

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Ecole doctorale n° 104

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Optimisation de couches minces de nitrures de métaux de transition pour application micro- supercondensateurs

Thèse préparée et soutenue publiquement

par **Aiman JRONDI** le 15 décembre 2023

Afin d'obtenir le grade de Docteur en Chimie des matériaux

Unités de recherche : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) &
Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN)

JURY

Présidente du jury : Mme Camélia Matei GHIMBEU, DR CNRS Université Haute-Alsace, IS2M

Rapporteurs : Mme Liliane GUERLOU-DEMOURGUES, PR ENSMAC Bordeaux INP, ICMCB
Mr Antoine BARNABE, PR Université de Toulouse, CIRIMAT

Directeurs de thèse : Mr Christophe LETHIEN, PR Université de Lille, IEMN
Mr Pascal ROUSSEL, DR CNRS Université de Lille, UCCS

Gratitude et dévouement

Au nom d'ALLAH, le Clément, le Miséricordieux. En premier lieu, Al-ḥamdu li-l-lāh - Merci, Seigneur, pour tes bénédictions. Comme le prophète (que la paix et les bénédictions de Dieu soient sur lui) a dit : "Les actions ne valent que par leurs intentions", je souhaite que cette thèse soit le reflet d'une intention pure et sincère.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes directeurs de thèse, Pascal Roussel, directeur de recherche au CNRS, et Christophe Lethien, professeur à l'Université de Lille et récent lauréat du Grand Prix de l'Électronique du Général Ferrié. Cette distinction souligne son expertise novatrice en micro stockage de l'énergie électrique. Au sein de cette même institution, l'Université de Lille, je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour le financement de ma thèse, qui a été un pilier déterminant me permettant de poursuivre mes recherches dans des conditions favorables. Je vous remercie tous les deux de m'avoir choisi pour me guider à travers cette importante étape de ma vie académique. Pascal, ta disponibilité continue pour des discussions enrichissantes a été essentielle pour ma progression. Ton désir profond de partager ton savoir et expertise ont été des piliers incontournables pour moi. Christophe, bien que tes engagements multiples aient pu limiter notre interaction, ton soutien et tes conseils ont été précieux chaque fois que nous nous réunissons pour discuter de l'avancement de mes manipulations. Vos encouragements, votre patience, et votre expertise m'ont aidé à surmonter les défis et à évoluer en tant que chercheur. Je suis convaincu qu'une grande partie du mérite de ce travail vous revient. Sans votre direction, vos conseils, et votre confiance, je n'aurais pas pu accomplir ce que j'ai réalisé. Sans oublier d'exprimer ma reconnaissance aussi envers Dr. Victor Duffort (Chargé de Recherche CNRS) et le professeur de l'Université de Nantes Thierry Brousse, qui ont généreusement accepté de faire partie du comité de suivi de ma thèse. Je tiens à souligner l'apport précieux de leur expertise et de leurs conseils dans cette thèse. Je tiens également à reconnaître avec une grande estime ma professeure de Master, Mérièm Anouti de l'Université de Tours. Sa confiance en moi et sa décision de m'offrir un contrat d'alternance lors de ma deuxième année de master ont été un tournant décisif dans mon parcours. Elle a orienté mes pas vers ce passionnant domaine du stockage de l'énergie électrique, et pour cela, je lui suis infiniment reconnaissant.

Je tiens également à remercier chaleureusement mes collègues : Bukola Jolayemi, non seulement comme collègue, mais aussi comme un ami proche avec qui j'ai partagé tant de souvenirs durant ces trois ans ; Cédric Tessaydou, pour son aide précieuse et sa disponibilité immédiate à chaque fois que j'en avais besoin ; Khac Huy Dinh, avec qui l'entraide a été un pilier essentiel ; Kevin Robert, pour son assistance omniprésente tout au long de ma thèse ; Gaëtan Buvat, notre expert électrochimie toujours prêt à aider ; Maxine Hallot ; Clément Levie; Florent Marlec et Hicham Nimoh de UCCS. Mes remerciements s'adressent également à l'Institut de Chevreul, en particulier à Florent Blanchard, Frédéric Capet et Lydia Karmazin pour leur expertise spécialisée dans l'analyse DRX des couches minces. Leur savoir-faire et leur coup de main précieux lors de l'analyse de nos échantillons ont été essentiels à la progression de mes travaux. Je tiens à remercier Antonella Iacodela du synchrotron SOLEIL, Dominique Deresmes pour ses précieux conseils sur l'analyse AFM de mes échantillons, ainsi que Pardis Simon pour son aide avec l'XPS. Je tiens à exprimer ma gratitude envers le staff et les ingénieurs qui ont assuré le bon fonctionnement des équipements à la salle blanche de l'IEMN : Guillaume Cochez, Isabelle Roch-Jeune, Christophe Boyaval, Jeremie Chaillou et Marc Dewitte.

Avant tout, ma plus profonde gratitude va à ma famille. À ma mère, mon père et ma grand-mère qui m'ont éduqué avec autant d'attention et de dévouement malgré les ressources limitées. Ma mère, avec son amour inépuisable, a sculpté mes premières années d'apprentissage jusqu'au collège. Mon père, dès le lycée, est devenu mon roc, soutenant chaque étape de mon périple académique.

Ensemble, ils ont été ma force, m'incitant à surmonter les obstacles et à réaliser mes aspirations. Leur soutien a été la fondation sur laquelle j'ai construit mes réussites. Je tiens à exprimer ma gratitude envers Omar Bennis, ami de mon père, pour avoir généreusement financé ma première année de classe préparatoire en 2009/2010. Sa générosité, dans une époque où elle se fait rare, a laissé une empreinte indélébile. Et à ma chère épouse, qui a toujours été à mes côtés, sacrifiant souvent notre temps précieux pour m'encourager dans ma quête. À mes frères et ma sœur qui, avec humour, doutaient de la fin de mes études : voilà, mission accomplie. J'espère que vous prendrez note ! Enfin, à ma fille, ma compagne précieuse, qui commence sa propre aventure éducative, je lui souhaite tout le savoir utile, le succès dans sa vie et la bénédiction dans l'au-delà.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Objectifs de la thèse	3
I. Innovations dans les systèmes de stockage d'énergie électrique : de la compréhension des supercondensateurs à l'utilisation de micro-électrodes pseudocapacitives	5
A. Comparaison des systèmes de stockage d'énergie (ESS)	5
B. Le stockage de l'énergie électrique réversible	6
1. Condensateurs diélectriques	7
2. Accumulateurs électrochimiques	9
3. Supercondensateurs ou condensateurs électrochimiques (SCs)	10
C. Comprendre les SCs : histoire, caractéristiques clés et propriétés électrochimiques	12
1. 60 ans d'histoire des SCs : du premier brevet aux dernières avancées technologiques	12
2. Paramètres clés pour évaluer les SCs et l'importance de la capacité surfacique et volumique	14
3. Types d'électrolytes et leurs propriétés	16
4. Mécanisme et types de supercondensateurs	19
5. Différentes configurations des SCs.....	23
6. Comprendre les potentiels électrochimiques des SCs aqueux (AqSCs)	24
7. Critères de sélection des éléments constitutifs des AqSCs	26
D. État de l'art des micro-dispositifs de stockage d'énergie : miniaturisation, applications, et utilisation de nitrures et d'oxydes/hydroxydes de métaux de transition en tant que micro-électrodes pseudocapacitives.	28
1. Importance et enjeux de la miniaturisation des dispositifs de stockage d'énergie	28
2. Exploration des nitrures de métaux de transition (TMNs) pour les MSCs : Fabrication, propriétés et performances	33
3. Emploi des oxydes/hydroxydes de métaux de transition (TMOs/TMHs) dans la réalisation de MSCs : Méthodes de fabrication, caractéristiques et efficacité.....	35
4. Électrodes à base de TMOs/TMHs/TMNs et de composites de carbone pour configurations asymétriques des MSCs.....	36
II. Méthodes et techniques pour l'analyse et la caractérisation des films minces	39
A. Techniques expérimentales pour l'analyse des films minces.....	39
1. Pulvérisation cathodique.....	39
2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
3. Microscopie à force atomique (AFM).....	47
4. Diffraction des rayons X (DRX)	47
5. Mesure de la densité des films par microbalance.....	51
6. Mesure de la conductivité par courant de Foucault.	51

7.	Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS).....	53
B.	Caractérisation électrochimique des couches minces	54
1.	Voltammétrie cyclique (CV).....	55
2.	Cyclage galvanostatique (GCPL)	57
3.	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique en Potentiel (PEIS)	58
III.	Nitrure de vanadium (VN): matériau pour électrode de micro-supercondensateur (MSC) électrochimique.....	61
A.	Etat de l'art	61
1.	Les nitrures de métaux de transition (TMNs) : propriétés, applications et perspectives	61
2.	Electrodes pseudocapacitives VN pour les SCs et MSCs : synthèse, propriétés et performances électrochimiques	62
B.	Optimisation des paramètres de dépôt et préparation des substrats.....	67
1.	Optimisation des paramètres de dépôt	67
2.	Préparation et protection des substrats	69
C.	Caractérisations morphologiques, structurales et physico-chimiques	70
1.	Caractérisations morphologiques	70
2.	Caractérisations structurales.....	72
3.	Caractérisations physico-chimiques	79
4.	Conclusion	80
D.	Caractérisation et performances électrochimiques.....	80
1.	Voltammétrie cyclique CV	81
2.	Influence du flux d'azote sur les performances électrochimiques de VN.....	82
3.	Détermination du coefficient 'b' caractérisant les mécanismes de stockage de charge	84
4.	Quantification de la contribution pseudocapacitive et de la capacité de la double couche électrique EDL en utilisant des liquides ioniques	86
5.	Évaluation du vieillissement des électrodes de VN pour une utilisation à long terme.....	88
6.	Influence de la pression de dépôt	93
7.	Influence de l'épaisseur.....	95
8.	Conclusion	99
E.	Mécanisme de stockage électrochimique de VN	100
1.	Caractérisation par XPS du nitrure de vanadium dans la configuration optimale (OC).....	100
2.	Analyse des compositions de surface des films minces VN à différents pourcentages d'azote. 103	
3.	Analyse de la relation entre chimie de surface et réactivité après stabilisation électrochimique.....	107
4.	Optimisation de la fenêtre de stabilité en potentiel (ESW)	110
5.	Conclusion	112

IV. Étude préliminaire de nitrure de molybdène MoN_y	113
A. MoN_y : une électrode potentielle pour les MSCs	113
B. Optimisation des paramètres de dépôt et préparation des substrats.....	114
1. Optimisation des paramètres de dépôt pour des films de MoN_y	114
2. Préparation et protection des substrats	115
C. Caractérisation morphologique, structurale et physico-chimique, en fonction du flux partiel d'azote, de la pression de travail et de l'épaisseur.	115
1. Caractérisation morphologique.....	115
2. Caractérisation structurale.....	119
3. Caractérisation physico-chimique	122
4. Conclusion	126
D. Caractérisation et performances électrochimiques.....	127
1. Identification de la fenêtre de stabilité en potentiel (ESW).....	127
2. Optimisation du taux d'azote et de la pression dans la chambre	129
3. Optimisation de l'épaisseur des films minces Mo_2N_y et comparaison avec VN.....	131
4. Conclusion	133
V. Mise en place préliminaire d'une méthode de cartographie à l'échelle d'un wafer complet pour la caractérisation de films minces.....	135
A. Introduction.....	135
B. Caractérisation préliminaire de la couche mince de nitrure de vanadium déposée sur un wafer de 4 pouces	136
C. Analyse de la conductivité, de la microstructure et de la structure à l'échelle du wafer	137
D. Cartographie Raman : Une caractérisation précise de l'homogénéité à l'échelle locale.....	141
E. Cartographie électrochimique et spectroscopie d'impédance sur wafer VN	143
F. Analyse et comparaison du stress résiduel dans les films minces de Mo_2N_y et VN.....	145
G. Conclusion et perspectives.....	147
Conclusion générale	149
Perspectives.....	151
Annexes	153
VI. Essais de stabilisation de phases MAX et MXènes	153
A. Etat de l'art sur les phases MAX.....	153
B. Synthèse des MXènes.....	154
C. Applications des MXènes dans le stockage d'énergie	154
D. Essais de synthèse par pulvérisation cathodique : un nouveau chemin vers V_2NT_x ?	154
E. Approche de co-sputtering : dépôt et caractérisation.....	155
F. Approche séquentielle : dépôt en multi-couches et tentatives de transformation en phase MAX V_2AlN	158

G. Conclusion et perspectives.....	162
VII. Figures supplémentaires	165
Bibliographie.....	179

GLOSSAIRE

MSCs: Micro-supercapacitors (Micro-supercondensateurs)	NTC: Carbon Nanotubes (Nanotubes de carbone)
VN: Vanadium Nitride (Nitrure de vanadium)	TMNs: Transition Metal Nitrides (Nitrures de métaux de transition)
MoN: Molybdenum Nitride (Nitrure de molybdène)	TMOs/TMHs: Transition Metal Oxides/Hydroxides (Oxydes/hydroxydes de métaux de transition)
AMSC: Asymmetric Micro-Supercapacitors (Micro-supercondensateurs asymétriques)	CVD: Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
ESS: Energy Storage Systems (Systèmes de stockage d'énergie)	PVD: Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur)
PHES: Pumped Hydroelectric Energy Storage (Stockage d'énergie par pompage hydraulique)	DC: Direct Current (Courant continu)
CAES: Compressed Air Energy Storage (Stockage d'énergie par air comprimé)	RF: Radio Frequency (Fréquence radio)
FES: Flywheel Energy Storage (Stockage d'énergie par volant d'inertie)	DCMS: Direct Current Magnetron Sputtering (Pulvérisation par magnétron à courant continu)
TES: Thermal Energy Storage (Stockage d'énergie thermique)	RFMS: Radio Frequency Magnetron Sputtering (Pulvérisation par magnétron à radiofréquence)
SDES: Short-Duration Energy Storage (Stockage d'énergie à courte durée)	RMS: Reactive Magnetron Sputtering (Pulvérisation réactive par magnétron)
LDES: Long-Duration Energy Storage (Stockage d'énergie à longue durée)	ITO: Indium Tin Oxide (Oxyde d'indium-étain)
HES: Hybrid Energy Storage Systems (Systèmes hybrides de stockage d'énergie)	LCD: Liquid Crystal Display (Affichage à cristaux liquides)
AqSCs: Aqueous Supercapacitors (Supercondensateurs aqueux)	SZM: Structural Zone Models (Modèles de zones structurales)
WIS: Water-in-Salt Electrolytes (Electrolytes concentrés à base d'eau en sels 'water in salt')	MDT: Movchan-Demchishin-Thornton (aucune traduction nécessaire, noms propres)
EDLC: Electric Double-Layer Capacitor (Condensateur à double couche électrique)	AFM: Atomic Force Microscopy (Microscope à force atomique)
SEI: Solid Electrolyte Interface (Interface électrolyte solide)	DRX: X-Ray Diffraction (Diffraction des rayons X)
LIB: Lithium-Ion Batteries (Batteries Li-ion)	PDF: Powder Diffraction File (pas de traduction directe; c'est un nom propre)
NIB: Sodium-Ion Batteries (Batteries Na-ion)	XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie de photoélectrons à rayons X)
HSC: Hybrid Supercapacitors (Supercondensateurs hybrides)	ESW: Electrochemical Stability Window (Fenêtre de stabilité électrochimique)
ASC: Asymmetric Supercapacitor (Supercondensateur asymétrique)	OCV: Open Circuit Voltage (Tension de circuit ouvert)
IoT: Internet of Things (Internet des Objets)	HER: Hydrogen Evolution Reaction (Réaction d'évolution de l'hydrogène)
AEF: Area Enhancement Factor (Facteur d'amélioration de la surface)	OER: Oxygen Evolution Reaction (Réaction d'évolution de l'oxygène)
ALD: Atomic Layer Deposition (Dépôt par couche atomique)	GCPL: Galvanostatic Cycling with Potential Limitation (Cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel)
CV: Cyclic Voltammetry (Voltammétrie Cyclique)	MNs: Metal Nitrides (Nitrures de métaux)
MEB: Scanning Electron Microscopy (Microscopie Électronique à Balayage)	VN(OC): Optimal Configuration Vanadium Nitride (Nitrure de vanadium en configuration optimale)
GCD: Galvanostatic Cycling (Cyclage galvanostatique)	LPCVD: Low-Pressure Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression)
EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Spectroscopie d'impédance électrochimique)	ICDD: International Centre for Diffraction Data (Centre International pour les Données de Diffraction)
WCC: Wireless Charging Technology (Technologie de charge sans fil)	TRL: Technology Readiness Level (Niveau de maturité technologique)

Introduction générale

À l'aube du XXI^e siècle, notre monde est confronté à des défis sans précédent liés à l'énergie et à l'environnement. La demande croissante d'énergie, couplée à la nécessité de trouver des alternatives durables aux énergies fossiles, nous oblige à explorer des solutions innovantes en matière de stockage d'énergie ¹. Au cœur de cette quête se trouvent les supercondensateurs (SCs), des dispositifs de stockage d'énergie qui combinent les avantages des batteries traditionnelles et des condensateurs, offrant ainsi une densité de puissance élevée et une longévité accrue ². Une analyse statistique dans la Figure 0.1a montre une tendance croissante des publications sur ces deux dispositifs, reflétant ainsi l'engouement croissant de la communauté scientifique et industrielle pour ces technologies.

Cependant, la transition vers une société décarbonée nécessite non seulement des dispositifs efficaces, mais aussi leur miniaturisation pour une intégration optimale dans des systèmes plus compacts, tels que l'Internet des Objets (IoT) ^{3,4}. Dans cette perspective, l'analyse statistique de la Figure 0.1b met également en évidence un intérêt accru pour la recherche sur les microbatteries (plus 1000 articles annuellement sur ces trois dernières années) et les micro-supercondensateurs (MSCs) (plus de 500 articles annuellement sur ces trois dernières années), soulignant l'importance de la miniaturisation des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie. La miniaturisation de ces systèmes de stockage d'énergie s'impose donc comme une nécessité pour répondre aux besoins croissants des applications technologiques modernes.

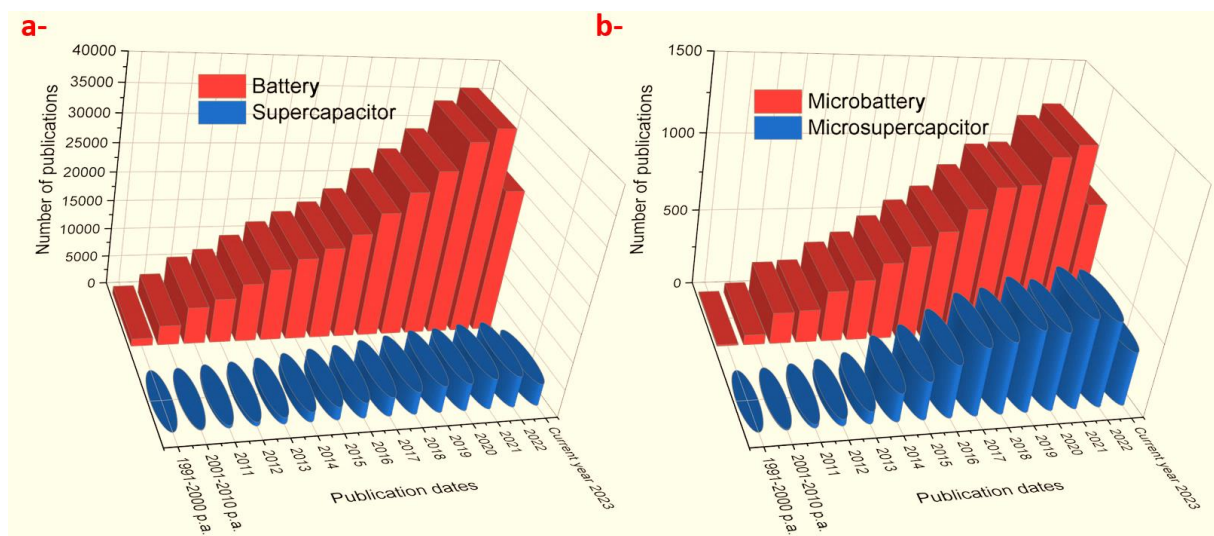


Figure 0.1 : Les données présentées ont été minutieusement extraites de la base de données 'Web of Science', une ressource académique renommée pour la qualité et la couverture complète de ses citations scientifiques. Cette étude exhaustive a couvert les publications des trente dernières années. Seuls les articles scientifiques et les revues, rédigés en anglais, ont été pris en compte. Une approche thématique basée sur des mots-clés spécifiques à chaque paramètre d'intérêt a permis de cibler précisément chaque catégorie. L'histogramme, basé sur les données arrêtées à fin septembre 2023, montre le nombre de publications annuelles ('p.a.' est une moyenne annuelle), a) sur les batteries et les supercondensateurs, b) sur les micro-batteries et les micro-supercondensateurs (MSCs).

De nombreux projets de recherche ont exploré les MSCs. Bien qu'ils aient été introduits il y a plus de deux décennies, la transition vers une mise en œuvre industrielle reste confrontée à plusieurs défis et contrairement aux micro-batteries qui sont déjà disponibles dans le commerce, à ce jour, aucun MSC n'est disponible à la vente. La synthèse et la caractérisation détaillée de nouveaux matériaux d'électrode est un jalon essentiel. La Figure 0.2a présente une répartition statistique illustrant la prévalence relative des différentes familles de matériaux d'électrode dans l'état de l'art des MSCs. Notamment, les nitrures de métaux de transition, tels que le nitrure de vanadium (VN) et le nitrure de

molybdène (MoN_y) en couche mince, se démarquent en tant que candidats privilégiés pour notre étude. Leur faible représentation dans la littérature, mise en évidence par la Figure 0.2b, suggère un riche potentiel d'innovation. Cette observation souligne l'importance accrue des nitrures de métaux de transition pour les futures conceptions de micro-électrodes. Au fil de ce manuscrit, nous mettrons en lumière les attributs distinctifs de ces nitrures, pour une application dans le domaine des MSCs.

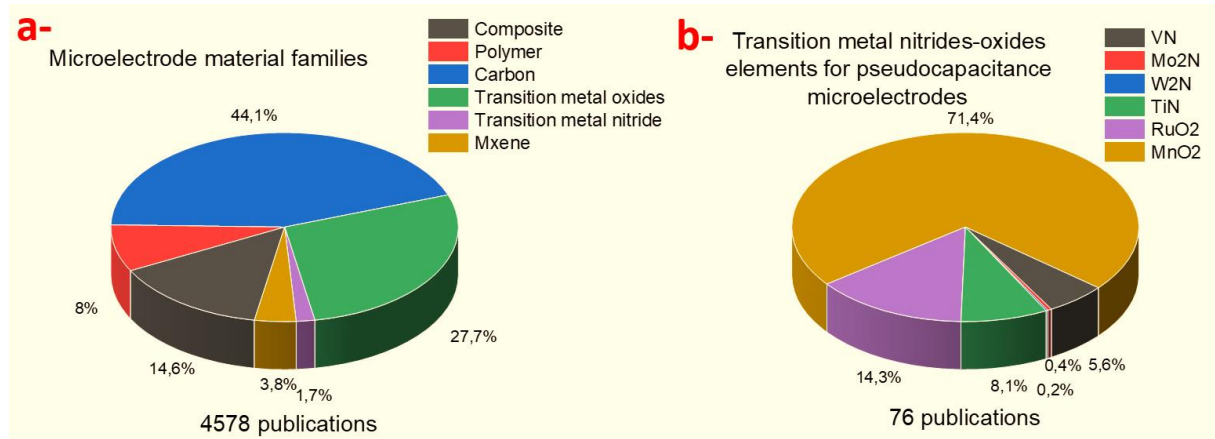


Figure 0.2 : Les données proviennent de la base 'Web of Science', couvrant les publications des trente dernières années. Seuls les articles et revues en anglais ont été retenus, sélectionnés via des mots-clés thématiques précis (basé sur les données arrêtées à fin septembre 2023). a) Répartition statistique circulaire des familles de matériaux utilisées comme micro-électrodes pour micro-supercondensateurs (MSCs). b) Répartition statistique circulaire des éléments et composé chimique.

Parallèlement, il est fondamental d'explorer des techniques de caractérisation avancées pour comprendre et donc par la suite optimiser ces couches minces. Ces méthodes sophistiquées, allant de la microscopie électronique en transmission ou à balayage à la spectroscopie d'impédance électrochimique, ouvrent la voie à une compréhension approfondie de la nature, de la qualité et de l'homogénéité de ces films, des critères essentiels pour leur développement à grande échelle. Ainsi, cette thèse s'efforcera d'étoffer notre connaissance des couches minces de nitrures de métaux de transition, tout en mettant en avant leur potentiel en matière de stockage électrochimique de l'énergie.

Dans le prolongement de cette introduction générale, le manuscrit de cette thèse se déploiera à travers plusieurs chapitres détaillés, chacun abordant des aspects critiques de la recherche sur les systèmes de stockage d'énergie électrique, en mettant un accent particulier sur le domaine des supercondensateurs (ou micro-supercondensateurs).

Le Chapitre I, établit le contexte des systèmes de stockage d'énergie, mettant en lumière leur rôle essentiel dans l'intégration des énergies renouvelables. Il compare diverses technologies, avec un focus particulier sur les supercondensateurs électrochimiques SCs, en discutant leur structure, performances, et contraintes. Le chapitre approfondit ensuite la compréhension des SCs, leur évolution historique, les caractéristiques électrochimiques, et les paramètres de sélection. Il conclut en examinant les avancées récentes dans la miniaturisation des dispositifs de stockage et l'emploi de nouveaux matériaux pour les micro-électrodes, soulignant l'importance de ces progrès pour les applications futures.

Dans le chapitre 2, nous discutons des méthodes et techniques employées pour analyser et caractériser les films minces. Nous explorons des techniques de pointe comme la pulvérisation cathodique et divers outils de microscopie et de spectroscopie, essentiels pour examiner les propriétés structurales et physico-chimiques des couches minces. Nous détaillons également l'utilisation de la

voltammétrie cyclique, de la caractérisation galvanostatique, et de la spectroscopie d'impédance pour évaluer les performances des micro-électrodes pseudocapacitives.

Dans le chapitre 3, nous explorons en profondeur le rôle et le potentiel du nitrure de vanadium (VN) comme matériau d'électrode innovant pour les MSCs. Cette analyse englobe une revue de l'état de l'art des nitrures de métaux de transition, l'optimisation méticuleuse des conditions de dépôt des films de VN, et une caractérisation exhaustive couvrant les aspects morphologiques, structurels, et physico-chimiques. De plus, nous évaluons les performances électrochimiques en mettant l'accent sur la pseudocapacitivité des électrodes VN, en utilisant des techniques telles que la voltammétrie cyclique. La dernière partie conclut sur le mécanisme de stockage électrochimique, soulignant l'importance de la chimie de surface pour comprendre l'origine de nos performances électrochimiques, confirmant ainsi le potentiel robuste de VN dans le domaine du micro-stockage électrochimique.

