).
26. E. Eustache, C. Douard, A. Demortière, V. D. Andrade, M. Brachet, J. L. Bideau, T. Brousse and C. Lethien. *Adv. Mater. Technol.* 2017, 170012.
27. F. Laermar and A. Schilp of Robert Bosch GmbH, “Method of Anisotropically Etching Silicon”, US-Patent No.5501893.
28. Y. Q. Jiang, Q. Zhou and L. Lin, *IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, 2009, pp. 587–590.
29. L. Pilon, H. Wang, A. Entremont, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, 162, A5158-A5178.
30. M. F. El-Kady, M. Ihns, M. Li, J. Y. Hwang, M. F. Mousavi, L. Chaney, A. T. Lech and R. B. Kaner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2015, 112, 4233–4238.
31. A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay and D. Pech, *Adv. Mater.*, 2015, 27, 6625–6629.
32. J. P. Alper, S. Wang, F. Rossi, G. Salviati, N. Yiu, C. Carraro and R. Maboudian, *Nano Lett.*, 2014, 14, 1843–1847.
33. Z. Su, C. Yang, B. Xie, Z. Lin, Z. Zhang, J. Liu, B. Li, F. Kang and C. P. Wong, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2652–2659.
34. A. Ponrouch, S. Garbarino, E. Bertin and D. Guay, *J. Power Sources*, 2013, 221, 228–231.
35. X. Lang, L. Zhang, T. Fujita, Y. Ding and M. Chen, *J. Power Sources*, 2012, 197, 325–329.
36. D. Aradilla, D. Gaboriau, G. Bidan, P. Gentile, M. Boniface, D. Dubal, P. Gomez-Romero, J. Wimberg, T. J. S. Schubert and S. Sadki, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 13978–13985.
37. T. M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay and D. Pech, *Nano Energy*, 2014, 10, 288–294.

38. C. Lethien, J. L. Bideau, T. Brousse, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 96-115.
39. A. Goyal, V. HOOD, S. Tadigadapa, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 657–663.
40. R. Kötz, M. Carlen, *Principles and Applications of Electrochemical Capacitors*, *Electrochimica Acta*, 45 (15-16): 2483-98 (2000).
41. Z. L. Wang, *Self-powered nanosensors and nanosystems*, *Adv Mater*, 2012, 24, 280–285.
42. X. Wang, Y. Yin, X. Li, Z. You, *J. Power Sources* 252, 64–72 (2014).
43. X. Tian, M. Shi, X. Xu, M. Yan, L. Xu, A. M. Khan, C. Han, L. He, L. Mai, *Adv. Mater.* 27, 7476–7482 (2015).
44. R. S. Wagner, W. C. Ellis, "*Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth* ", *Applied Physics Letters* 4 (1964) pp 89.
45. A. Shalav, T. Kim, R. G. Elliman, *IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS*, VOL. 17, NO. 4, 2011.
46. J. L. Elechiguerra, J. A. Manriquez, M. J. Yacaman, *Appl. Phys. A* 79, 461 (2004).
47. I. Aharonovich, S. Tamir, Y. Lifshitz, *Nanotechnology* 19, 065608 (2008).
48. D. K. Sood, P. K. Sekhar, S. Bhansali, *Appl. Phys. Lett.* 88, 143110 (2006).
49. B. Predel, O. Madelung, *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys*, Springer, Berlin, 1991.
50. B. E. Deal, A. S. Grove, "General relationship for thermal oxidation of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 3770–3778, 1965.
51. C. J. Frosch, L. Derick, "Surface protection and selective masking during diffusion in silicon", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, pp. 547–552, 1957.
52. J. R. Engstrom, D. J. Bonser, M. M. Nelson, and T. Engel, "The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111)," *Surf. Sci.*, vol. 256, pp. 317–343, Oct. 1991.
53. T. Engel, "The interaction of molecular and atomic oxygen with Si(100) and Si(111)," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 18, pp. 91–144, 1993