Le chapitre 4, se concentre sur une évaluation préliminaire du nitrure de molybdène (MoN_y), un candidat potentiel pour les micro-électrodes actives dans les micro-supercondensateurs asymétriques (AMSC). Nous explorerons en détail sa morphologie, ses propriétés structurelles et électrochimiques, soulignant comment ces aspects sont influencés par le pourcentage d'azote lors du processus de dépôt. Pour conclure le chapitre, nous présentons une analyse comparative des performances électrochimiques de Mo_2N_y et de VN, ce dernier ayant déjà été optimisé, dans deux différents milieux électrolytiques. Cette partie met en évidence les distinctions clés entre les capacités spécifiques de chacune des micro-électrodes.

Dans ce cinquième et dernier chapitre, nous élargissons notre exploration des micro-dispositifs énergétiques en instaurant une méthodologie inédite de cartographie à l'échelle d'un wafer complet, une avancée pour la caractérisation des films minces. Cette analyse systématique, essentielle pour assurer l'uniformité et la fiabilité des processus de fabrication, met en lumière les nuances de l'homogénéité des films et le rôle critique du stress résiduel. Nous démontrerons l'efficacité de cette approche à travers l'étude de cas des films de VN et Mo_2N_y , pulvérisés sur un wafer de 4 pouces, soulignant ainsi l'importance de ces stratégies pour le transfert technologique vers des applications industrielles.

Objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est d'approfondir la synthèse, l'exploration et la caractérisation méticuleuse des nitrures de métaux de transition, en se concentrant spécifiquement sur le nitrure de vanadium (VN) et le nitrure de molybdène (MoN_y), sous forme de couches minces. Le travail sur le VN s'inscrit dans la continuité des recherches menées par Robert et al. ⁵⁻⁷, en mettant un accent particulier sur l'optimisation des paramètres de dépôt via la manipulation du flux d'azote dans la pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive, élargissant ainsi le champ d'investigation initial ⁵⁻⁷. Cet objectif vise principalement à optimiser la capacité spécifique et la stabilité électrochimique des micro-électrodes (VN et MoN_y). Il s'attache en particulier à améliorer les points faibles identifiés dans les films minces VN, tels qu'ils ont été développés par Robert et al. ⁵⁻⁷, en accentuant leur durabilité cyclique et en réduisant leur vieillissement. La thèse aborde plusieurs aspects critiques, notamment :

Synthèse et optimisation des couches minces : La méthode de pulvérisation cathodique est utilisée exclusivement pour fabriquer des couches homogènes et de haute qualité de VN et MoN_y . L'optimisation se concentre spécifiquement sur des paramètres critiques tels que la pression partielle d'azote dans le plasma, la pression dans la chambre de dépôt et la durée du dépôt, tous influençant les propriétés finales des couches minces.

Caractérisation multidimensionnelle : Une série d'analyses rigoureuses est appliquée aux couches minces produites, utilisant des techniques de caractérisation avancées telles que la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), la spectroscopie Raman (RAMAN), la Spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Réflectométrie de rayons X (XRR), entre autres.

Évaluation des électrodes : Les performances de VN et MoN_y sont rigoureusement testées en tant qu'électrodes potentielles pour les MSCs dans divers milieux électrolytiques. Cela inclut l'analyse de leur possible intégration dans des systèmes de AMSC, tout en soulignant les défis et les perspectives associés.

Contrôle de qualité à grande échelle : Une stratégie de cartographie intégrale est développée pour assurer la reproductibilité, la qualité et l'homogénéité des films de nitrure sur l'ensemble d'un wafer. Cela inclut l'analyse des contraintes résiduelles et leur impact sur les propriétés des couches.

En synthèse, cette recherche propose une étude méthodique et une caractérisation approfondie des nitrures de métaux de transition, visant à améliorer la capacité spécifique et la stabilité électrochimique des micro-électrodes pour les applications de micro-stockage d'énergie, établissant ainsi une base solide pour des innovations futures dans la fabrication et l'utilisation des MSCs.

Après avoir établi le contexte général, l'urgence qui sous-tendent cette recherche, et l'objectif de cette thèse, nous allons désormais, dans le premier chapitre de ce manuscrit, approfondir chaque composante thématique et méthodologique essentielle à la compréhension et à l'avancement des MSCs, en commençant par un examen détaillé des innovations dans les systèmes de stockage d'énergie électrique.

I. Innovations dans les systèmes de stockage d'énergie électrique : de la compréhension des supercondensateurs à l'utilisation de micro-électrodes pseudocapacitives

A. Comparaison des systèmes de stockage d'énergie (ESS)

Les systèmes de stockage d'énergie (Energy Storage Systems, ESS) sont des systèmes qui permettent la transformation de l'énergie électrique en un état stockable, puis le transfert de l'énergie stockée en électricité lorsque cela est nécessaire ⁸. Les ESS sont disponibles depuis longtemps, et le stockage d'énergie par pompage hydraulique (Pumped hydro energy storage PHES) est le type le plus ancien et le plus répandu. Le stockage d'énergie par air comprimé (Compressed air energy storage CAES), le stockage d'énergie par volant d'inertie (Flywheel energy storage FES), le stockage d'énergie thermique (Thermal energy storage TES), le stockage de l'énergie sous forme d'hydrogène ⁹, les supercondensateurs (SCs) et les batteries sont autant d'exemples d'ESS. Toutes ces technologies d'ESS présentent des avantages et des inconvénients, et elles sont utilisées en fonction de l'utilisation prévue de l'ESS ainsi que d'autres facteurs tels que l'économie, la géographie, les performances et la nécessité d'une alimentation haute énergie ou haute puissance ¹⁰. Cependant, la centralité des ESS dans la capture, la transformation et la distribution d'énergie provenant de diverses sources est incontestable, en particulier dans le contexte actuel d'une utilisation croissante des énergies renouvelables ⁸. Le défi environnemental posé par les émissions de gaz à effet de serre générées par les combustibles fossiles incite fortement à réduire notre dépendance à ces sources d'énergie et à promouvoir l'utilisation d'énergies renouvelables ¹¹. Dans cet esprit, les ESS s'avèrent essentiels pour l'intégration réussie de ces sources d'énergie renouvelables et pour renforcer la viabilité économique des systèmes énergétiques ¹².

La densité d'énergie et la densité de puissance servent souvent à classer les ESS. Cette classification facilite l'évaluation des performances des ESS sur plusieurs paramètres : densité d'énergie, densité de puissance, puissance nominale, capacité, temps de décharge, efficacité énergétique, durée de vie ^{13,14}, cycles de charge, coûts et impacts environnementaux ¹⁵. Il est à noter que la densité d'énergie de stockage désigne l'énergie générée dans le volume ou la masse d'un milieu de stockage, tandis que la densité de puissance fait référence au taux de transmission de puissance par unité de volume ou de masse ¹⁶.

Par exemple, parmi ces technologies ESS, les supercondensateurs présentent une grande densité de puissance ($> 10\,000\text{ W.l}^{-1}$), alors que batteries affichent une densité d'énergie élevée (200-500 Wh.l⁻¹). L'efficacité énergétique est maximale dans les ESS magnétiques supraconductrices (Magnetic energy storage SMES, 95-98%) et minimale dans les ESS thermique (Thermal energy storage TES, 30-50%). De surcroît, les batteries et les supercondensateurs ont un rendement cyclique supérieur à 90%. Les systèmes de stockage par pompage hydraulique (PHES) et les systèmes de stockage par air comprimé (CAES) sont les plus économiques en termes de coûts (\$/kWh) parmi les ESS mentionnés ¹⁷.

D'après l'Alliance chinoise du stockage d'énergie (CNESA) et la base de données mondiale des projets de stockage d'énergie en fonctionnement 2020 (Figure I.1), la capacité totale des projets de stockage d'énergie opérationnels à travers le monde s'élevait à 186,1 GW à la fin du mois de septembre 2020, ce qui représente une augmentation de 2,2% par rapport à l'année précédente. Les systèmes de stockage par pompage hydraulique (PHES) représentaient 91,9% (171,03 GW) de toutes les technologies de stockage d'énergie existantes, suivis par les technologies de stockage électrochimiques avec 5,9% (10,98 GW). Parmi ces dernières, les batteries lithium-ion possèdent la plus grande capacité de production d'énergie, représentant 89% (9,88 GW) ¹⁸.

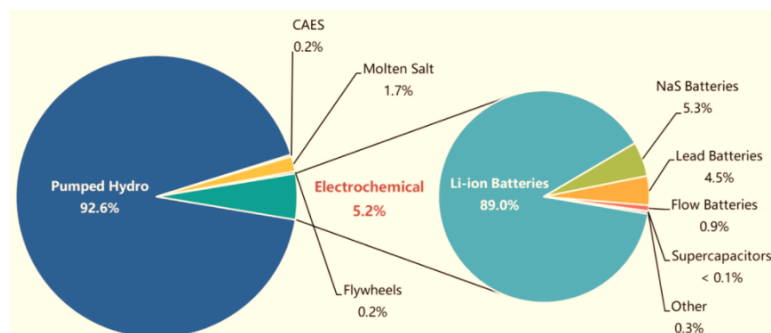


Figure 1.1 : Capacité totale des installations de stockage d'énergie en fonctionnement dans le monde (MW)

Il est en effet crucial de choisir le type approprié de système de stockage d'énergie en fonction de l'application, pour assurer une intégration efficace des sources d'énergie renouvelable. Plusieurs critères entrent en ligne de compte dans ce choix, notamment la densité d'énergie et de puissance, ainsi que la durée de stockage requise.

Lorsqu'il n'est pas possible de produire de l'énergie pendant une période prolongée, comme c'est le cas pour certaines sources d'énergie renouvelable intermittentes telles que l'énergie solaire ou éolienne, un dispositif de stockage avec une haute densité d'énergie est nécessaire ¹⁶. Ces systèmes, capables de stocker de grandes quantités d'énergie, sont idéaux pour compenser les périodes de production faible ou nulle. De l'autre côté, un dispositif à haute densité de puissance est nécessaire lorsque la durée de décharge d'énergie est courte, comme pour les appareils avec des cycles de charge/décharge sur de courtes périodes.

En outre, la durée de stockage souhaitée est également un facteur déterminant dans le choix de l'ESS. Le stockage d'énergie à courte durée (Short duration energy storage SDES) désigne le stockage d'énergie pendant quelques heures à quelques jours. Cela peut être utile pour gérer la demande d'énergie quotidienne ou hebdomadaire, par exemple. En revanche, le stockage d'énergie à longue durée (long duration energy storage LDES) concerne le stockage d'énergie pendant des périodes de plusieurs mois. Ces systèmes sont particulièrement pertinents pour gérer les variations saisonnières de la production d'énergie renouvelable ^{19,20}. Enfin, Les défis liés aux performances, à l'efficacité, aux coûts et à l'impact environnemental des ESS nécessitent une évaluation soignée des différentes technologies disponibles, afin d'aider les chercheurs et les professionnels à prendre des décisions éclairées pour leurs besoins spécifiques. Nous nous pencherons plus en détail sur le stockage réversible de l'énergie électrique dans la section suivante, en mettant l'accent sur les condensateurs électrostatiques ou électrolytiques, les accumulateurs électrochimiques et les condensateurs électrochimiques (les supercondensateurs, SCs).

B. Le stockage de l'énergie électrique réversible

L'essor des technologies d'énergies renouvelables a rendu impératif l'avancée des systèmes de stockage d'énergie, en particulier le stockage électrochimique réversible. Comprendre ces systèmes nécessite une connaissance approfondie des mécanismes électrostatiques et électrochimiques qui permettent le stockage et la libération de l'énergie électrique.

Le stockage d'énergie électrique réversible est souvent caractérisé par trois types principaux de systèmes : les condensateurs diélectriques, les accumulateurs électrochimiques (aussi connus sous le nom de batteries), et les condensateurs électrochimiques. Bien qu'ils diffèrent dans leurs principes de fonctionnement et leurs performances, tous jouent un rôle crucial dans la gestion efficace de l'énergie électrique.

Le diagramme de Ragone (Figure I.2), qui illustre la densité de puissance par rapport à la densité d'énergie, est un outil précieux pour comparer les performances de ces systèmes.

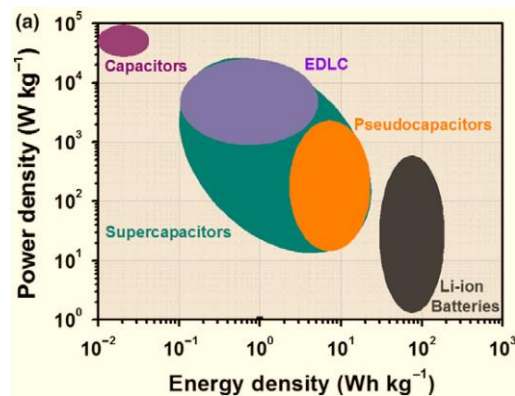


Figure I.2 : Diagramme de Ragone illustrant la comparaison entre différents systèmes de stockage d'énergie ²¹.

Les condensateurs diélectriques, par exemple, peuvent stocker une petite quantité d'énergie mais peuvent la stocker et la délivrer extrêmement rapidement, généralement avec des constantes de temps de l'ordre de la nanoseconde à la microseconde. À l'autre extrémité du diagramme, les accumulateurs électrochimiques comme les batteries lithium-ion peuvent stocker une grande quantité d'énergie, mais leur densité de puissance est plus faible. En plus de cela, ils ont des temps de charge et de décharge plus longs, généralement de l'ordre de 1 à 4 heures. Enfin, les condensateurs électrochimiques se situent quelque part entre ces deux extrêmes. Ils ont une densité d'énergie intermédiaire et une densité de puissance plus élevée que celle des batteries. Leur temps de charge/décharge est également beaucoup plus court que celui des batteries, généralement de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes ^{22,23}. Maintenant que nous avons un aperçu global à travers le diagramme de Ragone Figure I.2 et le Tableau I-1, explorons un peu plus en détail ces trois systèmes clés de stockage d'énergie électrique réversible.

Tableau I-1 : Comparaison de quelques paramètres entre les batteries, les condensateurs et les supercondensateurs EDLC ²⁴.

Paramètres	Batteries	Condensateurs	Supercondensateurs (EDLC)
Poids	Poids important (10 g à > 10 kg)	Poids faible (1–100 g)	Poids très faible (1–2 g)
Méthode de charge	Courant et tension	Tension aux bornes, c.-à-d. depuis une batterie	Tension aux bornes, c.-à-d. depuis une batterie
Puissance délivrée	Tension constante sur une longue durée	Décharge rapide, décroissance linéaire ou exponentielle de la tension	Décharge rapide, décroissance linéaire ou exponentielle de la tension
Temps de charge/décharge	Long	Moins	Moins
Durée de vie	150–1500 cycles	> 100 k cycles	> 100 k cycles
Réaction chimique	Les produits chimiques sont nécessaires	Pas de produits chimiques nécessaires	Pas de produits chimiques nécessaires
Sensibilité à la température	Plus sensible à la température	Excellente performance thermique	Excellente performance thermique

1. Condensateurs diélectriques

Les condensateurs diélectriques sont des composants essentiels dans de nombreux circuits électroniques. Ils stockent l'énergie sous forme de charges électrostatiques, ce qui leur permet de

libérer de l'énergie rapidement, bien que la quantité totale d'énergie qu'ils peuvent stocker soit relativement faible. Cette famille des condensateurs est constituée de deux électrodes conductrices, souvent en métal, séparées par un matériau non conducteur appelé diélectrique. Lorsqu'une différence de potentiel (tension) est appliquée aux électrodes, les charges s'accumulent de chaque côté du diélectrique, créant un champ électrique. C'est ce champ électrique qui stocke l'énergie (Figure I.3).

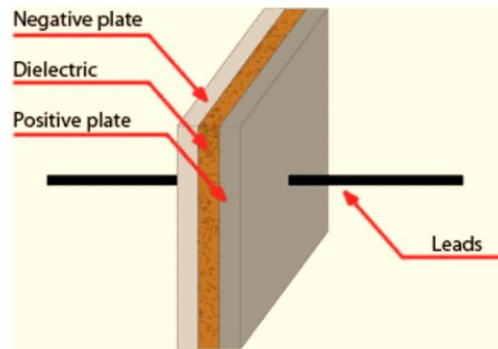


Figure I.3 : L'illustration d'un condensateur diélectrique qui est constitué d'une plaque négative chargée d'un excès d'électrons, et d'une plaque positive ayant un déficit d'électrons. Ces deux plaques sont séparées par un matériau isolant, le diélectrique, qui peut être de l'air, du verre ou du mica. Le condensateur est connecté dans un circuit par des bornes conductrices.

La capacité d'un condensateur, mesurée en farads (F), dépend de la surface des électrodes, de la distance qui les sépare et des propriétés du diélectrique. Elle peut être calculée par la formule I-1:

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{Équation I-1})$$

Où : C est la capacité (F), ϵ_r est la permittivité du diélectrique et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, A est la surface de l'électrode (m²), et d est la distance entre les électrodes (m).

Divers matériaux diélectriques, dont l'air, du papier, du plastique, des céramiques oxydes, peuvent être utilisés dans la fabrication de condensateurs, chaque matériau ayant des caractéristiques et des applications distinctes. Les condensateurs sont fréquemment employés dans des dispositifs nécessitant des impulsions de puissance rapides, notamment les flashes de caméras²⁵, les lasers pulsés²⁶ et les systèmes de régulation de l'alimentation électrique²⁷. Néanmoins, ils sont généralement limités en ce qui concerne le stockage d'énergie à long terme, la capacité d'énergie totale qu'un condensateur peut stocker étant généralement inférieure à 0,1 Wh.kg⁻¹. Cette limitation les rend inadéquats comme principale source de stockage d'énergie dans des applications comme les véhicules électriques ou le stockage d'énergie renouvelable.

Un autre aspect à prendre en compte est la fuite de courant, un phénomène par lequel les condensateurs perdent leur charge avec le temps. De plus, leur efficacité peut être compromise ou ils peuvent être endommagés si la tension appliquée excède la tension de claquage spécifiée. Néanmoins, des efforts de recherche sont en cours pour améliorer ces aspects et augmenter l'efficacité et la fiabilité des condensateurs.

Par ailleurs, les condensateurs électrolytiques²⁸ se distinguent par leur composition, une anode en aluminium ou en tantale, et d'une cathode également métallique, le tout « baignant » dans une solution d'électrolyte. L'anode est recouverte d'une fine couche d'oxyde qui fait office de diélectrique. Leur haute capacité, relative à leur taille, les rend privilégiés pour des applications énergivores, comme les circuits de filtrage et les alimentations électriques. Cependant, ils présentent également des verrous, notamment une tension maximale relativement faible, une sensibilité à la température et au

vieillessement, et une polarisation souvent nécessaire pour leur fonctionnement. Malgré ces obstacles, leur rôle est crucial dans une multitude de dispositifs électroniques ²⁸.

En conclusion, bien que les condensateurs aient leurs limites, leur capacité à fournir rapidement une grande quantité de puissance les rend indispensables pour une variété d'applications.

2. Accumulateurs électrochimiques

Les accumulateurs électrochimiques, plus couramment appelés batteries secondaires, sont largement utilisés pour stocker de l'énergie dans diverses applications, allant des petits appareils électroniques aux véhicules électriques et au stockage d'énergie renouvelable. Le fonctionnement d'une batterie repose sur des réactions chimiques redox qui permettent le transfert d'électrons d'une électrode à une autre. Une batterie est généralement composée de deux électrodes (anode et cathode) et d'un électrolyte qui permet le déplacement des ions entre les électrodes lors de la charge et de la décharge (Figure I.4). Lors de la décharge, une réaction d'oxydation a lieu à l'anode, libérant des électrons qui voyagent vers la cathode à travers un circuit externe, fournissant ainsi de l'énergie. À la cathode, une réaction de réduction a lieu, consommant les électrons venant de l'anode. Lors de la charge, ces réactions sont inversées.

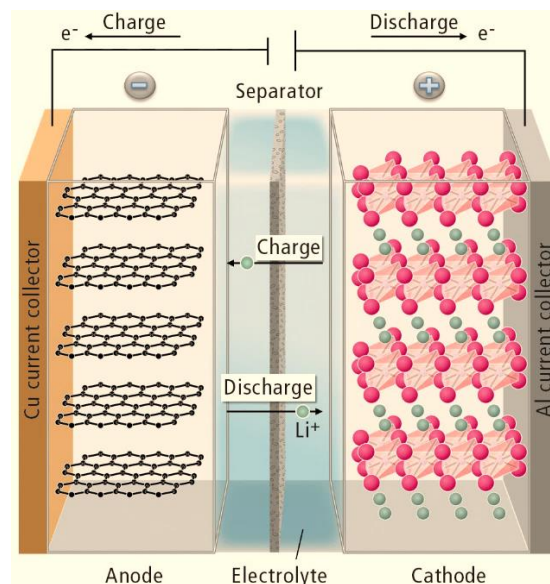


Figure I.4 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion ²⁹.

Une grande variété de matériaux peut être utilisée pour les électrodes et l'électrolyte, chaque choix offrant des avantages et des inconvénients en termes de densité d'énergie, de densité de puissance, de durée de vie, de sécurité, de coût et d'impact écologique. Les batteries lithium-ion, qui sont parmi les technologies les plus avancées, utilisent souvent du graphite ³⁰ comme matériel anodique et une variété de matériaux, tels que le cobalt, le nickel, le manganèse, et l'oxyde de lithium, comme matériaux cathodiques.

Les batteries Li-ion sont idéales pour les applications qui nécessitent une densité d'énergie élevée et une décharge sur une longue période. Par exemple, elles sont largement utilisées dans les véhicules électriques, où elles doivent fournir une puissance modérée pendant une durée prolongée. Elles sont également utilisées pour le stockage d'énergie à partir de sources intermittentes, comme l'énergie solaire ou éolienne, permettant l'utilisation de cette énergie même lorsque la source n'est pas disponible (la nuit, par exemple).

Cependant, les batteries ont des limites. La vitesse de charge et de décharge est limitée par les cinétiques des réactions chimiques et la diffusion des ions à travers les électrodes. De plus, bien que les technologies les plus avancées comme les batteries lithium-ion peuvent atteindre des densités d'énergie allant jusqu'à 280 Wh.kg^{-1} (Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide « NCA »), les densités de puissance sont généralement faibles, souvent inférieures à 2 kW.kg^{-1} (Lithium Iron Phosphate « LFP »)³¹. Par ailleurs, les batteries peuvent perdre leur capacité au fil du temps en raison de la dégradation des matériaux d'électrodes, et nécessitent souvent des systèmes de gestion pour assurer la sécurité et optimiser les performances.

3. Supercondensateurs ou condensateurs électrochimiques (SCs)

Les supercondensateurs ou condensateurs électrochimiques (SCs), sont des dispositifs de stockage d'énergie uniques. Avec une structure distincte des condensateurs traditionnels (céramique ou électrolytique)³², ils combinent la capacité de stockage d'énergie des batteries et la vitesse de décharge des condensateurs, offrant des avantages significatifs comme une haute densité de puissance, une charge-décharge rapide, une longue durée de vie, et un faible impact environnemental^{33,34}.

Il existe deux grands types de SCs (Figure I.5) : les condensateurs à double couche électrique (EDLC), et les SCs pseudocapacitifs. Les EDLC stockent l'énergie électrostatiquement, via une couche électrochimique sur la surface des électrodes, souvent en carbone activé^{33,35,36}. Les SCs pseudocapacitifs stockent également l'énergie de façon électrostatique, mais aussi par une réaction électrochimique réversible à la surface de l'électrode³⁷. Il est possible de combiner une électrode pseudocapacitive et une électrode d'un EDLC pour fabriquer un dispositif asymétrique.

Quand une combinaison d'une électrode capacitive avec une électrode de batterie, on parle de dispositif hybride. Plusieurs topologies d'hybridation ont été proposées et appliquées au cours de la dernière décennie pour augmenter la densité de puissance et la durée de vie des systèmes de stockage SCs hybride³⁸⁻⁴⁰.

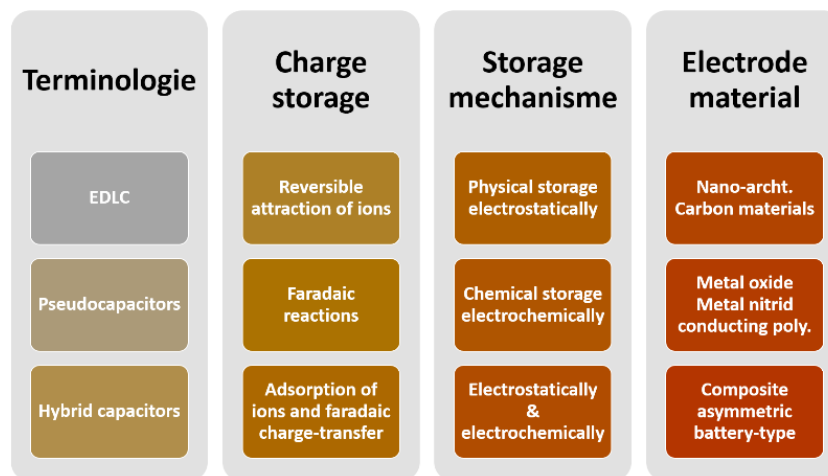


Figure I.5 : Classification des technologies de supercondensateurs en fonction de leurs mécanismes respectifs de stockage d'énergie.

Comparativement aux batteries, les EDLC offrent une densité d'énergie de $\approx 5-10 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ⁴¹⁻⁴⁴ et une puissance de $\approx 15 \text{ kW.kg}^{-1}$ ²¹. Néanmoins, l'efficacité énergétique et la capacité de puissance peuvent être altérées par la masse, l'épaisseur, la surface spécifique, et la densité des matériaux actifs de l'électrode et des autres composants de la cellule⁴⁵.

Il existe deux perspectives prédominantes quant à la place des SCs et des batteries. La première, stimulée par les technologies émergentes, positionne les SCs en compétition directe avec les batteries ⁴⁶. La seconde, plus pragmatique, suggère que la combinaison optimale de ces deux systèmes maximise leurs performances et longévité, que ce soit en tant que sources d'énergie distinctes dans un même dispositif ^{33,34,47,48} ou en formant un système hybride ⁴⁹. L'hybridation SC-batterie capitalise sur les atouts de chaque technologie, procurant à la fois une haute densité énergétique et une grande puissance. Cette approche a été étudiée dans le contexte du stockage d'énergie pour des systèmes photovoltaïques (PV) ^{34,50-54}. Des systèmes hybrides de stockage d'énergie (HESSs) incluant des SCs PV-batterie ou des piles à combustible ont été proposés et étudiés ^{55,56}. Certaines recherches ont simulé et comparé les HESSs en termes de durée de vie de la batterie et de coûts d'exploitation, les résultats montrant une performance et une rentabilité supérieures pour les systèmes incluant des SCs ⁵⁷⁻⁶⁰. Pour mieux appréhender le futur des SCs, il est crucial d'examiner également les tendances commerciales, la structure du marché et les développements récents.

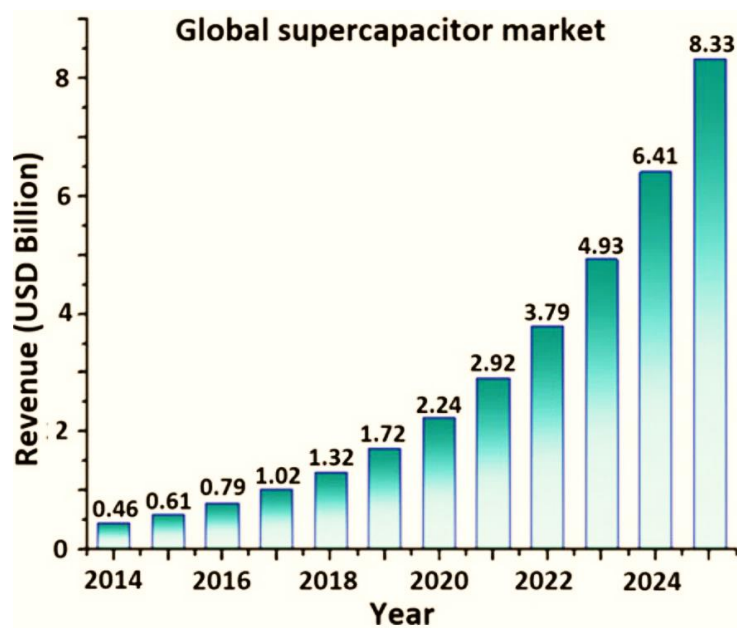


Figure 1.6 : Valeur estimée du marché mondial des supercondensateurs pour la période 2014-2025 ⁶¹.

Bien que le marché mondial des supercondensateurs soit actuellement plus modeste que celui des batteries, les projections suggèrent une croissance robuste avec un taux de croissance annuel approximatif de 30%. On prévoit ainsi que le marché atteindra 8,3 milliards de dollars américains d'ici 2025, comme l'indique la Figure 1.6 ⁶¹. Cette expansion s'accélère depuis l'introduction des applications d'énergies renouvelables à l'échelle mondiale en 2010. Notamment, les supercondensateurs montés sur carte électronique (et non à l'échelle de la puce), dominants en 2014, devraient connaître le taux de croissance le plus important, soit 22,7% sur la période 2015-2022 ⁶², en réponse à la demande croissante dans des applications automobiles telles que le freinage régénératif et les systèmes start-stop pour une réduction de la consommation de carburant ⁶³. Les supercondensateurs hybrides sont également prévus pour connaître une croissance considérable dans les années à venir ⁶⁴.

Les domaines d'applications potentiels pour les SCs sont variés et prometteurs. Ils incluent l'équilibrage des cellules pour optimiser les performances et la durée de vie des modules ⁶⁵⁻⁶⁸, diverses applications dans l'électronique grand public ⁶⁹⁻⁷¹, l'alimentation électrique ⁷², la stabilisation de la tension ⁷², les microgrids - réseaux électriques locaux souvent alimentés par des sources d'énergie renouvelable ⁷³ -, le stockage d'énergie renouvelable ³³, et la récupération d'énergie ^{74,75}. De plus, ils sont potentiellement utilisés dans les lampadaires ⁷⁶, les applications médicales ⁷⁷, les applications

militaires et automobiles ^{78,79}, et la récupération d'énergie gaspillée - processus par lequel l'énergie habituellement perdue est réutilisée ^{80,81}.

En somme, les SCs sont une technologie prometteuse pour le futur du stockage de l'énergie. Ils présentent des avantages considérables, une diversité de types, et une palette d'applications étendues. Toutefois, comme toute technologie, ils font face à des défis, notamment en ce qui concerne la densité d'énergie et de puissance, le coût, la durée de vie, et la fiabilité. Les progrès dans la recherche sur les matériaux et la conception des dispositifs laissent cependant présager une résolution de ces verrous. Avec le développement continu de la technologie des SCs, nous prévoyons une augmentation de leur adoption et de leur efficacité. Cet aperçu général annonce une exploration fondamentale et plus approfondie dans les sections suivantes, où nous plongerons en détail dans l'histoire des SCs, leurs caractéristiques clés, les types d'électrolytes utilisés, le rôle des séparateurs et les diverses configurations, parmi d'autres sujets d'importance.

C. Comprendre les SCs : histoire, caractéristiques clés et propriétés électrochimiques

Les supercondensateurs aqueux (AqSCs) représentent une avancée majeure dans le domaine du stockage de l'énergie, offrant des performances supérieures à celles des technologies actuelles en termes de densité de puissance, de durée de vie et temps de charge. Cette technologie prometteuse, qui repose sur l'utilisation de matériaux d'électrodes innovants et sur des conceptions d'électrolytes avancées, ouvre la voie à de nouvelles applications dans divers domaines, allant de l'électronique portable, à l'électromobilité et au stockage d'énergie à grande échelle. Cependant, malgré ces avantages, la conception des AqSCs pose des défis complexes et interdépendants, allant de l'optimisation des performances électrochimiques à l'évaluation de l'impact environnemental et sanitaire des matériaux d'électrode utilisés. Dans cette section, nous explorons les principaux aspects de la conception des AqSCs, y compris les principes fondamentaux, les avancées récentes, les matériaux d'électrode et les défis associés, dans l'objectif de fournir une vision complète et actualisée de cette technologie révolutionnaire.

1. 60 ans d'histoire des SCs : du premier brevet aux dernières avancées technologiques

L'histoire des SCs remonte à plus de 60 ans. La première mention d'un condensateur électrochimique remonte à 1957, lorsque Becker de la General Electric (GE) Company a obtenu un brevet pour un condensateur électrochimique utilisant un électrolyte aqueux et deux électrodes symétriques en carbone. Ce premier supercondensateur utilisait déjà un électrolyte aqueux. Cela signifie que les AqSCs sont nés plus de 20 ans avant les batteries lithium-ion (en 1980). Cependant, en raison de la faible tension des électrolytes aqueux et de la faible capacité des matériaux d'électrode en carbone, le premier AqSC n'a pas été commercialisé.

Le premier SC commercialisé, appelé "supercapacitor" pour la première fois, a été réalisé en 1978 par une entreprise japonaise, Nippon Electric Company (NEC). Il a été utilisé comme source d'alimentation de secours pour certains appareils électroniques, tels que les puces d'horloge et les mémoires à semi-conducteurs complémentaires en oxyde de métal (CMOS). Le SC commercialisé par NEC était basé sur un électrolyte aqueux et avait été inventé en 1962 par Robert Rightmire chez Standard Oil Co. of Ohio (SOHIO), aux États-Unis ^{22,82}. Ce brevet proposait également pour la première fois que des solutions polaires non aqueuses puissent remplacer les solutions aqueuses comme électrolytes, marquant ainsi la naissance des SC non aqueux ^{82,83}.

En 1971 ⁸³, un autre jalon a été atteint dans le développement des SC avec la découverte de matériaux pseudocapacitifs tels que l'oxyde de ruthénium, RuO₂. L'effet pseudocapacitif de ces matériaux

augmentait considérablement la densité d'énergie des dispositifs aqueux^{84,85}. Cependant, en raison de la rareté et du coût élevé du RuO₂, ce matériau n'est approprié que pour des applications spéciales telles que les armes à haute puissance dans le domaine militaire⁸⁶.

Depuis le début des années 1990, le Département de l'énergie des États-Unis « US Department of Energy (DOE) » a mené un projet de recherche à long terme sur les SC pour étendre leur application à des domaines tels que les véhicules électriques ou hybrides⁸⁷. Cela a conduit au développement d'autres types de SC, tels que les SC asymétriques et hybrides, qui ont permis d'élargir l'éventail d'applications des SC dans différents domaines⁸⁸⁻⁹⁰.

Evans a développé un condensateur hybrides au tantale à haute tension en 1994, qui combinait les propriétés des condensateurs électrolytiques et électrochimiques ; cependant, il était également limité à des applications militaires spécifiques^{91,92}. Les condensateurs au lithium-ion, récemment développés par le groupe FDK et appelés condensateurs hybrides, combinent une électrode carbonée électrostatique avec une électrode électrochimique pour augmenter la valeur de la capacité^{88,93}.

Ces dernières années, de nombreuses entreprises de fabrication de SC ont émergé à travers le monde, telles que Maxwell aux États-Unis, NEC au Japon, ELTON en Russie, Nesscap en Corée et CAP-XX en Australie⁹⁴, Le Tableau I-2 ci-dessous met en avant les principaux fabricants mondiaux de SCs EDLC, les start-ups et les entreprises sont résumées, avec leur pays d'origine, les financements estimés pour les start-ups et les données de revenus⁹⁵.

Tableau I-2 : Les 12 meilleurs fabricants mondiaux de SCs⁹⁵. (Rédigé en anglais)

<u>Company</u>	<u>Country</u>	<u>Founded</u>	<u>Estimated Financing</u>	<u>Revenue</u>
<u>Cellergy</u>	USA	2002	NA	NA
<u>Ioxus</u>	USA	2007	\$160.1 Million	NA
<u>Maxwell Technologies</u>	USA	1965	NA	\$130.4 Million
<u>Murata Manufacturing</u>	Japan	1944	NA	NA
<u>Nanoramic Laboratories</u>	USA	2008	\$9 Million	NA
<u>Nec Tokin</u>	Japan	1938	NA	\$24.0 Billion
<u>Nippon Chemi-Con</u>	Japan	1931	NA	\$1.02 Billion
<u>Panasonic</u>	Japan	-	NA	\$71.8 Billion
<u>Paper Battery Company</u>	USA	2008	\$5.7 Million	NA
<u>Skeleton Technologies</u>	Estonia	2009	\$53.8 Million	NA
<u>Yunasko</u>	UK	2010	NA	NA
<u>ZapGo</u>	UK	2013	\$18 Million	NA

En parallèle des avancées en matière de supercondensateurs aqueux, l'innovation dans le domaine des petits supercondensateurs (appelés aussi des ultra-supercondensateurs pour 'ultracapacitors' en anglais) a également marqué des étapes significatives. En 2011, EESTOR Inc., une société américaine, a développé et commercialisé le premier ultra-supercondensateur, offrant une densité d'énergie de 52 Wh.kg⁻¹ et une densité de puissance de 10 kW.kg⁻¹⁹⁶. Utilisé dans diverses applications, notamment dans les véhicules électriques et hybrides⁹⁷, ainsi que dans les systèmes de stockage d'énergie pour les énergies renouvelables⁹⁸, ce dispositif a démontré le potentiel des ultra-supercondensateurs dans les technologies de pointe.

Un autre ultra-supercondensateur remarquable, le Seiko CPX3225A752D SMS^{99,100}, a été introduit sur le marché en 2012. De petite taille (3,2 * 2,5 * 0,9 mm³ = 7,2 mm³), ce composant offre une capacité volumique de 185 mF.cm⁻³, et fonctionne à une tension de fonctionnement de 2.5 V. L'une de ses caractéristiques clés est sa faible résistance interne de 25 Ohms, ce qui a permis de réduire le courant

de fuite à environ un dixième de celui des condensateurs traditionnels. Il est utilisé principalement pour la gestion de l'énergie, notamment dans les applications de récupération d'énergie et de réseaux de capteurs sans fil.

Il est important de noter que la terminologie concernant la taille des supercondensateurs peut varier dans la littérature. Par exemple, bien que les micro-supercondensateurs (MSCs) soient souvent associés à des dispositifs miniaturisés, certains peuvent avoir des dimensions allant jusqu'à quelques centimètres, comme l'indique l'étude de Zhai et al. ⁶⁹. Ils mentionnent que les MSCs, en général, sont des structures sandwichées dont les dimensions varient de quelques microns à quelques centimètres. Cela révèle que la classification en tant que "micro" n'est pas strictement limitée à une échelle microscopique, et que la dimension des MSCs peut s'étendre à une échelle relativement grande. Par conséquent, l'appellation de "micro-supercondensateurs " pour des dispositifs de quelques centimètres, bien que pouvant sembler exagérée, est en fait en accord avec certaines conventions observées dans la littérature ^{69,99}.

Enfin, dans le domaine de la recherche sur les SCs, une attention croissante est accordée aux micro-supercondensateurs flexibles. La flexibilité offre des avantages considérables, notamment la compatibilité et l'intégration avec d'autres systèmes micro-électroniques sur un substrat flexible, permettant la création de dispositifs auto-alimentés flexibles ¹⁰¹⁻¹⁰⁶. Toutefois, des défis subsistent, nécessitant de nouvelles approches en matière de conception et de fabrication de ces dispositifs.

Depuis lors, la technologie des SCs a continué de se développer rapidement, avec des avancées dans les matériaux d'électrode, les électrolytes, la conception de cellules et la fabrication. Les SCs ont également trouvé une gamme encore plus large d'applications, notamment dans les ESS pour les énergies renouvelables, les applications industrielles et militaires, les dispositifs électroniques portables et les dispositifs médicaux ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

L'histoire des SCs est une histoire passionnante de développement technologique et d'innovation. Alors que les batteries continuent d'être une source d'énergie dominante, les SCs ont prouvé leur utilité en tant que source d'énergie alternative ou complémentaire aux batteries selon le type et le besoin d'application, offrant une densité de puissance élevée, une longue durée de vie, une grande fiabilité et des temps de charge et de décharge rapides. Les prochaines avancées dans la technologie des SCs pourraient les voir rivaliser avec les batteries dans un avenir proche.

2. Paramètres clés pour évaluer les SCs et l'importance de la capacité surfacique et volumique

Les paramètres clés pour caractériser et comparer les différents types de SC sont, entre autres : la tension de cellule, la capacité, la résistance équivalente en série (ESR), l'énergie et la puissance. La tension de cellule et la capacité sont des facteurs cruciaux pour déterminer la quantité d'énergie stockée dans un système, tandis que l'ESR influe sur la puissance maximale qu'un système peut fournir.

- Capacité (C) :

La capacité est une mesure de la quantité de charge électrique qu'un SC peut stocker et est exprimée en farads (F). Elle est généralement calculée à l'aide de la formule (I-2) suivante :

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (\text{Équation I-2})$$

Où C est la capacité (F), Q est la quantité de charge stockée (Coulombs) et ΔV est la différence de tension aux bornes du supercondensateur (Volts).

- Énergie (E) :

La densité d'énergie (E) des SCs est déterminée à la fois par la capacité spécifique (C) des électrodes et la tension de fonctionnement (V) des dispositifs ^{110,111}. Selon la formule théorique (I-3) de l'énergie des SCs capacitifs

$$E = \frac{1}{2} C * (V_{max} - V_{min})^2 \quad (\text{Équation I-3})$$

Où E est l'énergie (J), C'est la capacité (F), V_{max} est la tension maximale de fonctionnement (Volts) et V_{min} est la tension minimale de fonctionnement (Volts). Cela signifie que pour améliorer l'énergie des SCs, augmenter la tension est plus "efficace" que d'augmenter la capacité. En outre, pour certaines applications nécessitant une sortie à haute tension, telles que les véhicules électriques, les téléphones portables et les dispositifs électroniques portables ¹¹²⁻¹¹⁴, les dispositifs de stockage d'énergie fonctionnant à haute tension réduisent le besoin de connexion en série. Par conséquent, l'augmentation de la tension est cruciale pour fabriquer des SCs à haute énergie et "haute praticité". La tension des SCs est déterminée par la compatibilité de l'ensemble du système, c'est-à-dire les deux électrodes, l'électrolyte et leurs configurations respectives. Pour augmenter la tension de stockage d'énergie, il faut donc explorer les aspects suivants : (i) la sélection des éléments chimiques constitutifs ; (ii) l'exploration de nouvelles électrodes et électrolytes ; (iii) l'optimisation des interfaces électrode/électrolyte (optimisation de l'électrode et de l'électrolyte¹¹⁵) ; et (iv) la conception de la configuration du dispositif ^{116,117}. Ces différents aspects seront examinés plus en détail dans les sections suivantes.

NB : l'énergie peut également s'exprimer en watt-heures (Wh), en utilisant l'équation suivante :

$$E (Wh) = \frac{E(J)}{3600} \quad (\text{Équation I-4})$$

- Puissance (P) :

La puissance (P) mesure la capacité d'un SC à délivrer de l'énergie électrique et est exprimée en watts (W). La puissance maximale (P_{max}) d'un SC peut être estimée à l'aide de l'équation (I-5) suivante :

$$P_{max} = \frac{V_{max}^2}{4 \times ESR} \quad (\text{Équation I-5})$$

Où P_{max} est la puissance maximale (W), V_{max} est la tension maximale de fonctionnement (Volts) et ESR est la résistance équivalente en série (Ω). Ce qui décrit la capacité nominale d'un SC à délivrer de l'énergie de manière stable sur une période prolongée. Cette valeur est couramment utilisée pour définir le rendement général du SC dans des conditions opérationnelles standard.

La puissance instantanée est quant à elle donnée par l'équation I-6:

$$P = E/t \quad (\text{Équation I-6})$$

Où P est la puissance (Watts), E est l'énergie (Joules) et t est le temps (secondes).

Puissance instantanée se réfère à la puissance délivrée ou absorbée à un moment précis, reflétant la capacité du SC à répondre à des variations rapides de demande. Elle est particulièrement pertinente dans des situations dynamiques où les besoins énergétiques peuvent varier brusquement.

Un point important concernant la suite de ce rapport est l'utilisation de la capacité surfacique et volumique au lieu de la capacité massique pour les MSCs, car elles mettent en lumière les contraintes

spécifiques liées à la miniaturisation. En effet, pour des applications de petite taille, telles que l'électronique portable, l'espace et le volume sont des facteurs critiques plus pertinents que le poids des dispositifs. En se concentrant sur la capacité surfacique et volumique, les chercheurs peuvent optimiser les performances des MSC en fonction des contraintes de taille et de volume. Pour calculer la capacité, l'énergie et la puissance surfacique ou volumique, il suffit de diviser les valeurs calculées par la surface (en cm^2) ou le volume (en cm^3) du MSC.

En plus des paramètres mentionnés précédemment, un facteur important à prendre en compte lors de l'évaluation des performances des SCs est la durée de vie des dispositifs. Les SCs sont souvent appréciés pour leur longue durée de vie en cyclage, pouvant atteindre plusieurs centaines de milliers, voire des millions de cycles de charge/décharge pour les SCs à double couche électrique EDLC « Electric Double Layer Capacitors » (que nous évoquons dans le volet suivant de cette section). Cette stabilité électrochimique est principalement due à la nature non-faradique du stockage d'énergie (SCs EDLC), qui ne nécessite pas de réactions chimiques pour le stockage et la libération d'énergie, minimisant ainsi la dégradation des matériaux et des interfaces électrolyte-électrode. La recherche se concentre également sur l'étude des mécanismes de vieillissement et de dégradation des SCs afin de mieux comprendre et maîtriser les facteurs qui influent sur la durée de vie en cyclage. L'optimisation des matériaux et des structures d'électrodes, ainsi que des systèmes d'électrolytes, peut contribuer à prolonger la durée de vie en cyclage et améliorer la fiabilité des SCs pour s'adapter aux applications citées précédemment. En complément de ces considérations, il est crucial de mettre en lumière deux indicateurs pertinents de la performance des SCs sur le long terme : l'efficacité coulombique et la rétention de capacité. L'efficacité coulombique renseigne sur le rapport entre la charge restituée et la charge initialement injectée lors d'un cycle, attestant de l'efficacité du processus de stockage. La rétention de capacité, quant à elle, mesure la capacité résiduelle après de multiples cycles, reflétant la dégradation ou la stabilité de la capacité du SC (ou MSC) avec le temps. Ces deux paramètres, lorsqu'ils sont maintenus à des niveaux optimaux, confirment la robustesse et la longévité des SCs.

3. Types d'électrolytes et leurs propriétés

La tension de cellule, c'est à dire la différence de potentiel entre les électrodes négative et positive, est un facteur crucial pour les dispositifs de stockage d'énergie, avec les électrolytes jouant un rôle majeur dans la détermination de la tension de fonctionnement de ceux-ci (Figure I.7) ¹¹⁷⁻¹²⁰. Les systèmes utilisant des électrolytes aqueux ont une tension maximale théorique d'environ 1,23 V, limitée par les réactions d'électrolyse de l'eau. Néanmoins, les SCs à électrolyte aqueux (AqSC) sont prometteurs pour les dispositifs de stockage d'énergie de haute sécurité en raison de leur non-inflammabilité, non-toxicité, haute conductivité ionique (jusqu'à $\approx 1 \text{ S.m}^{-1}$) (Figure I.7a et Tableau I-3), mais aussi leur faible coût, une grande puissance et une bonne stabilité ^{116,120-124}. Cependant, la faible densité d'énergie résultant de la gamme étroite de potentiel stable thermodynamique des électrolytes aqueux constitue un obstacle majeur à leur déploiement à grande échelle (Figure I.7b) ^{125,126}.

Les électrolytes aqueux, en tant que composant clé des AqSC, peuvent être classés en plusieurs catégories : (i) acides (tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide chlorhydrique (HCl)) ; (ii) basiques (tels que l'hydroxyde de potassium/sodium (KOH/NaOH)) ; (iii) neutres (tels que le sulfate de divers cations métalliques (par exemple, le sulfate de sodium, Na_2SO_4)) ; et (iv) très concentrés (tels que les électrolytes à base d'eau en sels (Water-in-Salt 'WIS') et les électrolytes fondus hydratés ^{127,128}). Les électrolytes acides et basiques sont plus susceptibles de provoquer la décomposition de l'eau en raison de la forte concentration de H^+/OH^- ¹²⁹⁻¹³¹. Ainsi, les AqSC à haute tension utilisent souvent un électrolyte neutre et une configuration asymétrique, permettant d'atteindre une plage de tension supérieure à la stabilité de l'eau ($>2\text{V}$) ^{132,133}. De plus, de récents électrolytes aqueux à concentration

en sel très élevée, tels que les électrolytes à base d'eau en sels et les électrolytes fondus hydratés, peuvent même augmenter la tension des dispositifs électrochimiques jusqu'à 3 V^{134,135}.

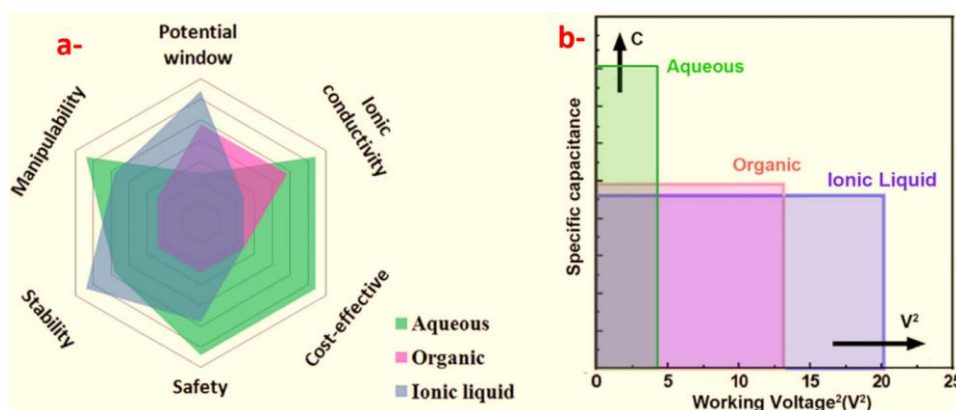


Figure 1.7 : a) Comparaison de plusieurs propriétés importantes des électrolytes aqueux, organiques et à base de liquides ioniques ; b) Capacité spécifique, tension et densité d'énergie des supercondensateurs basés sur différents électrolytes (densité d'énergie représentée par la zone colorée)¹³⁶.

L'exploitation d'électrolytes organiques et de liquides ioniques permet d'élargir la tension cellulaire (Figure 1.7b & Tableau I-3), offrant des fenêtres de potentiel plus étendues (2.5 - 3 V pour les organiques et 3.5 - 4 V pour les liquides ioniques)^{120,137-141}. Toutefois, ces électrolytes introduisent des défis en termes de sécurité et de coûts, principalement en raison de la nature inflammable et toxique des électrolytes organiques et du coût élevé des liquides ioniques^{142,143}. Par ailleurs, le processus de préparation complexe des SC organiques, nécessitant un niveau d'humidité de 3-5 ppm, reste un obstacle à leur développement^{142,144,145}. Ces électrolytes sont généralement basés sur des sels comme le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (TEABF₄) ou l'hexafluorophosphate de tétraéthylammonium (TEAPF₆), dissous dans des solvants organiques tels que l'acétonitrile (AN) ou le carbonate de propylène (PC)¹¹⁵. En dépit de leurs défis, les liquides ioniques se distinguent par leurs propriétés prometteuses en tant qu'électrolytes pour les SCs, à savoir une stabilité thermique élevée, une faible volatilité et des fenêtres de potentiel larges^{118-120,146}. Les études en cours sur leur utilisation dans les SCs offrent des résultats préliminaires encourageants, qui pourraient potentiellement améliorer les performances des SCs en termes de capacité, d'énergie et de puissance^{147,148}.

Afin de répondre à ces problèmes de sécurité et de coûts, l'attention s'est tournée vers des électrolytes sûrs et économiques, comme les AqSC. D'intenses efforts de recherche ont été déployés pour développer des AqSC à haute tension, incluant une meilleure compréhension du potentiel de chaque électrode et de la tension du dispositif, la conception et l'exploration de nouveaux matériaux d'électrodes et d'électrolytes aqueux, la régulation du potentiel électrochimique des interfaces électrode/électrolyte et l'optimisation des configurations de dispositifs^{2,144,145,149-153}.

Tableau I-3 : Comparaison de plusieurs propriétés importantes des électrolytes aqueux, organiques et à base de liquides ioniques. (Rédigé en anglais)

Propriétés	Aqueous	Organic	Ionic liquid
Stable potential window (V)	0.8-2	2.5-2.8	3.5-4.5
Ionic conductivity	High	Middle	Low
Cost	Low	Middle	High
Manipulability	Simple	Complex	Middle
Flammability	None	High	Middle
Toxicity	None	High	Low

<u>Volatility</u>	Middle	High	Low
<u>Chemical/thermal stability</u>	Middle	Low	High

Les électrolytes solides sont une autre catégorie d'électrolytes qui a suscité un intérêt croissant dans la recherche sur les micro-supercondensateurs. Contrairement aux électrolytes liquides (organiques, aqueux et ioniques), les électrolytes solides sont composés de matériaux qui présentent une conductivité ionique élevée à l'état solide ¹⁵⁴. Les électrolytes solides peuvent être classés en trois catégories principales : les polymères, les céramiques et les composites.

- Électrolytes polymères solides :

Les électrolytes polymères solides sont principalement composés de polymères conducteurs ioniques, tels que le polyéthylène glycol (PEG), le poly(acide acrylique) (PAA) ou le poly(éthylène oxyde) (PEO). Ces matériaux offrent une bonne flexibilité mécanique, une conductivité ionique modérée et une large plage de températures de fonctionnement. Ils sont particulièrement adaptés aux applications où la flexibilité et la résistance mécanique sont importantes, comme dans les dispositifs portables.

- Électrolytes céramiques solides :

Les électrolytes céramiques solides sont composés de matériaux inorganiques, tels que les conducteurs ioniques à base d'oxyde (par exemple, la zircone stabilisée par l'yttrium) ou les conducteurs ioniques à base de sulfure (par exemple, les thio-LISICON). Ces matériaux offrent généralement une conductivité ionique élevée, une stabilité chimique et une résistance à la dégradation, mais leur fragilité mécanique peut être un inconvénient pour certaines applications.