54. J. J. Lander, J. Morrison, "Low voltage electron diffraction study of oxidation and reduction of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 2089–2092, 1962.
55. C. Gelain, A. Cassuto, P. Legoff, "Kinetics and mechanism of low pressure, high-temperature oxidation of silicon," *Oxid. Met.*, vol. 3, pp. 139–151, 1971.
56. K. W. Kolasinski, "Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth," *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 182–191, 2006.
57. R. J. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*; Academic Press London, (1975).
58. K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology* (2001).
59. A. D. Li, W. C. Liu, in *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*, 2010.
60. M. O'Donoghue, "Quartz", *Marine Engineering Series* (1987).
61. L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 3350.
62. L. Vayssieres: Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Adv. Mater.* 15, 464 (2003).
63. L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang: General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds. *Nano Lett.* 5, 1231 (2005).
64. J. B. Baxter, E. S. Aydil, Epitaxial Growth of ZnO Nanowires on a- and c-Plane Sapphire. *J. Cryst. Growth* 2005, 274, 407-411.
65. L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Lett.* 2005, 5, 1231-1236.
66. M. Ladanov, K. Kumar Elineni, M. Ram, N. D. Gallant, A. Kumar, G. Matthews. A resistless process for the production of patterned, vertically aligned ZnO nanowires, *MRS Proceedings*, 1302 (2011).
67. M. Ladanov, P. A. Amaris, P. Villalba, Y. Emirov, G. Matthews, S. Thomas, M. K. Ram, A. Kumar, J. Wang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 1578–1588.

68. A. R. Bielinski, E. Kazyak, C. M. Schlepütz, H. J. Jung, K. N. Wood, N. P. Dasgupta, Hierarchical ZnO Nanowire Growth with Tunable Orientations on Versatile Substrates Using Atomic Layer Deposition Seeding, *Chem. Mater.*, 2015.
69. H. C. M. Knoops, S. E. Potts, A. A. Bol, W. M. M. Kessels, Ch. 27 - Atomic Layer Deposition (pp. 1101–1134) in *Handbook of Crystal Growth*, edited by T. Kuech (Elsevier, 2015).
70. A. Yamada, B. Sang, M. Konagai, *Applied Surface Science* 112 1997 216–222.
71. Y. Oyama, P. Plotka, J. Nishizawa, *Appl. Surf. Sci.* 82–83, 1994, 1.
72. A. R. Bielinski, E. Kazyak, C. M. Schlepütz, H. J. Jung, K. N. Wood, N. P. Dasgupta, Hierarchical ZnO Nanowire Growth with Tunable Orientations on Versatile Substrates Using Atomic Layer Deposition Seeding. *Chemistry of Materials*. 13, 4799-4807 (2015).
73. S. Yodyingyong, Q. Zhang, K. Park K, ZnO nanoparticles and nanowire array hybrid photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett* 96: 073115, (2010).
74. H. Zhitao, L. Sisi, C. Jinkui, C. Yong, Controlled growth of well-aligned ZnO nanowire arrays using the improved hydrothermal method, *J. Semicond.* 2013, 34 (6).
75. S. Kanzaki, M. Shimada, K. Komeya, A. Tsuge, *Key Eng. Mater.* 161–163, 437 (1999).
76. P. Fratzl, M. J. Harrington, *Introduction to Biological Materials Science* (Wiley, New York, 2015).
77. A. R. Studart, R. M. Erb, R. Libanori, in *Hybrid and Hierarchical Composite Materials*, Kim, C.-S., Randow, C., Sano, T., Eds. (Springer, New York, 2015), p. 287.
78. S. H. Ko, D. Lee, H. W. Kang, K. H. Nam, J. Y. Yeo, S. J. Hong, C. P. Grigoropoulos, H. J. Sung, Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell, *Nano Lett.* 11 (2011) 666–671.
79. I. Herman, J. Yeo, S. Hong, D. Lee, K. H. Nam, J. Choi, W. Hong, C. P. Grigoropoulos, S. H. Ko, Hierarchical weeping willow nano-tree growth and effect of branching on dye sensitized solar cell efficiency, *Nanotechnology* 23 (2012) 194005.
80. Z. Li, X. Li, L. Xiang, X. Xie, X. Li, D. R. Xiao, J. Shen, W. Lu, L. Lu, S. Liu, Three-dimensional hierarchical nickel–cobalt–sulfide nanostructures for high performance electrochemical energy storage electrodes, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 8335-18341.