- Électrolytes composites solides :

Les électrolytes composites solides sont des matériaux hybrides qui combinent les propriétés des électrolytes polymères et céramiques. Ils sont généralement constitués d'une matrice polymère renforcée par des particules céramiques ou d'autres matériaux inorganiques. Les électrolytes composites solides offrent un compromis entre la conductivité ionique élevée des céramiques et la flexibilité mécanique des polymères.

Les électrolytes solides offrent plusieurs avantages pour les micro-supercondensateurs, tels que la sécurité améliorée, la stabilité thermique et chimique accrue, et la possibilité de créer des dispositifs miniaturisés et flexibles ¹⁰¹⁻¹⁰⁶. De plus, ils permettent d'atteindre des tensions de cellule plus élevées, augmentant ainsi l'énergie stockée, bien que leur conductivité ionique inférieure puisse limiter les performances en termes de puissance. Grâce à leur nature solide, les électrolytes solides facilitent les étapes de traitement propres à la microélectronique et minimisent les risques de fuite ou d'emballement thermique associés aux électrolytes organiques. Ils s'intègrent facilement dans les procédés de fabrication de dispositifs électroniques miniaturisés, tels que la photolithographie, la gravure ou le dépôt de couches minces, permettant de produire des micro-supercondensateurs compacts et adaptés aux applications nécessitant une intégration poussée avec les composants électroniques ¹⁰¹⁻¹⁰⁶.

Les batteries sont des dispositifs électrochimiques qui stockent de l'énergie en utilisant des électrodes positives et négatives immergées dans un électrolyte. Pour éviter le contact électrique direct entre les électrodes, les batteries utilisent généralement un matériau poreux appelé "séparateur". Dans le cas des batteries Li-ion équipées d'une électrode en lithium métal, ce séparateur joue un rôle crucial non seulement pour éviter le contact direct, mais également pour prévenir la croissance des dendrites de lithium. Ces dendrites, si elles traversent le séparateur, peuvent provoquer un court-circuit interne,

compromettant ainsi la sécurité et la performance de la batterie. Ce séparateur permet le transport des ions entre les électrodes à travers l'électrolyte tout en empêchant le contact électrique direct entre les électrodes. Le séparateur est souvent une feuille mince de matériau poreux d'une épaisseur comprise entre 25 μm et 200 μm ¹⁵⁵⁻¹⁵⁸.

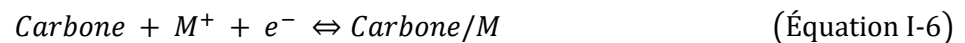
Contrairement aux batteries traditionnelles, les SCs et les MSCs présentent des électrodes extrêmement fines, séparées par une distance de l'ordre de quelques microns, rendant l'usage d'un séparateur superflu et potentiellement nuisible à la performance. Dans ces dispositifs, c'est précisément cet interstice réduit entre les électrodes qui prévient le contact direct et garantit une charge et décharge efficaces. Toutefois, il est crucial de maintenir une distance optimale : suffisamment faible pour favoriser une réponse électrique rapide, mais assez élevée pour éviter tout risque de court-circuit. La maîtrise précise de cette distance est donc essentielle pour assurer les performances souhaitées des MSCs.

4. Mécanisme et types de supercondensateurs

Selon les mécanismes de stockage de charge des matériaux d'électrode pour les SCs, les processus d'électrode peuvent être divisés en (i) stockage de charge de type capacitif (double couche électrique) (Figure I.8a), (ii) stockage de charge pseudocapacitif (Figure I.8b), et (iii) stockage de charge de type faradique (Figure I.8c) ^{23,110,113}.

a) Stockage de charge capacitif de type double couche (EDL) :

L'EDL est un mécanisme de stockage d'énergie qui stocke physiquement la charge par adsorption électrostatique à l'interface électrode/électrolyte, comme le montre la Figure I.8a [10]. Les matériaux EDL courants sont en carbone, tels que le carbone actif (AC), les nanotubes de carbone (CNT) et le graphène ^{35,159-161} ; la réaction à l'électrode lors du processus de charge peut être représentée par l'équation I-6 ²³ :



Où M^+ est un cation.

Une caractéristique remarquable des matériaux EDL est la vitesse de charge/décharge ultra-rapide, car il s'agit d'un processus de surface et qu'aucun transfert de charge ne se produit (processus non-faradique). La capacité (C) des électrodes EDL peut être obtenue à partir de l'équation I-1 (la même équation que la capacité d'un condensateur rapportée précédemment) ¹⁶² :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \times A \quad (\text{Équation I-1})$$

Où ϵ_r est la permittivité relative des électrolytes aqueux, ϵ_0 est la permittivité du vide, d est la distance entre les doubles couches électriques (0.1-1 nm) et A est la surface effective des matériaux d'électrode EDL qui est accessible aux ions d'électrolyte. Par conséquent, les performances EDL peuvent être améliorées en augmentant la surface effective des matériaux d'électrode.

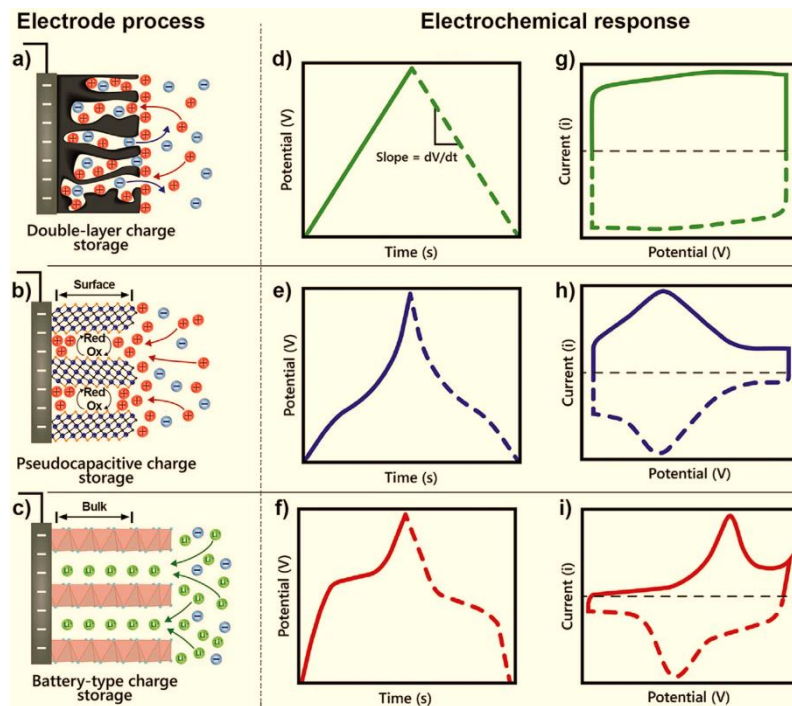


Figure 1.8 : Schéma illustrant les processus aux électrodes des AqSC. a) de type EDL, (b) de type pseudocapacitif et c) de type faradique, respectivement. Et leur réponse électrochimique correspondante : d-f) courbes GCD et g-i) courbes CV. Reproduit à partir de la référence ¹¹⁰.

Une autre caractéristique importante des matériaux EDL est la réponse électrochimique linéaire entre la charge stockée (ΔQ) et le changement de potentiel (ΔV), qui peut être représenté comme $C = \Delta Q/\Delta V$ (équation (I-2)) ¹⁶³. La relation linéaire implique que les matériaux EDL présente une signature de charge/décharge galvanostatique (GCD) en triangle isocèle (Figure 1.8d) et une signature de voltammétrie cyclique (CV) rectangulaire (Figure 1.8g) ¹⁴⁰. Ces caractéristiques électrochimiques sont les principales méthodes pour évaluer la performance électrochimique des matériaux EDL.

b) Stockage de charge pseudocapacitif

Comme le montre la Figure 1.8b, le stockage de charge pseudocapacitif se distingue par deux mécanismes principaux. D'une part, le mécanisme de redox de surface où la charge est stockée à travers des réactions d'oxydoréduction qui se produisent à (ou près) de la surface des matériaux, conduisant à de faibles temps de diffusion sur de courtes distances ¹⁶⁴⁻¹⁶⁷. D'autre part, le mécanisme d'intercalation pseudocapacitif implique la diffusion rapide des ions à travers des canaux ou des couches de conduction ionique au sein du matériau hôte, sans que celui-ci ne subisse de changement de phase ¹⁶⁵. Le processus pseudocapacitif est essentiellement une réaction de Faraday (avec une caractéristique non linéaire de $\Delta Q/\Delta V$) très rapide, mais qui « ressemble » à un comportement de type capacitif, c'est-à-dire une relation linéaire entre ΔQ et ΔV . Cela est dû au fait que la réaction est un processus contrôlé en surface, avec une épaisseur de surface beaucoup plus faible que la longueur de diffusion du transport de charge, ce qui entraîne une cinétique de réaction rapide ^{83,168,169}. Selon les différents processus de Faraday, l'effet pseudocapacitif peut être subdivisé en quatre catégories ¹⁷⁰ : (i) pseudocapacité de réduction-oxydation, c'est-à-dire l'adsorption/désorption électrochimique d'espèces réduites à la surface (ou à proximité de la surface) d'espèces d'oxyde, rencontré dans le dioxyde de ruthénium (RuO_2) ou le dioxyde de manganèse (MnO_2) ^{166,171-173}; (ii) pseudocapacité d'intercalation, c'est-à-dire que les ions (par exemple Li^+ et H^+) sont insérés (ou extraits) de manière réversible dans les tunnels/inter-espaces des matériaux, tels que le Nb_2O_5 , les carbures ou les nitrures de métaux de transition (MXenes) ou le disulfure de molybdène bidimensionnel (MoS_2) ¹⁷⁴⁻¹⁷⁷; (iii) pseudocapacité de dopage, c'est-à-dire le dopage et le « dédopage » réversibles dans des polymères

conducteurs, tels que le polypyrrole (PPy), la polypyridine (PPdi) et la polyaniline (PANI) ^{178,179}; et (iv) pseudocapacité de dépôt sous-potentiel, c'est-à-dire que les ions se déposent sur une interface électrode/électrolyte à des potentiels positifs à leur potentiel de réduction-oxydation réversible, tels que H⁺ sur Pt et Pt²⁺ sur Au ^{180,181}. Leurs équations de réaction correspondantes sont répertoriées dans le Tableau I-4.

Tableau I-4 : Équations réactionnelles représentatives de différentes réactions pseudocapacitives et de type batterie.

Mécanisme de réaction	Équations de réaction représentatives	Références
Pseudocapacité redox	$RuO_x(OH)_y + zH^+ + ze^- \leftrightarrow RuO_{x-z}(OH)_{y+z}$	182
Pseudocapacité d'intercalation	$Nb_2O_5 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xNb_2O_5$	183
Pseudocapacité du dopage	$PPy^{n+} \cdot nA^- + ne^- \leftrightarrow PPy + nA^-$	184
Dépôt sous-potentiel	$Au + xPt^{2+} + 2xe^- \leftrightarrow Au \cdot Pt$	180

c) *Stockage de charge de type faradique (type batterie)*

Similaire à la pseudocapacité par intercalation, le stockage de charge de type batterie est un processus d'intercalation d'ions accompagné d'une transformation de charge faradique (Figure I.8c) ²¹. Mais comparé au processus de contrôle de surface de la pseudocapacité, il est limité par un processus de diffusion d'ions à l'état solide (ou en volume), ce qui entraîne une cinétique lente ^{83,110,121}. Cependant, avec le développement de la nanotechnologie, lorsque les matériaux de type batterie traditionnels, tels que LiCoO₂ et V₂O₅, sont rendus de taille nanométrique, ils peuvent également présenter des caractéristiques de pseudocapacité, appelées pseudocapacité "extrinsèque" ^{165,170,185}. Cela rend parfois la frontière entre les matériaux de type batterie et les matériaux pseudocapacitifs floue ^{21,164}. Par conséquent, il est nécessaire d'adopter certaines méthodes pour distinguer les deux processus.

Pour distinguer les mécanismes de transfert de charge des matériaux pseudocapacitifs et de type batterie, une méthode consiste à étudier qualitativement leur réponse électrochimique, en se concentrant principalement les formes des courbes GCD (Figure I.8e et f) et CV (Figure I.8h et i) ^{21,110}. Pour les matériaux pseudocapacitifs, leurs courbes GCD presque linéaires présentent généralement une pente non linéaire faible, comme illustré dans la Figure I.8e. De même, leurs CV présentent des pics de réduction et d'oxydation larges qui s'écartent du rectangle (Figure I.8h). Dans certains cas, ces pics de CV sont trop larges pour être reconnus à l'œil nu, ce qui rend la forme presque identique au CV rectangulaire des matériaux EDL, tels que RuO₂ et MnO₂ ^{85,125,186}. Les matériaux de type batterie, en revanche, présentent une réponse électrochimique complètement différente. Ils sont facilement identifiés par les pics de d'oxydation/réduction nets dans leurs courbes CV (Figure I.8i) et les paliers (plateaux) de charge/décharge dans les courbes GCD (Figure I.8f).

Une autre méthode de distinction consiste à calculer quantitativement les paramètres cinétiques de stockage de charge intrinsèques des matériaux d'électrode en utilisant une série de tests CV dans une région de faible vitesse de balayage selon l'équation I-7 ¹⁸⁷:

$$i = av^b \quad (\text{Équation I-7})$$

Où *i* est le courant obtenu à une vitesse de balayage de *v*, et *a* et *b* sont des paramètres cinétiques. Le prérequis pour cette méthode est que tous les processus d'électrode faradiques sont considérés comme ayant à la fois des processus de surface et de diffusion, de sorte que le courant faradique total (*i*) est égal à l'équation I-8 :

$$i = i_{surf} + i_{diff} \quad (\text{Équation I-8})$$

Où i_{surf} et i_{diff} représentent le courant provenant des processus de surface et de diffusion, respectivement. Selon la loi de diffusion de Fick et le modèle de diffusion semi-infini de l'électrode, i_{diff} peut être obtenu à partir de cette équation I-9¹⁸⁸ :

$$i_{diff} = nFAC \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \left(\frac{\alpha n_{\alpha} F}{RT} \right)^{1/2} \cdot \pi^{1/2} \chi(bt) \quad (\text{Équation I-9})$$

En combinant les équations (I-7) et (I-9), lorsque la pente $b = 0,5$ comportement typiquement batterie. À l'opposé, lorsqu'on obtient une pente $b = 1$, cela indique un comportement pseudocapacitif. Dans ce cas, le mécanisme de stockage de charge est purement capacitif, sans implication significative de diffusion. Ce comportement est typique des SCs EDL où la charge est stockée par adsorption électrostatique. Pour des valeurs intermédiaires de b situées entre 0,5 et 1, cela indique la coexistence de mécanismes de diffusion et de stockage de charge capacitif, témoignant de la complexité des phénomènes en jeu dans certains matériaux d'électrode. l'équation (I-9) peut être simplifiée en équation (I-10), conformément à l'équation de Cottrell¹⁸⁹ :

$$i = av^{1/2} \quad (\text{Équation I-10})$$

Selon la relation linéaire ci-dessus (I-10) ($C = \Delta Q/\Delta V = i_{surf} t/ut$) pour le processus de surface, i_{surf} peut être obtenu à partir de l'équation (I-11)¹⁹⁰ :

$$i_{surf} = vC \quad (\text{Équation I-11})$$

En combinant les équations (I-7), (I-10) et (I-11), le courant faradique total, i , peut également être exprimé par l'équation (I-12) :

$$i = k_2v + k_1v^{1/2} \quad (\text{Équation I-12})$$

Où k_1v représente le courant pseudocapacitif contrôlé par la surface ; $k_2v^{1/2}$ représente le courant contrôlé par la diffusion. Sur cette base, la contribution du processus de surface et la contribution de la diffusion du processus de l'électrode faradique à différentes vitesses peuvent être quantitativement obtenues¹⁹¹. Ainsi, la distinction entre les mécanismes de stockage de charge pseudocapacitif et de type batterie est cruciale pour la conception des matériaux d'électrode, afin d'optimiser leurs performances électrochimiques pour diverses applications. En outre, en fonction des besoins, une combinaison des deux mécanismes peut être recherchée.

d) *Supercondensateurs asymétriques*

Un SC asymétrique est un dispositif de stockage d'énergie qui combine les caractéristiques des SCs à double couche électrique (EDL) et des SCs pseudocapacitifs⁸⁸. Il cherche à bénéficier des avantages de ces deux types de supercondensateurs : l'énergie élevée des pseudocapacitifs et la puissance élevée et la longévité des EDL. Dans un SC asymétrique, généralement, une des électrodes est de type EDL (généralement en carbone), tandis que l'autre est de type pseudocapacitif (utilisant des matériaux comme le dioxyde de ruthénium ou le dioxyde de manganèse). Ce type de configuration permet d'obtenir une capacité plus élevée que les SC EDL tout en conservant une puissance élevée. De plus, grâce à cette combinaison, ces SC peuvent atteindre une plus grande tension de fonctionnement, ce qui se traduit par une plus grande densité d'énergie stockée. Ils sont donc particulièrement prometteurs pour des applications nécessitant à la fois une haute puissance et une haute énergie, comme la régulation de fréquence dans les réseaux électriques ou le démarrage rapide des véhicules électriques.

e) Les supercondensateurs hybrides (SCs hybrides)

Les supercondensateurs hybrides (SCs hybrides) représentent une nouvelle catégorie de dispositifs qui visent à combler le fossé entre les performances des SCs à double couche EDL et les batteries ioniques conventionnelles. Les SCs hybrides combinent les caractéristiques des batteries lithium-ion (LIB) et des SCs, offrant une capacité intermédiaire en matière d'énergie tout en conservant des valeurs de puissance et de cyclabilité semblables à celles des SCs.

L'origine des SCs hybrides remonte au concept de SC asymétrique à base d'eau, où l'électrode négative est un charbon activé inerte et l'électrode positive est un oxyde actif de redox en surface, comme explicité avant cette partie. Ces systèmes ont été conçus pour rivaliser avec les EDLCs sans prétendre remplacer les batteries secondaires à haute énergie mais à faible puissance. Ces dispositifs hybrides visent à fournir à la fois une haute énergie et une haute puissance en une seule unité, utilisant des matériaux d'électrode pour batteries (soit cathode, soit anode) associés ou face à des matériaux d'électrode SCs comme par exemple le carbone activé.

En termes de performance, les batteries lithium-ion commerciales, comme celles de Panasonic, offrent une énergie spécifique supérieure à 200 Wh.kg^{-1} , mais une puissance spécifique ne dépassant pas 350 W.kg^{-1} . Par opposition, la plupart des supercondensateurs commerciaux peuvent atteindre des valeurs de puissance spécifique aussi élevées que 10 kW.kg^{-1} , mais avec des énergies spécifiques dans la gamme des 5 Wh.kg^{-1} . Les SCs hybrides, quant à eux, peuvent produire des valeurs énergétiques 4 ou 5 fois supérieures à celles des EDLCs. Ces performances sont rendues possibles grâce à un électrolyte de batterie à base de carbonate offrant une tension de dispositif supérieure (environ $4,2 \text{ V}$) par rapport aux SCs standard (environ $2,7 \text{ V}$), avec au moins une des électrodes stockant la charge par des mécanismes batteries (en 'bulk')¹⁹²⁻²⁰⁰.

Les SCs hybrides présentent un potentiel particulier pour les applications de freinage régénératif²⁰¹, offrant une solution viable pour la récupération d'énergie. Cependant, ils ne sont pas destinés à remplacer complètement les batteries Li-ion (LIB) ou (Na-ion) les NIB en matière de densité énergétique. Les défis tels que l'efficacité coulombique (E_c) restent, avec des exigences élevées pour la durabilité sur plus de 100 000 cycles, ainsi qu'une attention particulière à la perte (E_c) induite par l'interface électrolyte solide (SEI) et la nécessité d'éviter la formation de dendrites de Li ou Na¹⁹³.

5. Différentes configurations des SCs

L'AqSC est un dispositif de stockage d'énergie électrochimique qui stocke l'énergie par des processus électrostatiques et/ou faradiques à grande vitesse à l'interface électrode/électrolyte, ce qui lui confère une densité de puissance élevée et un taux de charge/décharge rapide^{169,202,203}. Il se compose de deux électrodes, l'anode et la cathode, immergées dans un électrolyte et séparées par une barrière physique (électrolyte liquide ou solide, distance entre électrodes ou parfois un séparateur physique poreux) (Figure I.9). Selon les mécanismes de stockage de l'énergie examinés dans la section précédente, les dispositifs AqSC peuvent être divisés en condensateurs électriques à double couche (EDL ; Figure I.9a), pseudocapacitifs (symétrique, Figure I.9b) et hybrides (HSC ; Figure I.9c)²⁰⁴⁻²⁰⁶, et si les deux électrodes sont de même nature chimique, les AqSC seront dits symétriques et asymétriques si elles sont de nature chimique différente^{121,207,208}. L'utilisation d'une configuration asymétrique permet d'élargir efficacement la plage de tension de fonctionnement du dispositif, car les deux électrodes peuvent avoir des fenêtres de potentiel thermodynamiquement stables complémentaires. Par conséquent, presque toutes les AqSC à haute tension actuellement développés ont des configurations asymétriques^{186,209-211}. Il convient cependant de noter que la définition des supercondensateurs asymétriques (ASCs) dans la littérature est actuellement « incohérente ». En effet, il y a trois points de vue principaux, comme suit : (i) certains chercheurs pensent que les ASCs ne se réfèrent qu'aux pseudocapacitifs, et que les hybrides et les doubles couches ne sont pas inclus^{23,164}

; (ii) un autre point de vue est que les ASCs incluent à la fois les pseudocapacitifs et les hybrides, et que les EDLs ne sont pas inclus⁸³ ; et (iii) d'autres chercheurs pensent que les ASCs se réfèrent à tous les SCs composés de deux électrodes différentes, de sorte que les ASCs comprennent non seulement les pseudocapacitifs et les HSCs, mais aussi les EDLCs avec deux électrodes EDLC différentes (comme une charge de masse différente ou des matériaux avec des types de carbone différents)¹²¹. Ces points de vue « incohérents » prêtent à confusion. Nous pensons que le troisième point de vue sur la définition des ASC est le plus raisonnable, car la définition est cohérente avec le sens original du mot "asymétrique". Par conséquent, les ASCs sont les SCs composés de deux électrodes capacitatives différentes. Ce "différent" inclut des structures, des charges de masse, des mécanismes de stockage de charge et même simplement des groupes fonctionnels différents. Les matériaux d'électrode pour les AqSCs comprennent (i) les carbones poreux, tel que les charbons actifs, les nanotubes de carbone ou le graphène^{191,212,213} ; (ii) les polymères conducteurs, tel que le PPy, le PANI ou le PPdi^{178,179,214} ; (iii) les oxydes métalliques, tel que RuO₂, MnO₂, le trioxyde de molybdène (MoO₃) ou le pentoxyde de vanadium (V₂O₅)^{166,215-217} ; (iv) les nitrures métalliques, tels que le nitrure de titane (TiN) ou le nitrure de vanadium (VN)²¹⁸⁻²²⁰ ; et (v) d'autres matériaux « émergents » développés ces dernières années, tels que les MXenes, le MoS₂, ou certains composés métallo-organiques conducteurs (MOFs conducteurs)^{175,177,221,222}. Les nitrures et oxydes de métaux de transition en couche mince seront discutés en détail dans les sections suivantes I.D.

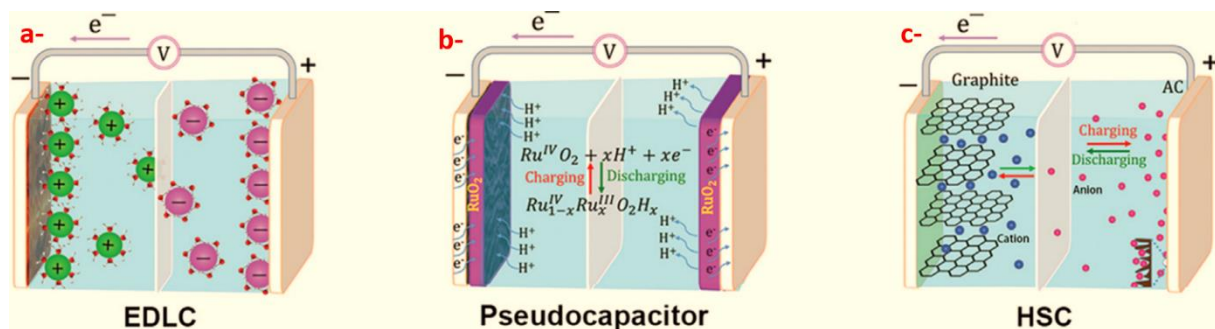


Figure I.9 : Représentation schématique de l'EDLC a), de la pseudocapacité b) et de l'HSC c). Reproduit depuis la ref¹²¹

6. Comprendre les potentiels électrochimiques des SCs aqueux (AqSCs)

Le potentiel électrochimique, ou tension à vide (V_{OCV}), d'un AqSCs asymétrique fonctionnel est la différence de potentiel entre les interfaces électrode/électrolyte, lorsque aucun courant ne traverse les deux électrodes^{223,224}. Pour obtenir un AqSCs asymétrique fonctionnel, il est essentiel d'étudier le potentiel de son électrode, la microstructure de ses interfaces électrode/électrolyte, et comment ils contrôlent et maintiennent la tension et la réactivité.

La nature des interfaces électrode/électrolyte détermine le potentiel de l'électrode et la tension de sortie d'un dispositif électrochimique. Plusieurs modèles d'interfaces ont été développés depuis les années 1850 pour mieux comprendre ces interfaces, comme les modèles de la double couche électrique (EDL)²²⁵⁻²²⁸. Le modèle Stern est actuellement le modèle EDL largement accepté. Il consiste en une couche compacte linéaire (cette couche interne absorbe les ions de petite taille et les petites molécules neutres) et une couche de diffusion non linéaire (absorbe les ions solvatés de grande taille) comme représenté dans la Figure I.10. Par conséquent, la tension des AqSC est essentiellement la différence de potentiel d'électrode dans les régions EDL de deux électrodes opposées (ψ_n et ψ_p , respectivement Figure I.10).

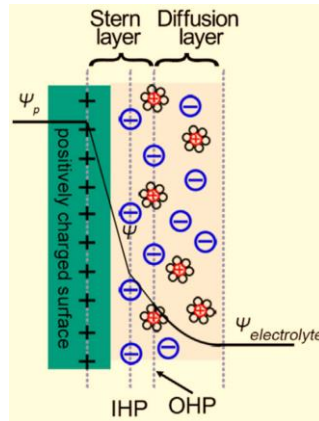


Figure I.10 : Illustration de l'évolution du modèle EDL de Stern et du potentiel d'électrode correspondant.

Puisque le potentiel réel d'une électrode ne peut être mesuré directement, nous utilisons sa valeur relative comparée à une référence standard (un étalon), le potentiel relatif de l'électrode (φ), qui peut être facilement mesuré et réglé, est généralement utilisé pour étudier les évolutions de la tension des AqSC ²²⁹. La Figure I.11a présente l'effet de φ sur la configuration énergétique des deux côtés de l'interface électrode/électrolyte. Du côté de l'électrode, le taux d'occupation ($f(E)$) du niveau d'énergie électronique (E) est conforme à la fonction de distribution de Fermi-Dirac (équation I-13) ¹⁴⁹.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_f}{kT}}} \quad (\text{Équation I-13})$$

Où k est la constante de Boltzmann ($k \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T la température. E_f (énergie de Fermi) est le niveau le plus élevé des électrons dans une bande d'énergie d'électrode à une température de 0 K, et sa valeur est égale à l'énergie potentielle électrochimique (μ) d'une électrode à 0 K. Par conséquent, l' E_f (ou μ) des électrodes est un paramètre de base qui caractérise les propriétés électroniques intrinsèques des matériaux de stockage d'énergie électrochimique ^{224,230}. Du côté de l'électrolyte (Figure I.11), l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires les moins occupées et les plus occupées (HOMO et LUMO, respectivement) de l'électrolyte liquide détermine sa plage de tension stable ^{230,231}.

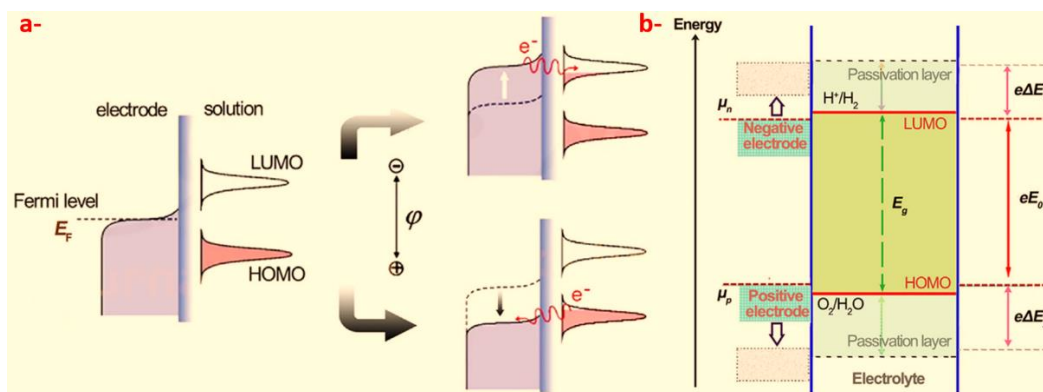


Figure I.11: Illustration pour comprendre le potentiel électrochimique μ . a) Schéma de l'effet du potentiel d'électrode sur l'énergie de part et d'autre de l'interface électrode/électrolyte. b) Énergies relatives de la fenêtre de l'électrolyte E_g et relation entre les potentiels électrochimiques des électrodes et l'HOMO ou le LUMO de l'électrolyte.

Comme illustré dans la Figure I.11a, les plus hauts niveaux d'énergie occupés (HOMO) et les plus bas niveaux d'énergie non occupés (LUMO) de l'électrolyte jouent un rôle clé en tant que niveaux donneur et accepteur d'électrons, respectivement ⁸³. Lorsque le niveau de Fermi (E_f) ou le potentiel chimique

(μ) du côté de l'électrode est inférieur à l'HOMO de l'électrolyte aqueux, des électrons sont transférés depuis l'électrode vers l'HOMO de l'électrolyte, entraînant une réaction d'oxydation. Inversement, lorsque E_F est supérieur au LUMO de l'électrolyte aqueux, les électrons sont transférés de l'électrode à l'électrolyte, entraînant une réaction de réduction. La valeur de E_F change en régulant le potentiel de l'électrode. En appliquant un potentiel excessivement positif (ou négatif) à l'électrode, E_F de l'électrode diminuera en dessous de l'HOMO (ou augmentera au-dessus du LUMO), provoquant une réaction d'oxydation (ou de réduction). Par conséquent, pour garantir la stabilité et la sécurité des AqSC, E_F (ou μ) des électrodes positives ne doit pas être inférieur à l'HOMO, et celui des électrodes négatives ne doit pas être supérieur au LUMO comme le montre la Figure I.11b.

De plus, la différence entre E_F (ou μ) des matériaux d'électrode positive et négative (μ_p et μ_n , respectivement) détermine la tension en circuit ouvert (V_{OCV}) des dispositifs, comme indiqué dans l'équation (I-14):

$$V_{OCV} = \frac{\mu_n - \mu_p}{e} \quad (\text{Équation I-14})$$

Ici, 'e' représente la charge élémentaire, c'est-à-dire la charge électrique portée par un électron, avec une valeur d'environ 1.6×10^{-19} coulombs. Ainsi, la tension en circuit ouvert est obtenue en convertissant la différence d'énergie chimique par mole d'électrons entre les deux électrodes en volts. Pour certains matériaux d'électrodes AqSCs, en particulier les matériaux pseudocapacitifs, en raison des effets cinétiques, une couche de passivation se forme à l'interface électrode/électrolyte au cours des processus de charge/décharge ²²⁹. Comme le montre la Figure I.11b, la couche de passivation élargit l'écart intrinsèque entre HOMO et LUMO (E_g , correspondant à une tension de E_0) et augmente le surpotentiel d'oxydation/réduction (ΔE_1 et ΔE_2), contribuant ainsi à l'élargissement de la fenêtre de tension des AqSCs ($E_0 + \Delta E_1 + \Delta E_2$).

7. Critères de sélection des éléments constitutifs des AqSCs

L'élaboration d'un supercondensateur asymétrique aqueux (AqSC) performant et fiable repose sur une série de facteurs complexes. L'objectif principal est de maximiser la fenêtre de potentiel du dispositif, ce qui requiert une compréhension approfondie des caractéristiques intrinsèques de chaque composant, y compris les matériaux d'électrode, les ions dans les électrolytes aqueux et l'interaction énergétique entre ces éléments ^{23,113,131,232}. La performance électrochimique des dispositifs de stockage actuel est grandement influencée par le choix des matériaux d'électrode. Ces matériaux sont souvent dérivés de divers éléments chimiques, dont certains sont connus pour leur toxicité et leur impact environnemental. Par exemple, le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le lithium (Li), le cobalt (Co) et le nickel (Ni) sont largement utilisés malgré leurs risques potentiels pour la santé et l'environnement et la raréfaction de certaines ressources.

La conception des matériaux d'électrode doit donc prendre en compte à la fois les performances électrochimiques et les aspects environnementaux et sanitaires. Le vanadium (V), par exemple, est couramment utilisé dans les supercondensateurs, mais ses composés tels que V_2O_5 , V_2O_3 et VO_2 présentent une toxicité notable ^{233,234}. Ces composés peuvent provoquer des irritations et, en cas d'exposition prolongée, ils peuvent avoir des effets néfastes sur les systèmes cardiovasculaire et nerveux, ainsi que sur l'environnement. Il est à noter que le nitrure de vanadium (VN), qui est moins toxique que le V_2O_5 , V_2O_3 et VO_2 , est également majoritairement utilisé dans les SCs.

La recherche a également identifié de nouveaux éléments à moindre risque, tels que le potassium (K) ²³⁵⁻²³⁷, le calcium (Ca) ^{238,239}, le sélénium (Se) ²⁴⁰⁻²⁴², le niobium (Nb) ²⁴³⁻²⁴⁵, le molybdène (Mo) ^{176,246-248} et le tungstène (W) ²⁴⁹⁻²⁵¹. Ces éléments, lorsqu'ils sont incorporés dans des matériaux d'électrode comme les nitrures de métaux de transition, peuvent offrir performances électrochimiques correctes

(Nous allons examiner plus en détail ces métaux dans la section I.D dédiée aux micro-supercondensateurs), tout en étant plus respectueux de l'environnement et de la santé humaine ²⁵².

Un autre paramètre clé à considérer lors de la conception des matériaux d'électrode est l'électronégativité. Cette propriété, qui réfère à la capacité d'un atome à attirer les électrons, a un impact significatif sur le potentiel électrochimique des matériaux d'électrode (μ_p et μ_n) ^{253,254}. L'électronégativité, qui augmente de gauche à droite et de bas en haut dans le tableau périodique des éléments (Figure I.12), influence également le type de liaison chimique formée dans les composés métalliques. Par exemple, une grande différence d'électronégativité entre le métal (M) et le ligand (X) entraîne la formation de liaisons plus ioniques, influençant ainsi la densité de la structure et la stabilité du cristal ou de la phase des matériaux d'électrode ^{255,256}. En outre, l'énergie de liaison peut être modulée entre deux extrêmes - les liaisons purement ioniques et les liaisons purement covalentes - permettant ainsi de modifier le potentiel de l'électrode en ajustant l'énergie de liaison du matériau ²⁵⁵⁻²⁵⁸.

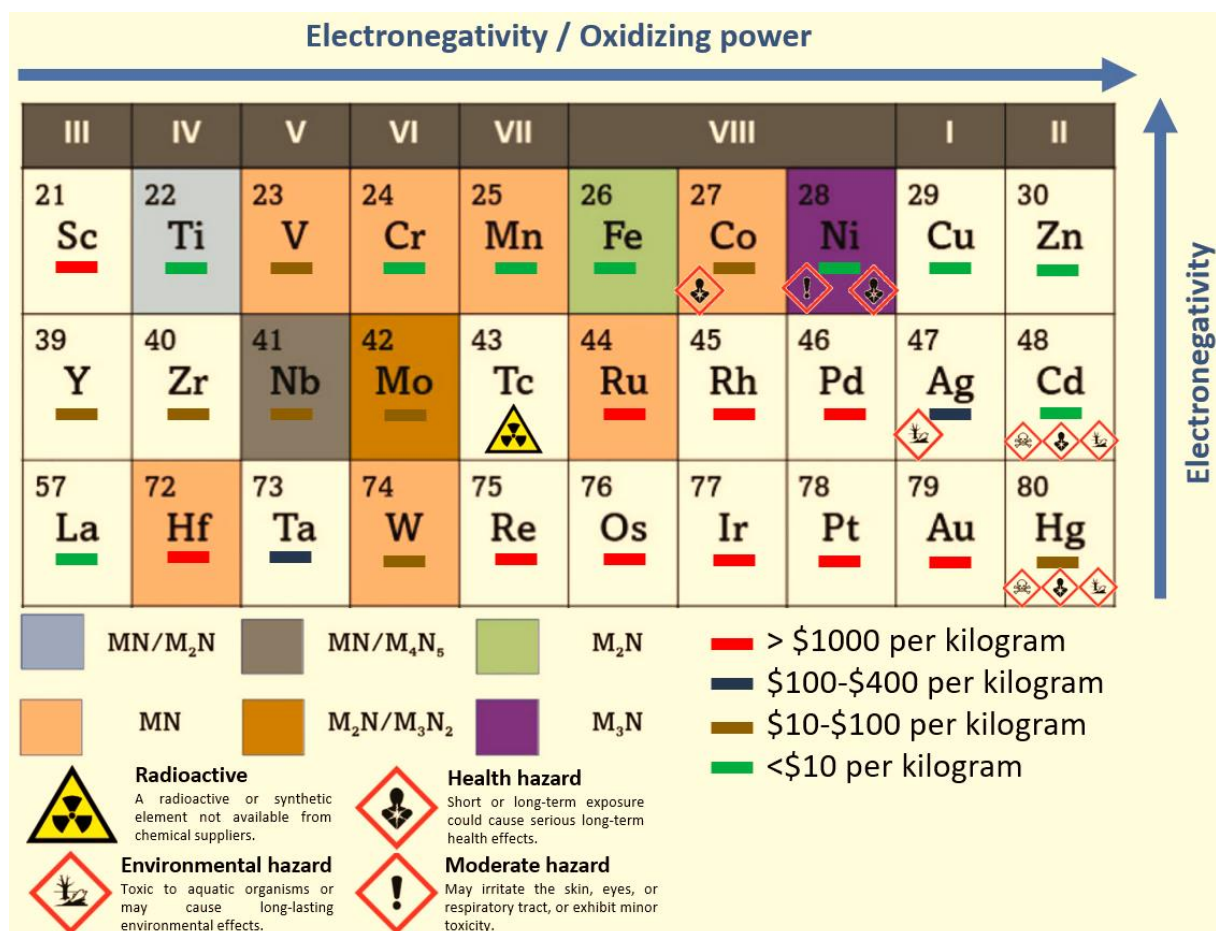


Figure I.12 : Cette figure illustre les critères de sélection des éléments constitutifs pour les AqSCs. Les différentes couleurs en arrière-plan distinguent les phases électrochimiquement actives ²⁵². Des lignes de différentes couleurs tracées sous les éléments donnent une indication d'intervalle sur le coût de l'élément par kilogramme ²⁵⁹. Les pictogrammes, conformes au Système Général Harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH), symbolisent diverses propriétés, telles que la toxicité, la radioactivité, etc. ²⁶⁰. Enfin, les flèches dénotent la tendance de l'électronégativité et de la puissance d'oxydation dans cette section du tableau périodique ¹³⁶.

Enfin, pour optimiser la performance des AqSCs, l'extension de la fenêtre de potentiel des matériaux d'électrode est une approche cruciale. Au fil des années, plusieurs méthodes ont été élaborées pour élargir la fenêtre de potentiel de divers matériaux d'électrode ^{124,261,262}. Ces méthodes reposent sur deux principes de conception principaux : (i) exploiter pleinement la plage de tension stable

thermodynamique des matériaux d'électrode existants en modifiant leurs propriétés intrinsèques, par exemple en ajustant la structure cristalline ou en ajoutant des dopants ^{263,264} ; et (ii) étendre la plage de tension au-delà des limites thermodynamiques en inhibant les cinétiques de dissociation de l'eau. Cette dernière stratégie peut être réalisée par l'utilisation de matériaux d'électrode spécifiques qui sont résistants à la dissociation de l'eau, ou par la modification de l'électrolyte pour ralentir la réaction de dissociation, préservant ainsi l'intégrité des matériaux d'électrode et augmentant la capacité de stockage d'énergie du dispositif ²⁶⁵⁻²⁷⁵.

La Figure I.13 illustre bien ces concepts en montrant les fenêtres de potentiel électrochimique stable de différents matériaux d'électrode actifs dans un électrolyte aqueux ²⁶⁵⁻²⁷⁵. On peut noter que tous les potentiels affichés sont normalisés par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène : Hg/HgO ($E = +0.098$ V), Ag/AgCl ($E = +0.197$ V), et l'électrode au calomel saturée (SCE, $E = +0.241$ V). Le diagramme de Pourbaix (à gauche de la Figure I.13) fournit également des informations précieuses sur les conditions de stabilité des différents éléments dans un milieu aqueux. Ces informations peuvent être utiles pour le choix et la conception des matériaux d'électrode en vue d'optimiser les performances des AqSCs."

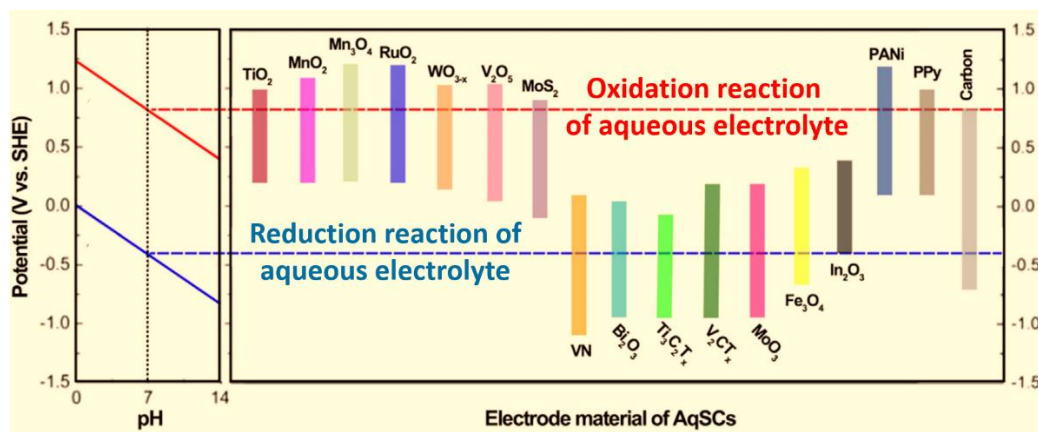


Figure I.13 : Diagramme de Pourbaix à gauche et plages de potentiel électrochimique stable de différents matériaux actifs d'électrode dans un électrolyte aqueux à droite. Il convient de noter que tous les potentiels affichés sont normalisés par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène : Hg/HgO ($E = +0.098$ V), Ag/AgCl ($E = +0.197$ V), et l'électrode au calomel saturée (SCE, $E = +0,241$ V) ¹³⁶.

En somme, la conception des AqSCs nécessite une approche holistique qui prend en compte les performances électrochimiques, le coût, la sécurité, ainsi que l'impact environnemental et sanitaire des matériaux d'électrode. Avec une sélection judicieuse des éléments chimiques et une conception appropriée des matériaux d'électrode, il est possible de développer des AqSCs qui répondent à ces exigences tout en offrant d'excellentes performances en termes de stockage de l'énergie.

D. État de l'art des micro-dispositifs de stockage d'énergie : miniaturisation, applications, et utilisation de nitrures et d'oxydes/hydroxydes de métaux de transition en tant que micro-électrodes pseudocapacitives.

1. Importance et enjeux de la miniaturisation des dispositifs de stockage d'énergie

Avec la montée rapide de l'ère numérique, l'évolution technologique a engendré un besoin impérieux de dispositifs électroniques plus petits, plus légers et plus efficaces. Au cœur de cette révolution se trouve la miniaturisation des dispositifs de stockage d'énergie, un domaine crucial pour la portabilité, l'efficacité et la connectivité des appareils électroniques modernes. Les défis posés par la miniaturisation ne sont pas uniquement liés à la réduction de la taille, mais aussi à la capacité

d'assurer que ces dispositifs miniaturisés offrent des performances comparables, voire supérieures, à leurs homologues plus grands. La miniaturisation des dispositifs de stockage d'énergie, tels que les batteries et les SCs, joue un rôle essentiel dans la viabilisation des réseaux de capteurs pour l'Internet des Objets (IoT), la surveillance environnementale, les applications médicales et bien d'autres domaines. Cependant, alors que les avantages de la miniaturisation sont nombreux, ils s'accompagnent également de défis techniques et scientifiques majeurs qui doivent être abordés pour réaliser pleinement leur potentiel. Dans cette optique, ce chapitre se propose de faire un état des lieux et d'explorer l'importance et les enjeux associés à la miniaturisation des dispositifs de stockage d'énergie, en soulignant à la fois les avantages offerts et les défis à relever.

a) *Le processus de miniaturisation : Avantages et défis*

La miniaturisation des dispositifs de stockage d'énergie, en particulier des MSCs, est une réponse aux exigences des applications modernes nécessitant des dispositifs de petite taille mais à haute performance.

- Avantages :
 - ✓ Taille réduite : L'atout le plus évident est la capacité de rendre les dispositifs plus petits, plus légers et plus portables, adaptés aux applications comme l'électronique portable et IoT.
 - ✓ Économie d'énergie : Les dispositifs miniaturisés peuvent fonctionner avec des niveaux d'énergie réduits, favorisant une plus grande durée de vie des batteries et une meilleure efficacité.
 - ✓ Intégration et multifonctionnalité : Grâce à leur petite taille, ces dispositifs peuvent être intégrés dans une variété d'applications, allant des capteurs médicaux à la surveillance environnementale.
- Défis :
 - ☒ Limites techniques : Avec la réduction de la taille, les défis liés à la fabrication, à la performance et à la durabilité s'intensifient.
 - ☒ Densité d'énergie et de puissance : Alors que la demande d'énergie pour de nombreuses applications est constante ou en augmentation, il est difficile de maintenir une densité d'énergie suffisante dans des dispositifs plus petits.
 - ☒ Cycle de vie : Le nombre de cycles de recharge d'un MSC ou d'une micro-batterie est crucial pour sa durabilité. La miniaturisation peut parfois compromettre cette longévité.

b) *Les topologies possibles pour les μ -électrodes de MSCs*

La conception et la fabrication de MSCs efficaces exigent une attention particulière à la structure des μ -électrodes. Diverses topologies ont été explorées pour maximiser les performances :

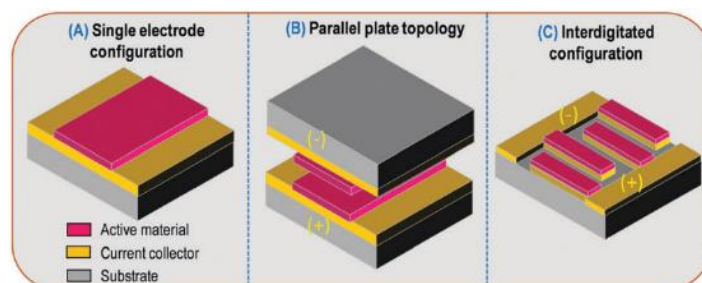


Figure 1.14 : Aperçu des topologies utilisées dans le domaine des micro-supercondensateurs ²⁷⁶.

- Configuration à Électrode Unique (Figure 1.14A) : Il s'agit d'une configuration de base où la capacité est normalisée par la surface. Cette configuration permet d'étudier les propriétés des matériaux ²⁷⁶.

- Topologie à Plaques Parallèles ou face à face (Figure I.14B) : Parmi les topologies, la configuration à plaques parallèles est la plus efficace lorsqu'on est limité en espace. La capacité surfacique du MSC dans cette configuration est la moitié de la capacité de surface de l'électrode unique pour un dispositif symétrique. Cependant, malgré son efficacité en termes d'utilisation de surface, le volume total du MSC est doublé car deux substrats sont nécessaires pour soutenir les dépôts des deux électrodes. Entre les plaques se trouve un électrolyte liquide ou gel, augmentant le volume global, le rendant moins adapté aux applications MSC. La complexité provient de la difficulté à déposer une électrode sur des électrolytes liquides ou en gel, en particulier si la déposition sous vide est utilisée. Cette configuration est souvent considérée comme technologiquement impraticable ²⁷⁶.
- Configuration Interdigitée (Figure I.14C) : Pour répondre aux préoccupations de volume, cette configuration place les deux électrodes sur le même plan (ou substrat). C'est la plus adaptée pour les applications MSC. Cependant, la matière active par électrode est réduite d'un facteur de 2 à cause de l'espace entre les électrodes interdigitées, ce qui signifie que la capacité de surface du MSC est moins du quart de la capacité surfacique d'une seule électrode. Malgré cela, cet espace est essentiel car il définit la localisation et l'épaisseur de l'électrolyte. Plusieurs formes pour les électrodes interdigitées ont été étudiées, avec des conceptions en forme de spirale émergeant pour améliorer les densités d'énergie et de puissance ²⁷⁶.

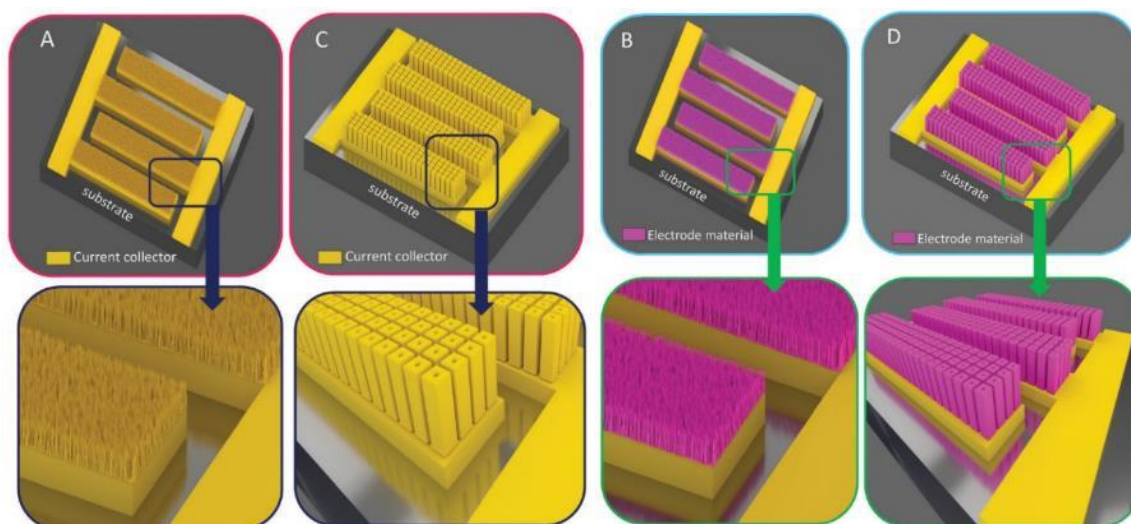


Figure I.15 : Vue d'ensemble des architectures 3D utilisées pour améliorer la densité énergétique des MSCs : des nanostructures aux échafaudages microstructurés. (A) Le collecteur de courant nano-architecturé des MSCs basé sur des topologies interdigitées est recouvert du matériau actif (couches roses, B). Dans ce cas, la quantité de matériau actif est limitée en épaisseur en raison du faible espacement entre deux nanostructures (typiquement moins de 50 nm) alors que la surface spécifique de cette technologie à l'échelle nanométrique est élevée. (C) Collecteur de courant micro-structuré dans une configuration MSC 3D interdigitée basée sur la technologie des micro-tubes ²⁷⁷. (D) Matériau actif déposé sur le collecteur de courant à micro-tubes 3D. Dans cette configuration, l'épaisseur du matériau de l'électrode est supérieure à celle de la technologie à l'échelle nanométrique (espacement plus important entre deux microstructures) et les électrodes 3D fabriquées sont robustes d'un point de vue technologique ²⁷⁶.

Les MSCs souffrent d'une densité énergétique limitée, ce qui représente un défi pour alimenter des capteurs destinés aux applications IoT. L'idée des systèmes de stockage d'énergie électrochimique en 3D (Figure I.15) a été étudiée depuis plus de 15 ans, notamment pour les micro-batteries ²⁷⁸⁻²⁸², avec un focus particulier sur la fabrication de micro-batteries Li-ion tout solide en 3D. Ces défis comprennent la difficulté de fabriquer des architectures 3D efficaces et de déposer de manière conforme le matériau actif sur le gabarit 3D.

Les micro-batteries planaires et 3D sont construites en empilant chaque couche les unes sur les autres ²⁸³⁻²⁸⁷. En raison des problèmes liés à l'électrolyte (électrolyte solide avec haute conductivité ionique) pour les MSCs, cette configuration empilée n'est pas adaptée, ni du point de vue planaire ni du point de vue 3D. Une alternative réside dans les MSC 3D à topologie à plaques parallèles, bien qu'il y ait des défis d'intégration microélectronique. Les topologies interdigitées 3D (Figure I.15) présentent des avantages en termes d'intégration système et de facilité de connexion parallèle et en série. Pourtant, leur densité énergétique est la moitié de celle obtenue avec la topologie à plaques parallèles.

Il existe une grande variété de modèles nano-structurés étudiés pour les MSC. Cependant, ces structures peuvent souffrir d'un manque d'espace pour un dépôt conforme de matériaux actifs ou d'un manque de robustesse, ce qui peut freiner leur transfert technologique. Pour contrer cela, des gabarits 3D micro-structurés verticalement alignés peuvent être utilisés. Ces gabarits offrent une robustesse et permettent un réglage fin des paramètres géométriques.