81. B. Liu, D. Kong, Z. X. Huang, R. Mo, Y. Wang, Z. Han, C. Cheng, H. H. Yang, Three-dimensional hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanosheet core/shell arrays for flexible asymmetric supercapacitors, *Nanoscale*, 2016, 8, 10686-10694.
82. M. Ladanov, P. Algarin-Amaris, G. Matthews, M. Ram, S. Thomas, A. Kumar, J. Wang, *Nanotechnology* 24, (2013), 375301 (9pp).
83. H. Karaagac, V. J. Logeeswaran, M. Saif Islam, 3D silicon micro-pillars/-walls decorated with aluminum-ZnO/ZnO nanowires for opto-electronic device applications, *Proceedings Volume 8467, Nanoepitaxy: Materials and Devices IV; 84670Y* (2012).
84. M. Tsuda, H. Arai, Y. Nemoto, Y. J. Sakurai, *Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A659.
85. O. Ghodbane, J. L. Pascal, F. Favier, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, 15, 1130-1139.
86. M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide. *Chemistry of Materials*. 2002; 14(9): 3946-3952
87. K.A.M. Ahmed, H. Peng, K. Wu, K. Huang, Hydrothermal preparation of nanostructured manganese oxides (MnO<sub>x</sub>) and their electrochemical and photocatalytic properties. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172(1):531-539
88. A. A. Aref, Y. W Tang, Chemical bath deposition synthesis and electrochemical properties of MnO<sub>2</sub> thin film: Effect of deposition time and bath temperature. *Materials Science Poland*. 2014;32(4):555-564
89. S. C. Pang SC, M. A. Anderson, T. W. Chapman, Novel electrode materials for thin film ultracapacitors: Comparison of electrochemical properties of sol gel derived and electrodeposited manganese dioxide. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000;147(2):444-450
90. M. Nakayama, T. Kanaya, R. Inoue, Anodic deposition of layered manganese oxide into a colloidal crystal template for electrochemical supercapacitor. *Electrochemistry Communications*. 2007; 9(5):1154-1158
91. T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, D. Bélanger, *Appl. Phys. A* 82 (2006) 599.

92. B. Babakhani, D. G Ivey, Anodic deposition of manganese oxide electrodes with rod-like structures for application as electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*. 2010;195(7):2110-2117
93. A. Cross, A. Morel, A. Cormie, T. Hollenkamp, S. W. Donne, Enhanced manganese dioxide supercapacitor electrodes produced by electrodeposition. *Journal of Power Sources*. 2011;196(18):7847-7853
94. E. Preisler, K. V. Kordesch, A. Kozawa (Eds.), *Proceedings of the Second Symposium on Battery Materials*, Vol. 2, IBA Inc., Cleveland, 1985, p. 247.
95. C. J. Clarke, G. J. Browning, S. W. Donne, An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide. *Electrochimica Acta*. 2006;51(26):5773-5784
96. D. P. Dubal, D. S. Dhawale, T. P. Gujar, C. D. Lokhande, Effect of different modes of electrodeposition on supercapacitive properties of MnO<sub>2</sub> thin films, *Applied Surface Science* 257 (2011) 3378–3382
97. Suhasini, Effect of deposition method and the surfactant on high capacitance of electrochemically deposited MnO<sub>2</sub> on stainless steel substrate, *J. Electroanal. Chem.* 690 (2013) 13-18.
98. G. A. M. Ali, M. M. Yusoff, Y. H. Ng, H. N. Lim, K. F. Chong, Potentiostatic and galvanostatic electrodeposition of manganese oxide for supercapacitor application: A comparison study, *Current Applied Physics* 15 (2015) 1143-1147
99. M. Ghaemi, L. Binder, Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide, *Journal of Power Sources* 111 (2002) 248–254
100. M. S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3313.
101. D. J. Kim, Y.M. Roh, M.H. Seo, J.S. Kim, *Surf. Coat. Technol.* 192 (2005) 88.
102. J. C. I. Puipe and F. Leaman: *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, 1986.
103. H. Adelkhani, M. Ghaemi, S. M. Jafari, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 1091–1104
104. F. Xiao, Y. Xu, Pulse Electrodeposition of Manganese Oxide for High-Rate Capability Supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 7440 – 7450.