La conception d'un MSC 3D est un équilibre délicat entre la surface spécifique, l'épaisseur du matériau (Les contraintes mécaniques présentes dans les films minces s'intensifient avec leur épaisseur, pouvant conduire à une délamination de la couche.), la robustesse, et le niveau de préparation technologique visé. L'optimisation de ces dispositifs nécessite de prédire le facteur d'amélioration de la surface (AEF) du gabarit 3D, en ajustant les diamètres des structures 3D et l'espacement entre elles. Pour une compréhension approfondie de l'AEF et de son rôle dans ces dispositifs, le lecteur est renvoyé à la publication d'origine ²⁷⁶.

L'électrodéposition en solution est l'une des meilleures méthodes pour déposer des couches de matériaux d'électrode de manière conforme sur un gabarit 3D, et elle a été utilisée pour différents matériaux ^{277,288-292} comme MnO_2 et RuO_2 ainsi que pour des polymères conducteurs ^{293,294}. Le dépôt par couche atomique (ALD) est la seconde méthode de choix pour faire ces matériaux d'électrodes 3D.

En conclusion, la conception et la fabrication de MSC 3D sont prometteuses pour améliorer la densité énergétique, mais elles présentent des défis techniques qui doivent être adressés pour réaliser leur plein potentiel.

c) Diverses applications des micro-dispositifs de stockage d'énergie

La miniaturisation des dispositifs de stockage d'énergie ouvre la porte à une multitude d'applications innovantes :

- **Implants médicaux** : Les MSCs peuvent être utilisés pour alimenter des dispositifs médicaux implantables comme des stimulateurs cardiaques ou des neurostimulateurs. Par exemple, Kim et al. ²⁹⁵ ont développé un matériau d'électrode flexible qui peut être utilisé pour alimenter ces implants. De plus, Sheng et al. ²⁹⁶ ont présenté un supercondensateur basé sur MoO_x , qui a fonctionné efficacement pendant un mois dans un environnement simulant le corps humain.

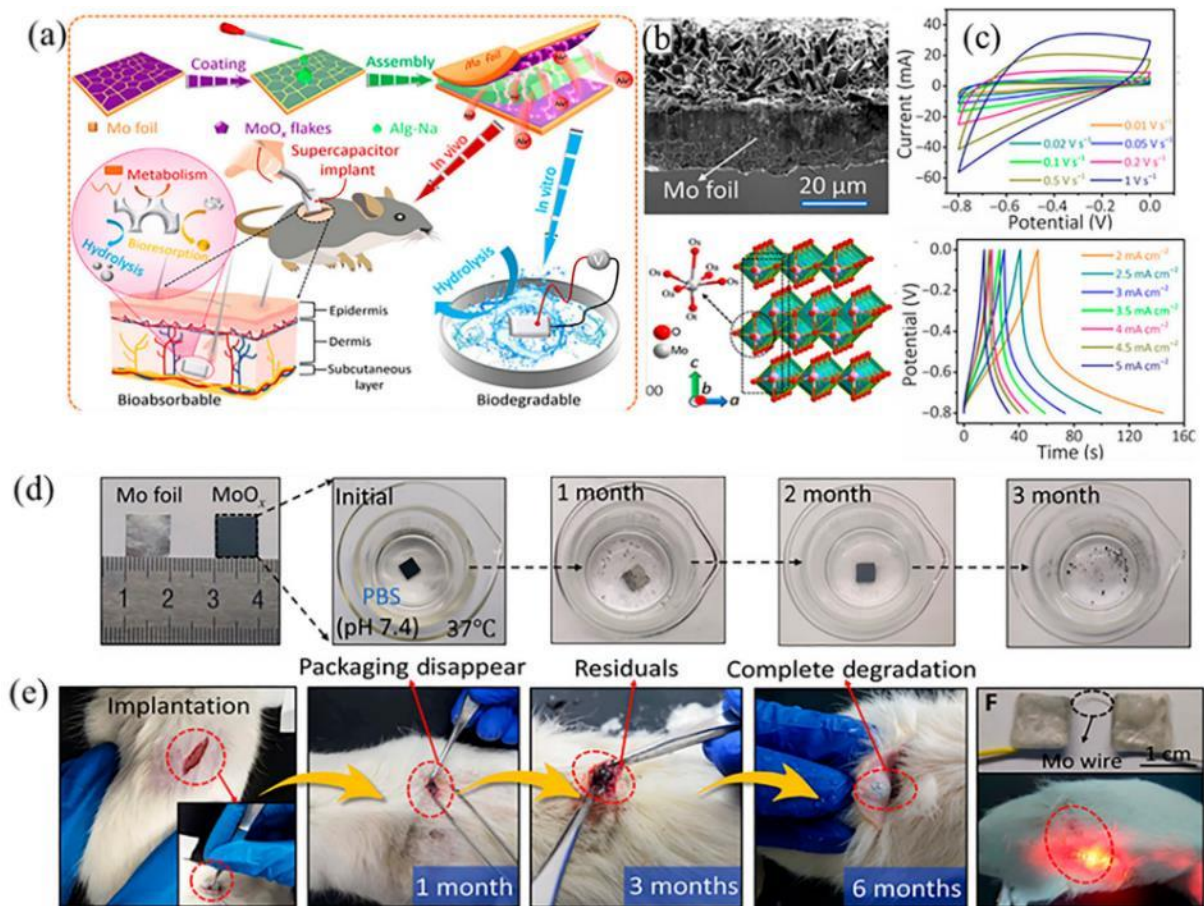


Figure 1.16 : a) Illustrations détaillant la méthode de synthèse et les utilisations potentielles des MSCs biodégradables. b) Image obtenue par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) accompagnée de la structure cristallographique de l'électrode MoO_x . c) Profils de voltammétrie Cyclique (CV) et de Charge-Décharge Galvanostatique (GCD) pour l'électrode MoO_x . d) Documentation photographique séquentielle du processus de dissolution d'une électrode MoO_x unique (dimensions : 1 cm \times 1 cm) lorsqu'elle est immergée dans une solution saline tamponnée au phosphate avec un pH de 7,4, maintenue à 37°C. e) Étude de la dégradation in vivo de l'implant SC dans la région sous-cutanée des rats Sprague Dawley ²⁹⁶.

- Système d'alimentation portable : Gao et al. ²⁹⁷ ont développé un MSC comestible et biocompatible qui peut être ingéré et ne provoque aucune réaction indésirable, ouvrant la porte à de nouvelles applications médicales et alimentaires. Le dispositif peut suivre les signaux biophysiques tels que les ondes de pouls, les mouvements musculaires et la pression plantaire. Par exemple, il peut prédire avec précision les postures de l'articulation du genou pour une meilleure rééducation après une chirurgie orthopédique.

- Applications industrielles : Les MSCs, combinés à une technologie de charge sans fil innovante (WCC), offrent une recharge efficace sans contact, présentant un potentiel notable pour des utilisations telles que les jouets électroniques, comme illustré par Gao et al. ²⁹⁸, ou pour des applications électroniques nécessitant une haute tension, telles que les micro-robots, les circuits électroniques flexibles, les dispositifs vestimentaires intelligents et les batteries portables, comme décrit par Bai et al. ²⁹⁹. Pang et al. ³⁰⁰ ont conçu un MSCs intégré sur un substrat de film Kapton. Les électrodes interdigitées du MSC sont constituées de films minces de nanotubes de carbone (CNT) façonnés par découpe laser. L'énergie est captée grâce à un générateur triboélectrique nanométrique cylindrique multicouche qui convertit l'énergie cinétique des branches d'arbres. Cette énergie est ensuite stockée dans le MSC, optimisant ainsi la surveillance environnementale et la détection d'incendies de forêt.

En conclusion, les MSCs offrent une gamme étendue d'applications potentielles, allant des dispositifs médicaux aux applications de surveillance de sites industriels, grâce à leurs propriétés uniques. Ainsi, l'évolution constante de la technologie de miniaturisation promet de révolutionner encore davantage les applications modernes, en fournissant des solutions de stockage d'énergie efficaces et adaptées. Maintenant que des dispositifs miniatures existent et sont capables de fournir suffisamment d'énergie, les applications potentielles restent encore, pour la plupart, à inventer.

2. Exploration des nitrures de métaux de transition (TMNs) pour les MSCs : Fabrication, propriétés et performances

Pour le moment, les nitrures de métaux de transition (TMNs) n'ont pas été autant étudiés que les électrodes à base de carbone ou d'oxydes nanoporeux pour les supercondensateurs. Précurseur, Conway et ses collaborateurs³⁰¹ ont démontré en 1988 que le nitrure de molybdène pouvait être utilisé comme une électrode efficace. Les TMNs sont réputés pour leur résistance à la corrosion, leur dureté, leur stabilité cyclique³⁰²⁻³⁰⁴, leur excellente conductivité électrique et leur point de fusion élevé^{305,306}. Le Tableau I-5 récapitule les principales études réalisées sur les TMNs pour les MSCs.

Le nitrure de vanadium (VN) est parmi les TMNs les plus étudiés. Kumta et al.³⁰⁷ ont signalé en 2006 que VN avait une haute capacité grâce aux multiples états d'oxydation du cation vanadium. D'autres études ont montré la nature pseudocapacitive de VN^{7,276,304,307,308}. Des avancées technologiques ont permis d'améliorer la capacité de stockage et la stabilité électrochimique de VN, notamment par l'optimisation de la porosité et la configuration des électrodes^{5,308-312}.

Le nitrure de titane (TiN) est également prometteur pour les applications de supercondensateurs en raison de sa grande conductivité électrique et de sa stabilité thermique et chimique³¹³. Les contributions de la pseudocapacité et de la capacité électrique double couche à la capacité totale de TiN ont été étudiées^{314,315}. Plusieurs groupes de recherche ont optimisé les paramètres de dépôt pour en améliorer les performances^{314,316-318}.

Le nitrure de tungstène (W₂N) est un autre composé qui a montré de bonnes performances en tant que matériau d'électrode pour les MSCs. On peut citer l'étude de Ouendi et al.³¹⁹ qui a rapporté une excellente capacité de rétention après 10 000 cycles. Le nitrure de chrome (CrN) a également été étudié pour ses hautes conductivités. Ainsi, Wang et al.³⁰³ a démontré des performances respectables pour des électrodes CrN déposées par pulvérisation cathodique.

En conclusion, les TMNs offrent une voie prometteuse pour le développement de MSCs à hautes performances. Le Tableau I-5 donne un aperçu détaillé de leurs propriétés et performances.

Tableau I-5 : Vue d'ensemble des films minces d'électrodes TMNs utilisés pour les SCs ou MSCs. (Rédigé en anglais)

TMNs	Deposition technique	Thickness [μm]	Areal capacitance [mF.cm ⁻²]	Gravimetric capacitance [F.g ⁻¹]	Volumetric capacitance [mF.cm ⁻³]	Energy density [mWh.cm ⁻²] / Power density [mW.cm ⁻²]	Capacitance retention %/cycles number	Electrolyte	ESW [V]	Topology of MSC	Ref /Year
VN	RDCMS	0.594	-	422	-	10/125	69%/1 000 at 200 mV.s ⁻¹	PVA-KOH	1.2	PPT	³⁰⁸ 2014
MVN @NC NWs	Hydrothermal reaction	45	282 at 1.44mA.cm ⁻²	-	10.9	0.97 at 0.051 A.cm ⁻³ /2.72 at 0.051 A.cm ⁻³	91%/12 000 at 200 mV.s ⁻¹	KOH 1M	0.8	PPT	³²⁰ 2015
VN	RDCMS	0.1	3 at 3mV.s ⁻¹	-	-	-	-	KOH 1M	0.6	SEC	³²¹ 2016
VN	RDCMS	0.14	19 at 20mV.s ⁻¹	-	-	-	96%/10 000 at 20 mV.s ⁻¹	KOH 1M	0.6	SEC	³⁰⁴ 2016
VN/ CNT	RDCMS	1.3	37.5 at 2mV.s ⁻¹	-	-	-	85%/20 000 at 200 mV.s ⁻¹	KOH 1M	0.5	SEC	³²² 2018
VN	RDCMS	1.55	238 at 5mV.s ⁻¹	-	-	-	78%/2 000 at 25 mV.s ⁻¹	KOH 1M	1.2	SEC	³²³ 2018
VN	RDCMS	0.34	45 at 50mV.s ⁻¹	-	1350 at 50 mV.s ⁻¹	-	70%/10 000 at 50 mV.s ⁻¹	KOH 1M	0.6	SEC	⁵ 2018

		2	40 at 9.5mA.cm ⁻²	-	-	0.002-10 / 10- 100	96%/12 000 at 20 mA.cm ⁻²			IEC	
VN	RDCMS	16	1200 at 5mV.s ⁻¹	-	1300 at 5mV.s ⁻¹	0.025	80%/50 000 at 50 mV.s ⁻¹	KOH 1M	0.6	IEC	7 2020
VN	RDCMS	5	250 at 20mV.s ⁻¹	-	-	10	10	[AMIM][T FSJ] grafted SU-8 polymer	0.6	IEC	324 2021
VN (As ⁺)	RDCMS	0.3	45 at 2mV.s ⁻¹	-	-	-	-	KOH 1M	0.6	SEC	310 2021
VN	RDCMS	0.725	59.1 at 5mV.s ⁻¹	-	814.8 at 5mV.s ⁻¹	-	-	KOH 1M	0.8	SEC	311 2021
			12.6 at 5mV.s ⁻¹	-	-	21.2/2	91.2%/15 000 at 200 mV.s ⁻¹	PVA-KOH		PPT	
VN	RDCMS	7	200 at 2mV.s ⁻¹	-	-	-	80-90%/25 000 at 50 mV.s ⁻¹	0.5M H ₂ SO ₄	0.35	SEC	325 2021
		2.3	190 at 2mV.s ⁻¹	-	-	-	-	KOH 1M	0.6		
VN	RDCMS	0.55	379 at 5mV.s ⁻¹	-	-	-	41%/3 000 at 50mV.s ⁻¹	KOH 1M	0.9	SEC	312 2022
			471 at 5mV.s ⁻¹	-	-	-	60%/3 000 at 50mV.s ⁻¹	KOH 1M + 0.05M V ₂ O ₅			
			577 at 5mV.s ⁻¹	-	-	-	77%/3 000 at 50mV.s ⁻¹	KOH 1M + 0.1M V ₂ O ₅			
VN/Gr aphite	RDCMS	1.3	100.2 at 5mV.s ⁻¹	-	-	0.0018 / 0.3875	64%/2 000 at 1 mA.cm ⁻²	1MKOH	1	SEC	326 2022
W ₂ N	RDCMS	7.9	550 at 2mV.s ⁻¹	-	700 at 2mV.s ⁻¹	-	100%/10 000 at 50mV.s ⁻¹	KOH 1M	0.6	SEC	327 2019
TiN/ CNT	RDCMS	1.2	18.3 at 1V.s ⁻¹	-	-	-	90%/20 000 at 100mV.s ⁻¹	0.5M K ₂ SO ₄	0.7	SEC	328 2014
TiN	RDCMS	2.24	12 at 2mV.s ⁻¹ 8.8 at 100mV.s ⁻¹	-	116 at 2mV.s ⁻¹ 39 at 100mV.s ⁻¹	-	100%/20 000 at 100mV.s ⁻¹	0.5M K ₂ SO ₄	0.8	SEC	314 2015
TiN	ALD	20	1.55 at 2mV.s ⁻¹ 0.95 at 1V.s ⁻¹	-	-	-	95%/2 000 at 100mV.s ⁻¹	1M Na ₂ SO ₄	0.8	IEC	329 2016
TiN	RDCMS	1	27.3 at 1 mA.cm ⁻²	-	-	17.6 at 0.2 mA.cm ⁻² /10.8 at mA.cm ⁻²	98%/20 000 at 2mA.cm ⁻²	0.5M H ₂ SO ₄	0.8	SEC	317 2018
TiN	RDCMS	0.296	10 at 5mV.s ⁻¹	-	-	0.00022/0.1	72%/3 500 at 200 V.s ⁻¹	1M KCl	1V	SEC	315 2019
TiN	RDCMS	-	-	112 F.g ⁻¹ at A.g ⁻¹	-	-	92%/30 000 at A.g ⁻¹	KOH 1M	1.3	SEC	330 2019
TiN	RDCMS	1.192	20.5 at 0.2 mA cm ⁻²	-	-	36.8	90%/10 000 at 1 mA.cm ⁻²	PVA-KOH	1.2	PPT	318 2021
TiN	RDCMS with (OAD) ¹	1.2	17.5 at 0.1 mA.cm ⁻²	-	-	-	88%/10 000 at 1.5 mA.cm ⁻²	1M Na ₂ SO ₄	1V	SEC	316 2022
			4.37 at 0.05 mA.cm ⁻²	-	-	0.00046/0.7	87%/5 000 at 0.5 mA.cm ⁻²	PVA- Na ₂ SO ₄	1.8V	IEC	
TiVN	RDCMS	0.22	15 at 2 mV.s ⁻¹ 1.5 at 100 mV.s ⁻¹	-	500 at 2 mV.s ⁻¹	-	99%/10 000 at 100mV.s ⁻¹	KOH 1M	0.9	SEC	331 2017
CrN	RDCMS	1.1	12.8 at 1 mA.cm ⁻²	-	-	8.2/700	92%/20 000 at 5mA.cm ⁻²	0.5M H ₂ SO ₄	0.8	PPT	303 2017
CrN	RDCMS	1.1	31.3 at 1 mA.cm ⁻²	-	-	14.4/6600	94%/20 000 at 5mA.cm ⁻²	0.5M H ₂ SO ₄	0.8	PPT	332 2018
CrN	RDCMS	0.2	-	41.6 at 5 mV.s ⁻¹	-	-	87%/2 000 at 200 mV.s ⁻¹	1M Na ₂ SO ₄	1.2	SEC	333 2018
CrN	RDCMS with (GLAD)	1540	35.4 at 1.2 mA.cm ⁻²	-	-	-	94%/20 000 at 100mV.s ⁻¹	0.5M H ₂ SO ₄	0.8	SEC	334 2019
CrN	RDCMS	0.95	41.7 at 10mV.s ⁻¹	-	-	-	93%/20 000 at 100mV.s ⁻¹	0.5M H ₂ SO ₄	0.8	SEC	335 2021
Cr/VN	RDCMS	-	-	-	-	-	92%/5 000 at 200mV.s ⁻¹	KOH 1M	1	SEC	336 2019
RuN	RDCMS	0.45	6 at 200 mV.s ⁻¹	37 at 200 mV.s ⁻¹	-	-	-	KOH 1M	0.9	SEC	337 2013
HfN	RDCMS	≈0.8	5.6 at 1 mA.cm ⁻²	-	-	-	91%/4 000 at 0.5 mA.cm ⁻²	0.5M H ₂ SO ₄	1	SEC	338 2019
δ- Mo ₂ N	RDCMS	1.242	-	-	722 at 5 mV.s ⁻¹	-	100%/4 000 at 50mV.s ⁻¹	0.5M Li ₂ SO ₄	0.9	SEC	339 2017
Cu/ Mo ₃ N ₂	RDCMS	0.04	619 at 5 mV.s ⁻¹	-	-	-	80%/4 000 at 50mV.s ⁻¹	KOH 1M	1	SEC	340 2018
Mn ₃ N ₂	RDCMS	-	118 at 10 mV.s ⁻¹	-	-	-	98%/4 000 at 1mA.cm ⁻²	KOH 1M	1.1	SEC	341 2019
			68 at 10 mV.s ⁻¹	-	-	-	89%/4 000 at 1mA.cm ⁻²	1M KCl	0.9		
			27 at 10 mV.s ⁻¹	-	-	-	83%/4 000 at 1mA.cm ⁻²	1M Na ₂ SO ₄	0.7		

RDCMS: Reactive direct current magnetron sputtering
ALD: Atomic layer deposition
(GLAD)¹: magnetron sputtering at glancing angle
SEC: Single electrode configuration

IEC: Interdigitated electrodes configuration
PPT: Parallel plate topology
ESW: Electrochemical stability window

3. Emploi des oxydes/hydroxydes de métaux de transition (TMOs/TMHs) dans la réalisation de MSCs : Méthodes de fabrication, caractéristiques et efficacité.

Les oxydes/hydroxydes de métaux de transition (TMOs/TMHs) offrent une réponse capacitive élevée due à des réactions redox rapides. Malgré cela, ces matériaux présentent des inconvénients majeurs tels qu'une faible conductivité électrique et une faible stabilité structurale. Ces problèmes peuvent cependant être surmontés en les combinant avec des matériaux très conducteurs électroniques comme le carbone nano-structuré, des métaux ou d'autres matériaux conducteurs³⁴²⁻³⁴⁸. Ainsi, dans les électrodes hybrides, les TMOs stockent la charge, tandis que les agents conducteurs facilitent le transport des électrons. Utiliser des composites de graphène/oxyde métallique comme électrodes pour les MSCs semble prometteur. Comparés aux composants seuls, ces composites améliorent nettement les propriétés électrochimiques : stabilité, capacité de charge rapide, et haute capacité³⁴⁹. Le défi réside désormais dans la cinétique des réactions redox lors de la charge et décharge (l'écart de capacité à différents régimes)^{350,351}. Toutefois, de nombreux TMOs couplés à des conducteurs ne montrent qu'une légère amélioration lors de cyclages à haute vitesse, due à leur structure cristallographique, qui limite l'accessibilité et la capacité de diffusion des cations³⁵²⁻³⁵⁴.

Le dioxyde de manganèse, MnO_2 , avec sa haute capacité théorique, est particulièrement intéressant^{172,215,354-356}. Puisqu'il stocke la charge principalement par l'intercalation de protons ou de cations alcalins et par l'adsorption à la surface. Ces processus impliquent une réaction redox entre les états d'oxydation III et IV du Mn, et le mécanisme de stockage est majoritairement pseudocapacitif.²¹⁵ Cependant, il présente des limitations similaires aux autres TMOs/TMHs^{357,358}. Pour améliorer sa conductivité, il est en général associé avec des matériaux hautement conducteurs tels que le graphène³⁵⁹. D'autres études ont dopé MnO_2 avec des cations de métaux de transition tels que Fe^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} qui sont connus pour être stables dans la structure du birnessite^{360,361}. Wang et al.³⁶² ont rapporté des améliorations obtenues grâce au dopage substitutionnel au niveau atomique des ions métalliques 3d (Co, Fe, Ni) dans des nano-feuilles bidimensionnelles de MnO_2 d'épaisseur sub-nanométrique. Ce dopage substitutionnel introduit de nouveaux états électroniques près du niveau de Fermi, améliore la conductivité électronique et contribue à la formation d'états de surface redox actifs. Du MnO_2 dopé au Fe est utilisé pour former une électrode flexible pour MSCs. À la recherche des performances de MnO_2 , le groupe de Qing Jiang et al.³⁶³ a étudié deux types de matériaux actifs MnO_2 , la cryptomélané (α - MnO_2) et la birnessite (δ - MnO_2). Ils ont découvert que la microélectrode à cristal stratifié 3D utilisant δ - MnO_2 comme matériau actif avait de meilleures performances que α - MnO_2 . enfin, Morag, Becker et Jelinek ont présenté des électrodes microporeuses à base de MnO_2 offrant une capacité surfacique très élevée³⁶⁴ (Tableau I-6).

Parmi les oxydes métalliques, le dioxyde de ruthénium hydraté est reconnu pour sa capacité pseudocapacitive exceptionnelle. Bien que son coût élevé limite son utilisation dans les SCs classiques, cela n'est pas un obstacle majeur pour les MSCs, du fait de la faible quantité de matière embarquée³⁶⁵⁻³⁶⁸. Des films minces de RuO_x ont été développés en utilisant diverses techniques, dont l'électrodéposition, permettant d'atteindre des capacités de surface très élevées³⁶⁹⁻³⁷³.

En conclusion, les TMOs/TMHs offrent un potentiel énorme pour les MSCs, mais des défis demeurent. Des avancées récentes, comme l'utilisation de composites et de nouvelles méthodes de fabrication, ont amélioré leurs performances, mais des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser leur efficacité. Le Tableau I-6 donne une vue d'ensemble, non exhaustive, des principaux films minces d'électrodes TMOs/TMHs utilisés pour SCs ou MSCs.

Tableau I-6 : Aperçu des films minces d'électrodes TMOs/TMHs utilisés pour les SCs ou MSCs. (Rédigé en anglais)

TMOs/TMHs	Deposition technique	Thickness [μm]	Areal capacitance [mF.cm ⁻²]	Gravimetric capacitance [F.g ⁻¹]	Volumetric capacitance [mF.cm ⁻³]	Energy density [mWh.cm ⁻²] / Power density [mW.cm ⁻²] / [mWh.cm ⁻³] / [mW.cm ⁻³]	Capacitance retention %/cycles number	Electrolyte	ESW [V]	Topology of MSC	Ref /Year
hRuO ₂	ED	12	1000	-	-	0.049 / 0.002	≈95%/2 000 at 1.5 mA.cm ⁻²	PVA-H3PO4-SiWA	0,8	PPT	374 2014
Au/RuO ₂ .xH ₂ O	ED	-	1220 at 0.1 mV.s ⁻¹	-	-	0.126-7.9 / 7.9-493.8	95%/2 000 at 1.5 mA.cm ⁻²	PVA/H3PO4 = PVA-SiWA	0.8	PPT	365 2015
3D RuO ₂	ED	100	812 at 1 mV.s ⁻¹	-	-	-	≈97%/2 000 at 1.5 mA.s ⁻¹	PVA-H3PO4-SiWA	0,9	IEC	368 2019
RuO ₂	SC	-	27 at 5 mV.s ⁻¹	-	540 at 5 mV.s ⁻¹	-	80%/10 000 at 5 mV.s ⁻¹	1M H2SO4	1	SEC	367 2020
3D RuO ₂	ED	170	4500 at 2 mV.s ⁻¹ 2000 at 100mV.s ⁻¹	-	-	-	90%/10 000	0.5 M H2SO4	1	SEC	370 2021
hRuO ₂	ED	0.7	220 at 2 mV.s ⁻¹	-	-	-	-	0.5 M H 2 SO 4	1	SEC	325 2021
			185 at 2 mV.s ⁻¹	-	-	-	100%/24 000 at 50 mV. s ⁻¹	KOH 1M(aq) // PVA/KOH gel	0,55		
RuO ₂	ED	20	85 at 5 mV.s ⁻¹	-	-	-	≈96%/2 000 at 1 mA.cm ⁻²	0.5 M H2SO4	0,9	SEC	375 2022
			86 at 5 mV.s ⁻¹	-	-	-	≈70%/4 500	PLIs	2	SEC	
			79 at 2 mV.s ⁻¹	-	-	31.8 / 8	≈80%/5 000	PVDF/PLIs	2	IEC	
MWNT/Mn ₃ O ₄	LbL	0.22	0.63	-	-	2.6 / 23 for (16 MSCs)	90% and 89% for array MSCs/10 000	PVA-H3PO4	0.8	PPT	376 2014
MWNT-COOH/MnO _x	Dipping	0.3	-	-	50 at 10 mV.s ⁻¹	4.45 / 12300	88%/10 000	PVA-H3PO4	0.8	IEC	377 2014
NPG/MnO ₂	EP	0.8	7.1 at 5mV.s ⁻¹	-	99.1 at 5 mV.s ⁻¹	12.7 / 46.6	87%/1500	PVA-LiCl	0.7	IEC	378 2015
3D MnO ₂ @SiNWs	CBD	0.005	13 at 0.4 mA.cm ⁻²	51 at 0.4 mA.cm ⁻²	0.26 at 0.4 mA.cm ⁻²	0,0091-0.17 / 0.388-16	9.1%/5 000	LiClO ₄ -PMPyrrBTA IL	2.2	PPT	379 2015
3D MnO ₂	ED	0.3	670 at 2mV.s ⁻¹	-	-	-	85%/15 000	0.5M Na2SO4	0.8	SEC	380 2015
NP Au/MnO ₂	ED	0.75	-	≈1049	922	295 000	≈88%/20 000 at 500 mVs ⁻¹	1M Na2SO4	0.8	IEC	363 2016
Au/MnO ₂ /Au	LP	0.4	11.9	-	75.5	-	84.0%/1 000	PVA-LiClO	0.8	IEC	381 2016
Au/rGO/MnO ₂	ED	130	2540 at 5mA.cm ⁻² 1532 at 1.5mA.cm ⁻²	-	-	-	-	1M LiCl	0.8	PPT	364 2017
						0.136-3.83 / 9.58-269.9	83%/2 000 at 15 mA.cm ⁻²	PVA-LiCl			
δ-MnO ₂	IP	-	-	-	2.4	0.18 / 18	88%/3 600	PVA-LiCl	0.8	IEC	382 2018
Fe-MnO ₂	IP	1.3	39 at 0.1 mA.cm ⁻² 1.2 at 30μA.cm ⁻²	-	-	-	-	5 M LiCl	1	SEC	362 2020
					9.2 at 30 μA cm ⁻²	1.13 / 110	78.7%/5 200	PVA-LiCl		IEC	
MnO ₂ /rGO	ED	0.55	2.1 at 65 mA.cm ⁻²	-	38 at 65 mA.cm ⁻²	-	69%/10 000	1 M Na2SO4	0.8	IEC	359 2015
Co(OH) ₂ /rGO		-	6 at 65 mA.cm ⁻² 2.7	-	119 at 65 mA.cm ⁻² 54	-	77%/5 000	KOH 1M	0.6		
CoO/CNT	IP	-	-	-	17.4 at 0.25 A.cm ⁻³	3.48	85%/1700	PVA-KOH	0.6	IEC	383 2014
Ni(OH) ₂	CBD	0.5	16 at 500 V.s ⁻¹	-	325 at 500V.s ⁻¹	21/262	80%/1 000 at 500 V.s ⁻¹	PVA-KOH	1.2	PPT	384 2015
Ni(OH) ₂	DCMS +SP	0.6	-	-	8.80 at 100 mV.s ⁻¹	0.59/1800	99%/10 000	PVA-KOH	1.1	IEC	385 2015
CuSe@Ni(OH) ₂	ED	0.015	-	-	38.9 at 0.05μA.cm ⁻²	5.4 / 8332	100%/10 000	PVA-LiCl	1	IEC	386 2018
graphene/NiO OH/Ni(OH) ₂	CVD	1200	0.75 at 5 mV.s ⁻¹	-	7.54 at 5 mV.s ⁻¹	1.04 / 18.8	80%/3 000	PVA-KOH	1	IEC	387 2019
α-MoO ₃	DC	-	0.015	-	-	-	-	1M LiClO ₄	2	SEC	350 2010
rGO/Fe ₂ O ₃	PET	-	-	-	11.57 at 200 mV.s ⁻¹	-	92%/32 000	PVA-KOH	1	IEC	388 2016
WO _x FeO _x MoO _x	DCMS	0.3 for Mo	1.6	-	-	0.014 / 1	-	NaCl-Agarose	0.8	IEC	389 2017

DCMS: Direct current magnetron sputtering
 CBD: Chemical bath deposition
 ED: Electrodeposition
 CVD: Chemical vapor deposition
 SP: Spin-coating

LbL: layer-by-layer process
 EP: Electrochemical plating
 IP: Inkjet printing
 LP: Laser printing technique
 DC: Dip-coating

SEC: Single electrode configuration
 IEC: Interdigitated electrodes configuration
 PPT: Parallel plate topology
 ESW: Electrochemical stability window

4. Électrodes à base de TMOs/TMHs/TMNs et de composites de carbone pour configurations asymétriques des MSCs

Dans les MSCs, les structures asymétriques utilisent principalement des matériaux à base de carbone pour les électrodes, tels que le carbone activé, le graphène ou les nanotubes de carbone. Le défi est de combiner différents oxydes/nitrures métalliques dans les MSCs pour obtenir une large fenêtre de potentiel électrochimique (ESW) et une stabilité prolongée lors du cyclage.

Parmi les matériaux présentés précédemment, le dioxyde de manganèse (MnO_2) est particulièrement mis en avant comme matériau d'électrode. Qin et al.³⁹⁰ ont développé un micro-supercondensateur asymétrique (AMSCs) avec des nano-feuillets ultra-minces de $\delta\text{-MnO}_2$ dotées de mésopores en plan enrichis (d'une grande surface spécifique) comme électrode positive, et des nano-feuillets poreux de nitrures de vanadium comme électrode négative, combinées à un électrolyte solide de type ionogel $\text{SiO}_2\text{-LiTFSI}$. Leur méthode pour structurer les nano-feuillets de $\delta\text{-MnO}_2$ repose sur une auto-assemblage supramoléculaire de bas en haut, améliorant la cinétique de diffusion des ions et stabilisant les électrodes lors du processus de cyclage. Ce dispositif présente une capacité gravimétrique de 243 F.g^{-1} à 1 mV.s^{-1} , maintient 90% de sa capacité après 5 000 cycles, en mentionnant le gel $\text{SiO}_2\text{-LiTFSI}$ qui présente une haute conductivité ionique, une tension stable 2V (la nouvelle technologie 'water-in-salt' (WIS)), une excellente mouillabilité interfaciale et qui renforce à son tour la densité énergétique et la flexibilité du AMSCs VN// MnO_2 -AMSCs-GE (Tableau I-7). Une autre étude de Zhang et al.³⁹¹ a noté que l'augmentation de la fenêtre à 2,4 V en utilisant des nanofeuilles Na-MnOx sur des fibres de carbone dopées à l'azote comme électrode positive, permet d'atteindre une capacité spécifique de $109,5 \text{ mF.cm}^{-2}$. Les courbes CV de cette électrode indiquent des formes quasi-rectangulaires jusqu'à 1,2 V. L'introduction de Na^+ a optimisé la performance, donnant $610,9 \text{ mF.cm}^{-2}$ à 1 mA.cm^{-2} et $420,8 \text{ mF.cm}^{-2}$ à 10 mA.cm^{-2} . Cette électrode surpasse l'électrode Na-MnOx/CNTF en raison d'une meilleure charge massique.

Asbani et al.³²⁵ ont présenté un AMSC combinant VN et oxyde de ruthénium hydraté électrodéposé (hRuO_2), utilisant un électrolyte KOH 1M, atteignant une tension de cellule unitaire de 1.15V. Ils ont d'abord examiné séparément les deux électrodes dans le même type d'électrolyte, afin d'équilibrer la quantité de charge de chaque électrode, menant à une performance équilibrée et optimisée des AMSCs.

Une liste non exhaustive des électrodes utilisées pour les ASCs ou AMSCs, est donnée Tableau I-7, offrant la possibilité de faire des comparaisons entre différentes configurations.

Tableau I-7 : Aperçu des films minces d'électrodes TMOs/TMHs/TMNs utilisés pour ASCs ou AMSCs. (Rédigé en anglais)

TMNs/TMOs /TMHs (+ electrode) / - (electrode)	Deposition technique	Areal capacitance of complete device [mF.cm^{-2}] (+ electrode & - electrode)	Gravimetric capacitance [F.g^{-1}]	Volumetric capacitance [mF.cm^{-3}]	Energy density [mWh.cm^{-2}] / Power density [mW.cm^{-2}] [mWh.cm^{-3}] / [mW.cm^{-3}]	Capacitance retention %/cycles number	Electrolyte	ESW [V]	Topology of MSC	Ref /Year
LSG/ MnO_2 // LSG (laser-scribed graphene)	LS	800	1145	1136	42 Wh.l^{-1}	96%/10 000 at 1 V.s^{-1}	1M Na_2SO_4	2	IEC	³⁹² 2015
MnO_2 -PPY // V_2O_5 -PANI	IP	7.26 at 1 mV.s^{-1} 6.37 at 10 mV.s^{-1}	-	-	19.81 / 320	92%/7 000 at 32 mA.cm^{-2}	PVA- H_3PO_4	1.6	IEC	³⁹³ 2016
LIG-FeOOH // LIG- MnO_2 [1]	ED	-	-	-	0.0096-2.4 / 2.334-298	90%/10 000	PVA-LiCl	1.8	IEC	³⁹⁴ 2016
MnO_2 (0.522 μm) // Fe_2O_3 (1.398 μm)	ED	-	-	60 000	12 / 1 000	80%/2 500	KOH 1M	1.2	IEC	³⁹⁵ 2017
EG (2.2 μm) // MP-PASCs (1.8 μm) [2]	IP	9.6 at 10 mV.s^{-1}	-	19.2 at 10 mV.s^{-1}	8.6 / 4 200	92%/5 000	PVA-LiCl	1.8	PPT	³⁴⁷ 2018
Na- MnO_2 @NCF // VN [3]	ED	109 at 1 mA.cm^{-2}	-	-	0.08762 / 1208	91%/5 000 at 2 mA.cm^{-2}	CMC- Na_2SO_4	2.4	IEC	³⁹¹ 2018
VN (4.5 μm) // MnO_2 (3.8 μm)	SBUSA	-	243 at 1 mV.s^{-1}	-	21.6 / 1 539	90%/5 000	5M LiTFSI	2	IEC	³⁹⁰ 2019
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (0.58 μm) // VN (0.519 μm)	RDCMS	-	85.50 at 0.5 mA.cm^{-2}	-	23.3 Wh.kg^{-1}	95%/5 000 at 5 mA.cm^{-2}	1 M Na_2SO_4	1.4	PPT	³⁹⁶ 2018
$\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ // WO_3 /PPy	CVD & ED	-	-	56 at 5 mV.s^{-1}	31.1 / 280	93%/3 000 at 600 mA.cm^{-3}	PVA-LiCl	2	IEC	³⁹⁷ 2015
LSG/ RuO_2 // LSG (laser-scribed graphene)	LS	-	1139	-	55 Wh.kg^{-1}	99%/4 000	1M H_2SO_4	1.8	IEC	³⁹⁸ 2015
VN // hRuO_2	RDCS M & ED	108	-	-	0.020 / 3	-	KOH 1M	1.15	PPT	³²⁵ 2021

VO _x /rGO // G- VNQDs/rGO (QDs quantum dots)	IP	207.9	-	5	0.0739 / 3.77	65%/8 000 at 6 mA.cm ⁻²	PVA-LiCl	1.6	IEC	³⁹⁹ 2018
--	----	-------	---	---	---------------	---------------------------------------	----------	-----	-----	------------------------

[1]: Laser-induced graphene (LIG)

[2]: Exfoliated graphene (EG) // MnO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (MP) // planar asymmetric supercapacitors PASCs = EG//MP-PASCs

[3]: Na-MnOx nanosheets onto 3D nitrogen-doped carbon fibers (Na-MnOx@NCF)
 CBD: Chemical bath deposition
 ED: Electrodeposition
 CVD: Chemical vapor deposition
 IP: Inkjet printing

LS: laser-scribed

SBUSA: supramolecular bottom-up self-assembly strategy

IEC: Interdigitated electrodes configuration

PPT: Parallel plate topology

ESW: Electrochemical stability window

II. Méthodes et techniques pour l'analyse et la caractérisation des films minces

A. Techniques expérimentales pour l'analyse des films minces

1. Pulvérisation cathodique

Les films minces jouant un rôle fondamental dans diverses industries, confèrent aux matériaux une durabilité accrue. Utilisés dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique et la mécanique, ils sont produits grâce à des techniques de dépôt avancées, associées à un contrôle rigoureux des paramètres opérationnels. Les résultats recherchés sont des revêtements qui offrent une haute résistance à l'usure, une dureté accrue, ainsi qu'une stabilité thermique et chimique ⁴⁰⁰.

Ces films minces sont généralement à base de métaux de transition, comme le Cr, Ti, Mo, Zr et Ta. Lorsqu'ils sont déposés sur des substrats en acier par des techniques conventionnelles, ils résistent efficacement à des conditions difficiles ^{400,401}. Pour le dépôt de ces films minces, deux méthodes sont couramment utilisées : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD) ^{402,403}.

Parmi les techniques de PVD, la pulvérisation cathodique (sputtering) est largement utilisée. Elle permet de déposer des métaux, des alliages, des oxydes métalliques, des carbures et des nitrures sur divers substrats comme les métaux, les alliages, les céramiques, le verre et les polymères ⁴⁰⁴⁻⁴⁰⁶.

a) Pulvérisation magnétron

La pulvérisation magnétron est une technique de dépôt PVD qui permet la création de revêtements à basse température (<600°C) et basse pression (<1 Pa). Respectueuse de l'environnement, elle génère moins de pollution nocive comparée au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et offre également l'avantage d'un contrôle précis des paramètres de dépôt. Cela assure la reproductibilité des expériences, une productivité élevée et un coût réduit ^{404,407}.

Le processus de pulvérisation commence par le bombardement d'une cible solide par une particule atomique énergétique, provoquant l'éjection des atomes de la cible ⁴⁰⁵. Ces atomes, ou molécules, peuvent être détachés de la cible par une collision directe ou une 'cascade de collisions', et se condensent ensuite sur un substrat (anode) pour former un film mince comme le montre la Figure II.1 ^{405,408}.

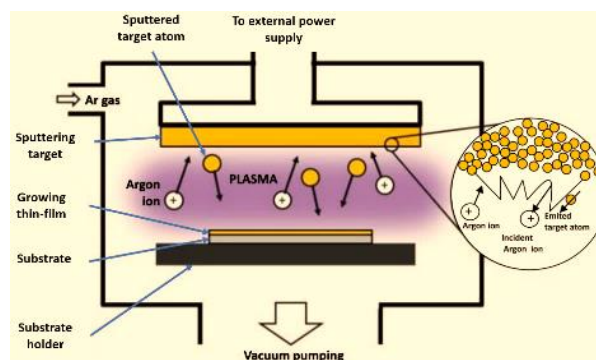


Figure II.1 : Vue schématique du processus de pulvérisation et de la croissance des couches minces ⁴⁰⁹.

Cependant, le processus de pulvérisation traditionnel présente des limitations, notamment un faible taux de dépôt, une faible efficacité d'ionisation dans le plasma, et des effets de chauffage du substrat élevés. Pour surmonter ces problèmes, les techniques de pulvérisation magnétron ont été développées ^{405,410}. Cette méthode implique l'application d'un champ magnétique spécialement formé

à la cathode (cible), créant des pièges à électrons (Figure II.2). Ce champ magnétique augmente la longueur du trajet des électrons primaires et secondaires, et les pousse à se concentrer dans une région localisée proche de la cathode, à des tensions plus basses que dans les systèmes à diodes ⁴⁰⁵.

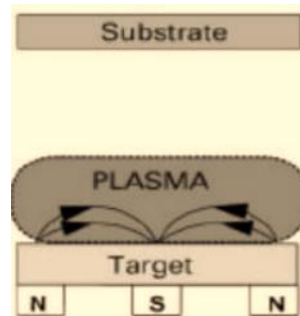


Figure II.2 : Vue schématique de la pulvérisation par magnétron conventionnelle

En fonction des besoins spécifiques, différentes conceptions de magnétron sont disponibles, notamment la pulvérisation par magnétron à courant continu (DC), à fréquence radio (RF), et réactif.

(1) Mécanisme de pulvérisation par magnétron DC

La pulvérisation par magnétron à courant continu (DCMS) est l'un des processus de pulvérisation les plus simples et les plus anciens. À l'origine, la pulvérisation se concentrait principalement sur les films métalliques déposés sur des substrats métalliques. Jusqu'aux années 1960, cette méthode de pulvérisation était fortement liée au potentiel négatif de l'alimentation électrique, avec l'anode (substrat) placée dans une chambre à vide à basse pression. Pendant la pulvérisation, une tension négative (-V), généralement entre -2 et -5 kV, est appliquée à la cible, ce qui permet l'entrée des électrons dans le système. Simultanément, une charge positive est appliquée au substrat (anode), comme illustré à la Figure II.3. Cette action initie l'ionisation des molécules de gaz inerte, qui vont alors entrer en collision avec les molécules de gaz proches de la cathode, produisant ainsi des électrons secondaires qui maintiennent la décharge dans le plasma dans une gamme de 10 à 350 kHz. En mode DC, la cible est un conducteur pouvant fonctionner à une puissance maximale d'environ $0,7 \text{ W.mm}^{-2}$. Pour des magnétrons circulaires de 100 mm, les alimentations doivent pouvoir délivrer jusqu'à 5 kW dans le plasma. La consommation d'énergie dépend de la taille de la cible, de sorte que les grands magnétrons peuvent consommer jusqu'à 50 kW ⁴⁰⁵. Cette méthode permet d'accroître le taux de dépôt sur des substrats statiques jusqu'à plusieurs micromètres par minute, ce qui la rend très adaptée à des processus à haut débit de production. En conséquence, le DCMS est utilisé dans différents secteurs industriels, y compris les circuits microélectroniques, les films de résistance électrique (Ni-Cr pour les jauges de contrainte), les films magnétiques (Fe, Co-Pt, Co-Cr, Co-Ni), les rubans et les têtes de film magnétiques, les dispositifs de stockage optique, les films résistants à la corrosion (Cr-Ni), les fibres de verre et les capteurs de gaz ⁴⁰⁵. Cependant, les principaux inconvénients du DCMS comprennent un taux de dépôt très faible ($\sim 10\text{--}20 \text{ nm/min}$) à l'échelle industrielle et une sélectivité limitée, car seuls les matériaux conducteurs peuvent être pulvérisés.

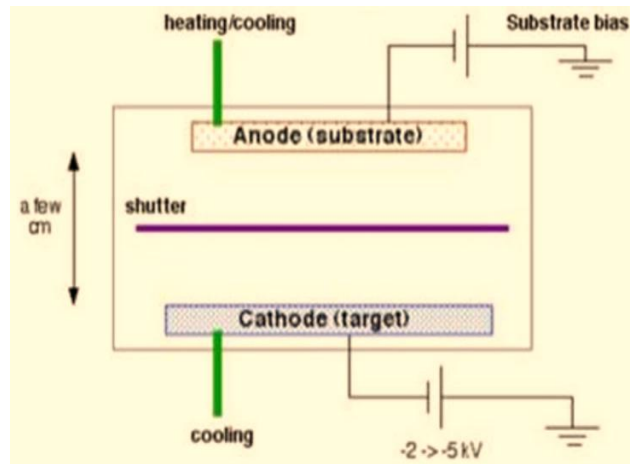


Figure II.3 : Vue schématique de la pulvérisation par magnétron à courant continu (DC)

(2) Mécanisme de pulvérisation par magnétron RF

Dans le DCMS, une cible conductrice est nécessaire pour assurer le flux de courant, ce qui signifie qu'elle ne peut pas être utilisée pour la pulvérisation de matériaux cibles non conducteurs. Par conséquent, la nécessité de la pulvérisation radiofréquence ⁴⁰⁵ devient essentielle pour le revêtement de films minces non conducteurs. De façon simplifiée, dans la pulvérisation par magnétron à radiofréquence (RFMS), un potentiel RF est appliqué à la cible en utilisant un courant alternatif à haute fréquence, typiquement 13,56 MHz (Figure II.4), et les électrons générés se déplacent sur une longue distance pendant chaque demi-cycle. Cela augmente la probabilité d'ionisation supplémentaire des atomes de gaz inerte/processus et la génération de plasma haute densité stable, améliorant ainsi l'efficacité du processus de pulvérisation. De plus, l'efficacité accrue de l'ionisation obtenue dans le processus de magnétron RF aide à maintenir la décharge à une pression de fonctionnement ($1,33 \cdot 10^{-3}$ à $20 \cdot 10^{-3}$ mbar) et une tension de fonctionnement (-500 à -1000 V) plus faibles que celles nécessaires dans le mode de pulvérisation conventionnel ⁴¹¹. La RFMS peut être utilisée pour le dépôt de différents types de films tels que les polymères, les céramiques, les composés isolants, ainsi que les matériaux ioniques, covalents et métalliques. Cependant, la pulvérisation RF nécessite un réseau d'adaptation d'impédance pour garantir que la puissance maximale est absorbée dans le plasma. Bien que l'équipement de pulvérisation RF (en particulier les générateurs d'énergie) soit plus coûteux que le magnétron DC, la pulvérisation par magnétron RF offre de nombreux avantages. Ceux-ci incluent l'utilisation de cibles non conductrices, des effets de charge et une réduction de la puissance d'amorçage grâce à l'utilisation d'un champ électrique alternatif. Les propriétés de passivation et d'isolation et les résistances électriques des films pulvérisés en RF en font des candidats idéaux pour des applications en microélectronique et en jauges de contrainte.

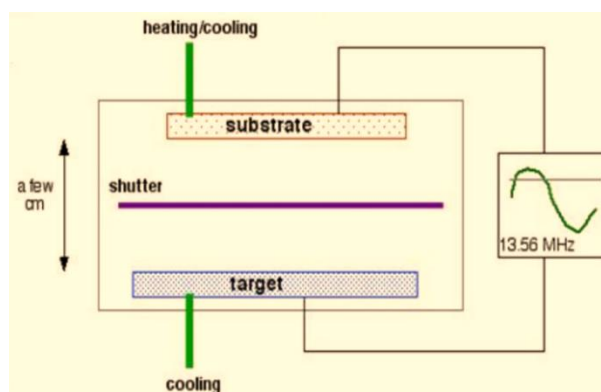


Figure II.4 : Vue schématique de la pulvérisation par magnétron à fréquence radio (RF)

(3) Mécanisme de pulvérisation réactive

Certains matériaux peuvent être pulvérisés par pulvérisation magnétron RF ou DC dans une atmosphère de gaz réactif. Le processus de pulvérisation réactive (RMS) est utilisé pour former des films par co-dépôt et réaction des constituants, ou par réaction des espèces déposées avec l'environnement gazeux ou de vapeur ambiant ⁴⁰¹. Typiquement, du gaz argon est injecté dans la chambre de dépôt en tant que gaz porteur, mélangé à de petites quantités d'un second gaz réactif. Le gaz réactif (généralement azote ou oxygène) utilisé pendant le processus de pulvérisation réagit avec la surface de la cible ainsi qu'avec les atomes métalliques pulvérisés et forme ainsi un film mince sur la surface du substrat, comme représenté à la Figure II.5. Ces réactions affectent l'ensemble de la procédure ⁴¹². Un film ne se forme que si le produit des espèces impliquées est non volatil. De plus, le co-dépôt d'espèces réactives ne garantit pas l'activation d'une réaction chimique et le dépôt subséquent d'un film sur le substrat ⁴⁰¹. Le dépôt par pulvérisation réactive peut également se produire si les particules pulvérisées réagissent avec des espèces adsorbées déjà présentes sur la surface du substrat (par exemple, des contaminants). Généralement, pour le dépôt à basse température, certaines des espèces réactives doivent être condensables avec les autres espèces gazeuses ⁴⁰¹.

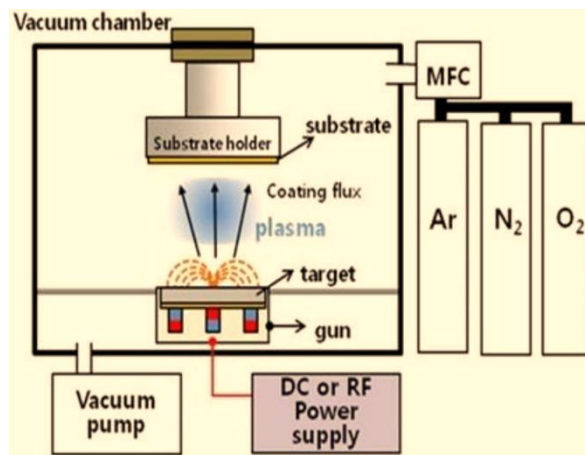


Figure II.5 : Vue schématique de la pulvérisation par magnétron réactif.

La pulvérisation réactive peut être utilisée pour déposer des films par une réaction chimique entre le matériau de la cible et le gaz introduit dans la chambre à vide où les compositions de ces films peuvent être contrôlées en ajustant la pression relative du mélange entre les ions Ar et les gaz réactifs. La pulvérisation par magnétron réactif peut être utilisée non seulement pour la pulvérisation de nitrures, d'oxydes, de carbures et d'autres composés, mais aussi pour produire des films nano-composites de petite taille de grain (1 à 20 nm) ⁴¹⁰, qui présentent des propriétés uniques et améliorent leurs performances et leurs applications. Des matériaux durs comme le nitrure de titane (TiN) sont utilisés pour des outils résistants à l'usure et des revêtements décoratifs de montres. Les films minces conducteurs transparents d'oxydes d'indium et d'étain (ITO pour Indium-Tin Oxide) sont également produits par pulvérisation réactive. Ces films sont utilisés pour l'interférence électromagnétique, les écrans à cristaux liquides (LCD), en passant par les écrans dotés d'une fonction de chauffage pour les véhicules et avions afin de prévenir la buée ou le givre, et les panneaux photovoltaïques ⁴⁰¹. Il faut noter qu'une augmentation du débit du gaz réactif entraîne généralement la formation du composé pulvérisé sur la surface de la cible (empoisonnement de la cible). Cela provoque une baisse du rendement de pulvérisation et un empoisonnement supplémentaire de la surface de la cible ⁴⁰⁵. Par exemple, la pulvérisation d'une cible recouverte d'oxyde n'est généralement pas souhaitable parce que le taux de pulvérisation de l'oxyde est beaucoup plus faible que celui du métal, et le développement d'une surface isolante sur la cathode provoque des arcs, surtout lors de l'application

de DC. Cet aspect doit être pris en compte, en plus de l'optimisation possible du rapport du gaz réactif et du gaz de pulvérisation.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé le bâti de pulvérisation cathodique réactif « Alliance Concept CT200 » (Figure II.6), qui est composé de trois chambres de dépôt. Ce système, notamment à travers les chambres P2 et P3, offre une multitude d'options pour la réalisation de dépôts avec des variations dans le flux de gaz (Ar, O₂ et N₂), choix de générateur (RF ou DC) et des possibilités de recuit en cours de dépôt ou après dépôt. Cette thèse porte principalement sur l'optimisation des dépôts de films minces de VN et Mo₂N utilisés comme électrodes de MSC.



Figure II.6 : Alliance Concept CT200 avec ses trois chambres de dépôt

b) Nucléation et modes de croissance

L'optimisation des propriétés de films minces nécessite une compréhension approfondie de leurs mécanismes de croissance, qui passent par les phases de nucléation, de croissance et de coalescence sur le substrat. Cette formation est influencée par plusieurs facteurs tels que la mobilité des espèces condensées, leur énergie d'incidence, la température du substrat et le bombardement ionique^{413,414}.