105. M. M. Thackeray, M. H., Rossouw, R. J. Gummow, D. C. Likes, K. Pearce, RAMSDELLITE-MNO<sub>2</sub> FOR LITHIUM BATTERIES: THE RAMSDELLITE TO SPINEL TRANSFORMATION, *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 9. pp. 1267-1274. 1993
106. C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics* 159 (2003) 345–356
107. H. Y. Lee, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 1999, 144, 220.
108. M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge Storage Mechanism of MnO<sub>2</sub> Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3184-3190.
109. M. Dupont, A. F. Hollenkamp, S. W. Donne, Electrochemically active surface area effects on the performance of manganese dioxide for electrochemical capacitor applications. *Electrochimica Acta*. 2013;104:140-147
110. T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger. Crystalline MnO<sub>2</sub> as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006;153(12):A2171-A2180
111. H. Y. Lee, V. Manivannan, and J. B. Goodenough, *C.R. Acad. Sci., Ser. IIC: Chim*, 565 1999
112. J. Goupy la méthode des plans d'expériences: optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats, Dunod ed., Paris, 1988.
113. C. C. Hu, C. C. Wang, *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150 A1079.
114. G. W. Nichols, *Trans electrochem Soc* 62, 393 (1932).
115. K. S. Rangappa, S. Chandraju, N. M. Madegowda, *Int. J. Cem. Kinet.* 30 (1998) 7.
116. K. R. Prasad, N. Miura, Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors, *J. Power Sources* 135 (1e2) (2004) 354-360.
117. X. Hu, X. Lin, Z. Ling, Y. Li, X. Fu, Fabrication and characteristics of galvanostatic electrodeposited MnO<sub>2</sub> on porous nickel from etched aluminium, *Electrochim. Acta* 138 (2014) 132-138.

118. D. Das, P. K. Sen, K. Das, Mechanism of potentiostatic deposition of MnO<sub>2</sub> and electrochemical characteristics of the deposit in relation to carbohydrate oxidation, *Electrochim. Acta* 54 (2) (2008) 289-295.
119. D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nature Mater* 5, 987–994 (2006).
120. Y. Zhong et al, Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion, *Adv. Sci.* 3, 1500286 (2016).
121. M. S. Balogun et al, Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices, *J. Mater. Chem. A* 3, 1364-1387 (2015).
122. K. Robert, C. Douard, A. Demortière, F. Blanchard, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien, On Chip Interdigitated Micro-Supercapacitors Based on Sputtered Bifunctional Vanadium Nitride Thin Films with Finely Tuned Inter- and Intracolumnar Porosities, *Adv. Mater. Technol.* 1800036 (2018).
123. M. Chigane, M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 2246.
124. M. Chigane, M. Ishikawa, M. Izaki, *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148, D96.
125. D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P. –L. Taberna, P. Simon, *Nat. Nanotechnol.* 5, 651–654 (2010).
126. P. Huang, C. Lethien, S. Pinaud, K. Brousse, R. Laloo, V. Turq, M. Respaud, A. Demortière, B. Daffos, P. L. Taberna, B. Chaudret, Y. Gogotsi, P. Simon. *Science* 351, 691–695 (2016).
127. H. Ning, J.H. Pikul, R. Zhang, X. Li, S. Xu, J. Wang, J.A Rogers, W. P. King, P. V. Braun, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*; 112; 21 DOI: 10.1073/pnas.1423889112.
128. P. Hapiot, C. Lagrost, *Chemical Review*, 2008, 108, 2238.
129. “Ionic Liquids Today”, IOLITEC GmbH, Heilbronn, Germany, Issue 02-11 (Monday, September 19th, (2011).

130. J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 2136–2173.
131. M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.*, 2009, 8, 621–629.
132. Y. Lu, K. Korf, Y. Kambe, Z. Tu, L. A. Archer, *Angew. Chem.*, 2014, 53, 488–492.
133. J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 907–925.
134. A. Ferris, D. Bourrier, D. Pech, D. Guay, S. Garbarino. Three-Dimensional Interdigitated Microsupercapacitors with Record Areal Cell Capacitance. *Small*, Wiley-VCH Verlag, 2019, 15 (27), pp.1901224.







**Titre :** Micro-supercondensateurs 3D tout solide à électrodes hiérarchiques fabriqués à l'échelle du wafer.

**Mots clés :** Microstructures de Si, Nanofils de SiO<sub>2</sub>, Nanofils de ZnO, Electrodes 3D, Electrodes Hiérarchiques.

**Résumé :** Notre étude porte sur la fabrication des micro-supercondensateurs à base d'électrodes hiérarchiques à large surface spécifique. Ces électrodes hiérarchiques combinent des approches top down et bottom up afin de développer des surfaces spécifiques importantes en cumulant les gains des microstructures 3D (top down - gravure) et des nanofils (bottom up - croissance). Des microstructures 3D usinées dans un substrat de silicium (microtubes / micropiliers / micromurs) constituent le socle de base de ces électrodes hiérarchiques. Deux volets ont été donc explorés pour décorer ces microstructures 3D par des nanofils. La première voie est basée sur la synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO à partir d'une couche de germination nanométrique déposée par ALD sur ces microstructures 3D.

La seconde voie explorée s'articule autour d'un procédé de recuit rapide (< 10 min) à haute température (1000 °C) d'un empilement SiO<sub>2</sub>/Pt. Ce recuit rapide permettait la formation des nanofils de silice (SiO<sub>2</sub>). Les matériaux pseudocapacitifs ont été ensuite déposés par voie électrolytique sur ces électrodes hiérarchiques. Le procédé d'élaboration de ces électrodes était couplé à celui de fabrication des MSCs complets afin d'obtenir des densités d'énergie surfaciques encore jamais atteintes à ce jour (>100 μWh/cm<sup>2</sup>) en maintenant les performances en densité de puissance raisonnables (> 10 mW/cm<sup>2</sup>) par l'utilisation des couches minces (~200 nm). Cette thèse a été réalisée dans 3 laboratoires du RS2E : l'IMN, l'ICGM et l'IEMN.

**Title:** Towards solid state micro-supercapacitors based on 3D hiererachical electrodes

**Keywords :** Silicon microstructures, SiO<sub>2</sub> nanowires, ZnO nanowires, 3D electrodes, hierarchical electrode.

**Abstract :** Our study focuses on the fabrication of micro-supercapacitors based on hierarchical electrodes with a large surface area. These electrodes combine top down and bottom up approaches in order to develop important specific area by combining the surface gain of the 3D microstructures (top down / etching) and the nanowires (bottom up / growth). 3D microstructures etched within silicon substrate (microtubes / micropiliers / micromurs) forme the base of these hierarchical electrodes. Two aspects was explored to decorate 3D microstructures with nanowires. The first route is based on the hydrothermal synthesis of ZnO nanowires from a nanometric seed layer deposited by ALD on these 3D microstructures.

The second explored route is based on a fast annealing process (<10 min) at high temperature (1000 ° C) of a SiO<sub>2</sub> / Pt stack. This rapid annealing allowed therefore the formation of silica nanowires. The pseudocapacitive materials was then deposited electrolytically on these hierarchical electrodes. The method of elaboration of these electrodes was coupled with that of manufacturing complete MSCs in order to obtain high surface energy densities never before reached (> 100 μWh / cm<sup>2</sup>) while maintaining reasonable power density performances. (> 10 mW / cm<sup>2</sup>) by the use of thin films (~ 200 nm). This thesis was conducted between 3 laboratories of the RS2E: IMN, ICGM and IEMN.