Trois étapes principales décrivent le processus de croissance de films minces à partir de la phase vapeur : production des espèces à déposer, transport de ces espèces de la cible vers le substrat, et enfin condensation de ces espèces et formation du film sur la surface du substrat. Ces phases sont fortement influencées par le bombardement ionique du film en croissance, ce qui entraîne des modifications de la microstructure, de la composition, des impuretés et des contraintes résiduelles⁴¹⁵.

Un substrat est positionné sur un porte substrat au sein d'un réacteur de pulvérisation sous vide. Une cible de matériaux est pulvérisée sous l'action d'un plasma qui arrache des atomes de la cible. La nucléation se réfère à la formation de clusters d'atomes adsorbés (adatomes) sur la surface d'un substrat qui, en atteignant une taille critique, deviennent stables et marquent la fin de l'étape de nucléation. Les adatomes pulvérisés peuvent diffuser sur la surface du substrat, favorisant une croissance verticale ou latérale du film, qui affecte sa densité et sa structure⁴¹⁶.

La coalescence se produit lorsque les îlots grandissent et se rencontrent pour former une couche continue. Cela entraîne une restructuration pour minimiser leur énergie totale de surface et d'interface, formant des frontières de grains et laissant des canaux et des trous dans le film mince⁴¹⁷.

Au niveau granulaire, on distingue trois modes de croissance initiale des frontières de grains : Volmer-Weber (croissance en îlots 3D), Frank-van der Merwe (croissance en couches 2D) et Stranski-Krastanov (combinaison de croissance en couches et en îlots) ⁴¹⁸.

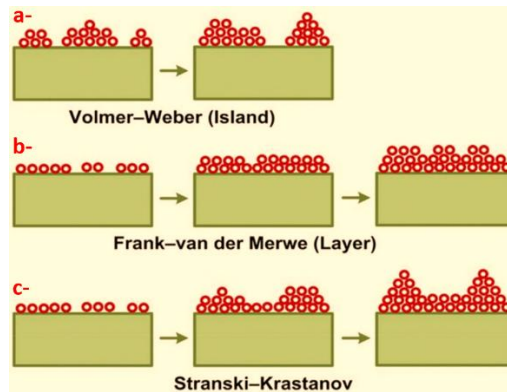


Figure II.7 : Illustration des modes de croissance (a) Volmer-Weber, (b) Frank-Van Der Merwe, et (c) Stranski-Krastanov des couches minces et des revêtements à la surface du substrat ⁴¹⁸.

La croissance du film mince à l'échelle de la microstructure est influencée par de nombreux facteurs, dont la température du substrat, le gaz réactif, la pression et la contamination de la surface de la cible ^{415,419}. Parmi ceux-ci, la température et la pression sont deux paramètres qui affectent tout particulièrement les propriétés des films. Les techniques de dépôt modernes, telles que la pulvérisation cathodique, peuvent produire une grande variété de revêtements en fonction de la mobilité des atomes déposés sur la surface du substrat, qui peut être augmentée en augmentant la température pendant le processus de dépôt ⁴¹⁹. Une mobilité élevée des atomes offre plus de possibilités de croissance de films minces hautement cristallins, tandis qu'une faible mobilité des atomes conduit à la formation de films amorphes ⁴¹⁹. Pour expliquer l'influence des paramètres de dépôt (ici, la température et la pression) sur la structure des revêtements, plusieurs chercheurs ⁴¹⁹⁻⁴²¹ ont établi des modèles de zones structurales (SZM) représentant le mode de croissance des films minces en fonction de la température et de la pression de travail. Movchan et Demchishin ont présenté un modèle à trois zones pour des films très épais réalisés par évaporation à des températures variables ⁴²². Ce modèle a été modifié et amélioré par Thornton, qui l'a étendu pour inclure les effets de la pression de travail (P) et le rapport de température du substrat au film (T_s/T_f) ⁴¹⁹ pour des dépôts par pulvérisation cathodique. De plus, une zone de transition (T) a également été considérée entre les zones 1 et 2. Avec cette extension, le modèle est désormais connu sous le nom de modèle Movchan-Demchishin-Thornton (MDT) ⁴¹⁹. Enfin, ce modèle a été complété par Mahieu en 2006 (Figure II.8b) ⁴²³.

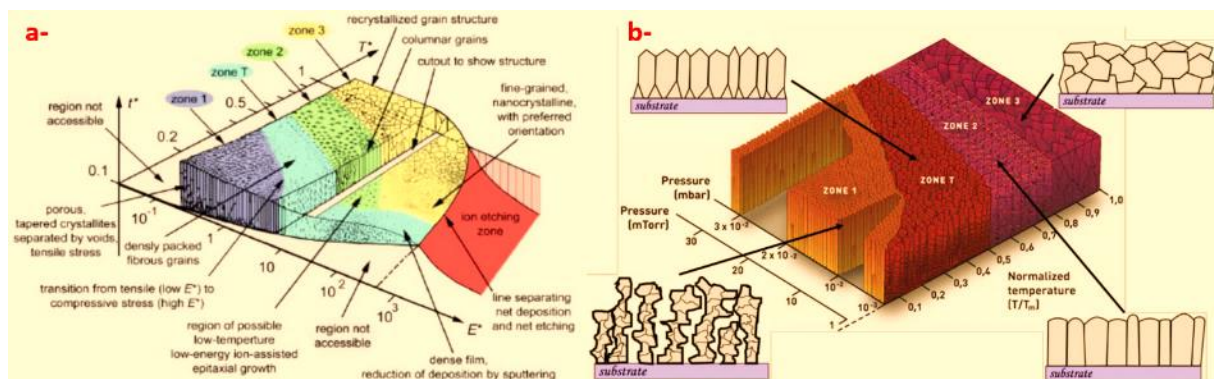


Figure II.8 : (a) Modèle d'Anders du diagramme des zones de la structure du film. (b) Représentation du diagramme de Thornton illustrant l'évolution morphologique des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique en fonction de la pression de dépôt et de la température normalisée ^{423,424}.

Selon le modèle Thornton de croissance, il y a quatre zones majeures :

- La Zone 1 est caractérisée par une morphologie en forme de « chou-fleur », où le film est amorphe ou nanocristallin avec des colonnes coniques séparées par des vides. Cette structure est attribuée à la faible mobilité des adatoms à un faible ratio de température substrat/film ($T_s/T_f < 0,3$)⁴²¹.
- La Zone 2, observée à un ratio T_s/T_f légèrement supérieur ($0,3 < T_s/T_f < 0,5$), présente des colonnes cristallines uniformes croissant continuellement à partir de la surface du substrat. Ici, la taille des grains augmente, pouvant s'étendre à travers l'épaisseur du film, ce qui conduit à une surface facettée^{419,421}.
- La Zone T est une zone de transition, avec une morphologie similaire à celle de la zone 2, qui se produit à basse température et pression de gaz ($0,2 < T_s/T_f < 0,4$). Elle est caractérisée par des grains fibreux denses avec une très faible rugosité de surface^{419,421}.
- La Zone 3 est définie pour un ratio T_s/T_f supérieur ($0,5 < T_s/T_f < 0,75$), et la structure est caractérisée par des grains tridimensionnels équiaxes. Cette structure est généralement attribuée à une plage de température élevée du substrat^{419,421}.

Récemment, Anders a développé une expansion du modèle de Thornton (Figure II.8a)⁴²⁰, remplaçant le ratio T_s/T_f par la température généralisée T^* , qui inclut la température homologue et le décalage de température causé par l'énergie potentielle des particules arrivant sur la surface. Il a également remplacé la pression linéaire par un axe logarithmique représentant le flux d'énergie normalisé E^* , décrivant les effets de déplacement et de chauffage causés par l'énergie cinétique des particules bombardantes. Enfin, un axe z est introduit pour l'épaisseur nette du film t^* , qui peut être négative en cas de gravure ionique⁴²¹.

c) *Comportement mécanique des films minces déposés par pulvérisation*

Le comportement mécanique des films minces déposés par pulvérisation, comme c'est le cas pour les nitrures binaires de transition VN et Mo₂N, est fortement influencé par les paramètres de processus, tels que la tension de polarisation du substrat (bias voltage) et le gaz de processus⁴²⁵⁻⁴²⁹. Cependant, dans notre travail, nous nous concentrons spécifiquement sur l'impact du gaz de processus, contrôlé par le flux partiel d'azote.

Il a été constaté que les variations du pourcentage d'azote dans l'atmosphère de dépôt induisent des changements notables dans les propriétés mécaniques et tribologiques des films minces de nitrures de transition binaires^{408,428,430-438}. En particulier, l'ajustement du pourcentage d'azote influence les phases métaux nitrurés, ce qui a un impact significatif sur les contraintes résiduelles, la dureté et le coefficient de frottement des revêtements.

D'après ces résultats issus de la littérature, il est raisonnable de s'attendre à ce que des ajustements similaires du flux partiel d'azote lors du dépôt de films de VN et Mo₂N puissent également améliorer leurs réponses électrochimiques. Cette hypothèse est d'autant plus intéressante que ces améliorations pourraient potentiellement élever la place de ces électrodes dans « le classement » des matériaux pseudocapacitifs, ouvrant la voie à une future industrialisation.

2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope optique atteint ses limites en raison de la gamme des longueurs d'ondes du spectre visible, qui s'étend de 400 à 700 nm et ne permet pas de distinguer des détails de taille inférieure à 200 nm. Dans les domaines des sciences des matériaux et de la microélectronique, où les détails à visualiser sont beaucoup plus petits, le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil indispensable. Les MEB modernes utilisent des faisceaux d'électrons accélérés, dont la longueur

d'onde est beaucoup plus petite que celle de la lumière visible, ce qui permet d'obtenir des résolutions bien supérieures (~ 20 nm).



Figure II.9 : MEB Zeiss ULTRA-55

Le MEB utilisé dans cette thèse est un Zeiss ULTRA-55 (Figure II.9). Ce microscope est spécialement conçu pour offrir une résolution exceptionnelle à faible tension d'accélération et une qualité d'image optimale. Il est équipé d'un système de colonne Gemini qui réduit les aberrations chromatiques et permet d'obtenir une meilleure résolution d'image. Le Zeiss ULTRA-55 dispose également d'un détecteur d'électrons secondaires InLens, situé dans la colonne du microscope et intégré à l'objectif, qui offre une résolution supérieure et une meilleure sensibilité aux détails de surface par rapport aux détecteurs d'électrons secondaires traditionnels.

Plusieurs supports sont disponibles pour maintenir l'échantillon afin de visualiser sa surface ainsi qu'une vue en coupe d'un échantillon préalablement clivé. Les nitrures de vanadium et de molybdène étant conducteurs, une tension de 10 kV et un signal InLens de type A ont été utilisés pour imager les films minces, permettant d'obtenir des images à haute résolution et une meilleure détection des détails de surface.

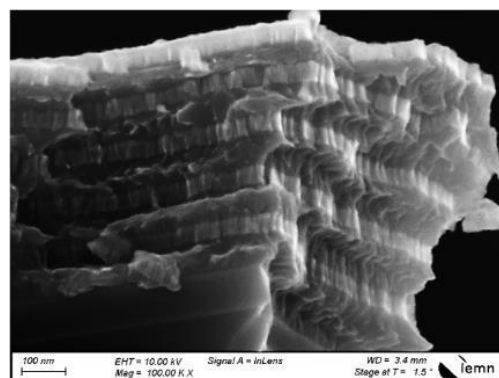


Figure II.10 : Image MEB d'un empilement de 10 couches alternées de VεAl (couche sombre d'environ 60 nm d'épaisseur) et AlN (couche claire d'environ 30 nm d'épaisseur), obtenue en utilisant le détecteur InLens de type A.

Lors de la collision des électrons avec l'échantillon, des électrons secondaires sont générés, amplifiés et analysés. En balayant le faisceau d'électrons, il est possible d'obtenir des images avec une résolution bien meilleure que celle des microscopes optiques. Les MEB les plus avancés d'aujourd'hui, tels que le Zeiss ULTRA-55, peuvent atteindre des résolutions nanométriques, offrant ainsi des images de haute qualité pour des applications de recherche et d'analyse de pointe (Figure II.10). En utilisant des

techniques avancées de détection et de traitement du signal, les MEB modernes permettent également l'analyse de la composition élémentaire. Nous avons ainsi utilisé la spectroscopie EDX de ce MEB pour analyser mes échantillons après synthèse afin de vérifier l'absence de contamination éventuelle par exemple du support de cible, la mesure de la topographie de surface, et d'autres informations précieuses sur l'échantillon étudié. Cela fait du MEB un outil polyvalent et puissant pour l'étude et la caractérisation de matériaux à l'échelle nanométrique.

3. Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) Dimension 3100 de Bruker (Figure II.11) est un instrument de pointe permettant d'analyser la topographie de surface et d'évaluer les propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique. Dans cette étude, nous avons utilisé le mode "tapping" pour minimiser l'usure de la pointe et obtenir une meilleure résolution des images. L'AFM Dimension 3100 est équipé d'un micro-levier avec une pointe nanométrique Supersharpe, d'une source laser et d'un détecteur à photodiode. La pointe Supersharpe offre une résolution accrue et une meilleure reproductibilité des mesures grâce à sa géométrie optimisée.

Le laser est dirigé sur l'extrémité du micro-levier et réfléchi vers le détecteur. Lorsque la pointe rencontre des irrégularités sur la surface de l'échantillon, le micro-levier se déplace vers le haut ou le bas, ce qui modifie la réflexion du laser sur le détecteur (Figure II.11). En enregistrant ces déplacements, le système reconstitue une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon.

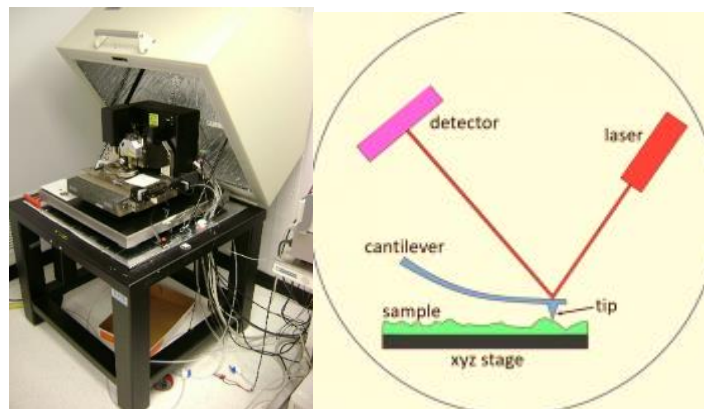


Figure II.11 : Photographie de l'équipement AFM Dimension 3100 utilisé pour l'analyse de surface. Et schéma simplifié illustrant le principe de fonctionnement de l'AFM, mettant en évidence le rôle de la pointe, du micro-levier, du laser et du détecteur à photodiode pour la visualisation de la topographie de surface.

Pour l'analyse et le traitement des images obtenues à partir de l'AFM Dimension 3100, nous avons utilisé le logiciel WSxM 5.0 Develop 10.2. Ce logiciel permet de visualiser les données en trois dimensions, d'extraire des informations quantitatives sur la rugosité et de caractériser les structures et les défauts présents sur la surface de l'échantillon. Grâce à cette approche et à l'utilisation de la pointe Supersharpe, nous avons pu obtenir des informations précieuses sur l'évolution de la morphologie ainsi que la rugosité en fonction de l'épaisseur des films VN.

4. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation structurale des films minces et des poudres de VN, Mo₂N et la phase MAX (en annexe) dans cette étude a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Smartlab (Figure II.12), un instrument polyvalent capable d'analyser aussi bien des films minces que des poudres. Le Smartlab utilise une source de cuivre K α pour générer des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Les mesures ont été effectuées en configuration Bragg-Brentano, une méthode couramment utilisée en diffraction des rayons X.

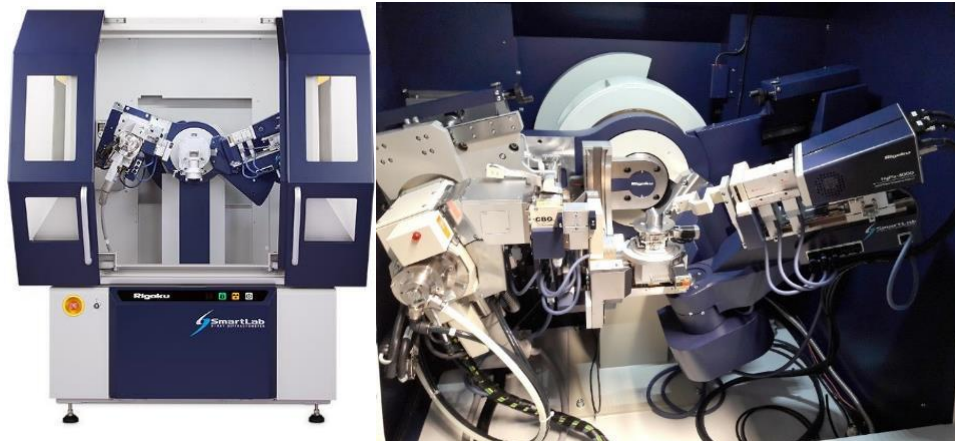


Figure II.12 : Diffractomètre Rigaku Smartlab employé au cours de cette étude.

La configuration Bragg-Brentano utilise un faisceau divergent, augmentant ainsi la surface de l'échantillon balayée par le faisceau incident et permettant d'obtenir un signal plus intense pour un temps d'acquisition plus court (≈ 15 min). Un détecteur mobile suit un cercle concentrique autour de l'échantillon pour satisfaire la condition de Bragg, permettant ainsi de déterminer les distances inter-réticulaires d_{hkl} . L'échantillon est désorienté de 2° par rapport au faisceau incident afin de réduire l'intensité du pic de silicium (100) et éviter d'endommager les détecteurs.

Les angles et intensités des rayons diffractés sont mesurés et utilisés pour tracer un diffractogramme (Figure II.13). Le diffractogramme obtenu est comparé à une base de données récente, PDF 2022/2023, pour identifier la structure du film mince ou de la poudre analysée. EVA est un logiciel de traitement de données de diffraction des rayons X, qui utilise des bases de données de référence pour les structures cristallines. Cette base de données est régulièrement mise à jour afin de prendre en compte les dernières découvertes et avancées dans le domaine de la cristallographie. Ainsi, en comparant le diffractogramme obtenu avec la base de données PDF 2022/2023, il est possible d'identifier avec précision la structure du matériau étudié. Les résultats sont ensuite analysés et traités à l'aide du logiciel EVA lui-même.

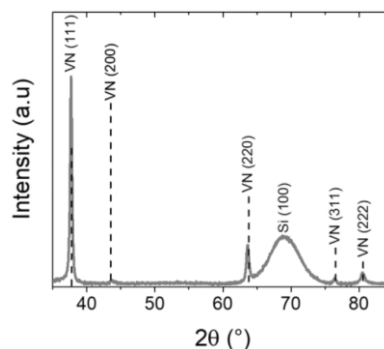


Figure II.13 : Diffractogrammes δ -VN_x présentant des pics correspondant à la base de données PDF (JCPDS 00-035-0768)

Les mesures effectuées en configuration Bragg-Brentano ont été réalisées avec le R_xR_y Tilt Stage, permettant un positionnement (X ; Y) précis de l'échantillon dans le faisceau de rayons X. Pour vérifier l'homogénéité de la microstructure sur l'ensemble du wafer de dépôt de $10 \mu\text{m}$ de VN, une cartographie complète a été réalisée en utilisant une caméra intégrée et le Mapping Stage.

Les études sur la phase MAX (en annexe) ont été menées avec un recuit in situ en utilisant le four Anton Paar DHS 1100 Domed Hot Stage (Figure II.14), une enceinte de chauffage, adaptée pour

l'analyse in situ de la texture des films minces. Le DHS 1100 offre une plage de température allant de 25 °C à 1100 °C, et peut être utilisé sous air, gaz inerte ou vide primaire (10^{-1} mbar).



Figure II.14 : image de l'Anton Paar DHS 1100 Domed Hot Stage

Le détecteur utilisé pour toutes les manipulations est le HYPix-3000 Hybrid Pixel Array Detector, un détecteur 2D à semi-conducteurs avec une grande surface active (environ 3000 mm²), une taille de pixel réduite (100 μm²), une plage dynamique ultra-élevée et une suppression des rayons X par discrimination des énergies hautes et basses. Ce détecteur permet de passer en continu entre les modes 2D-TDI (Time Delay and Integration), 2D snapshot, 1D-TDI et 0D.



Figure II.15 : Image de "HYPix-3000 Hybrid Pixel Array Detector"

L'équipement Rigaku SmartLab, en plus de la diffraction des rayons X (DRX), permet d'effectuer des mesures de réflectivité des rayons X (XRR)⁴³⁹. Cette méthode non destructive analyse l'intensité des rayons X réfléchis en fonction de l'angle d'incidence. Les interférences constructives et destructives des ondes réfléchies permettent de déterminer les caractéristiques des films minces et des empilements de films. En étudiant les oscillations d'intensité dans les données de réflectivité, il est possible d'obtenir des informations précises sur l'épaisseur, la rugosité d'interface, la densité et la conformité des films minces et des empilements de films, notamment pour les films très minces et les empilements de films de moins de 200 nm d'épaisseur⁴³⁹.

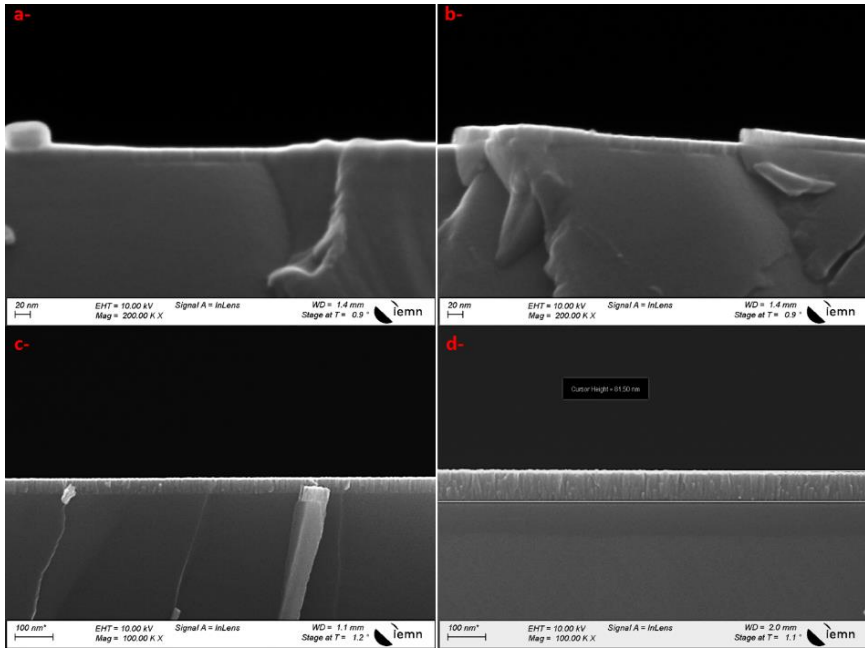
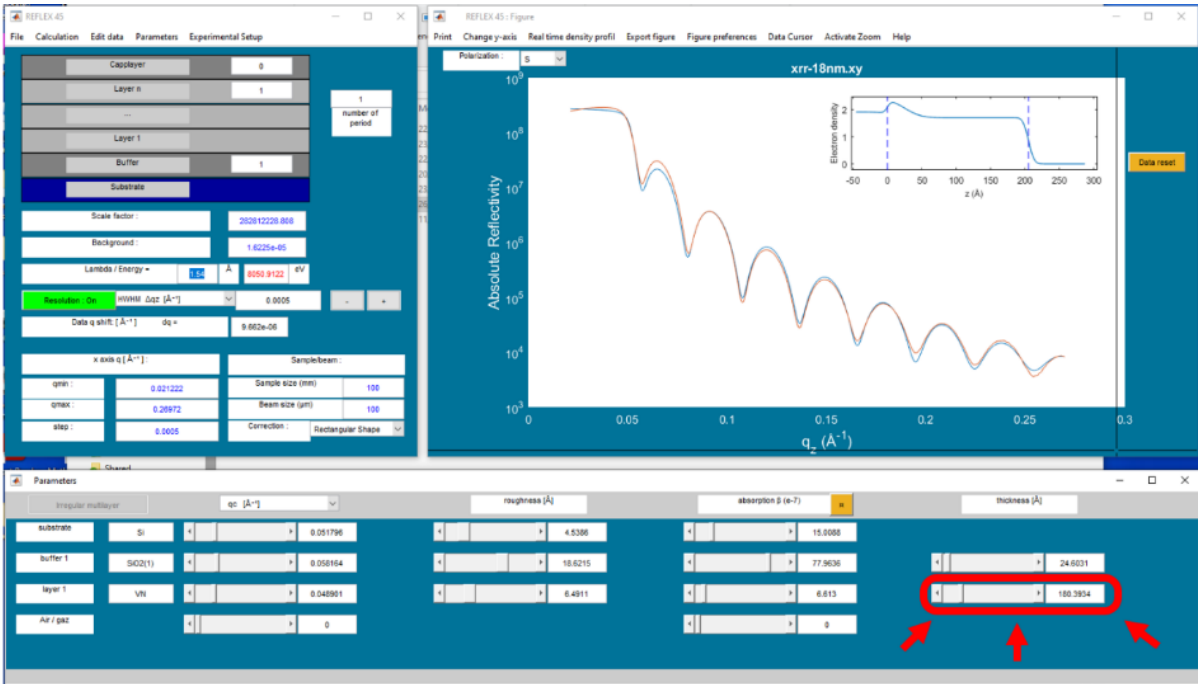


Figure II.16 : Image MEB (microscopie électronique à balayage) des échantillons de film mince VN pour les épaisseurs : (a) & (b) 18 nm, (c) 36 nm et (d) 80 nm

Pour l'analyse des données XRR, le logiciel REFLEX⁴³⁹ a été utilisé pour effectuer des ajustements de courbe. Ce logiciel permet de modéliser les profils de réflectivité en utilisant différentes couches et interfaces, ainsi que leurs propriétés respectives, pour obtenir un ajustement optimal des données expérimentales. Par exemple, un ajustement réalisé avec REFLEX pour des films VN afin de déterminer avec précision les épaisseurs suivantes 18, 36 et 80nm dans la Figure II.17, ce qui est difficilement mesurable avec précision en MEB (Figure II.16).



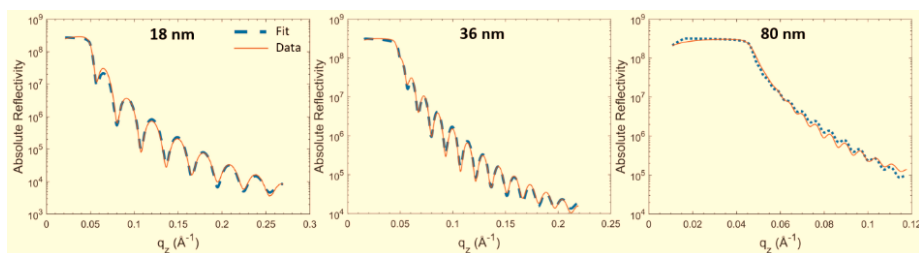


Figure II.17 : Interface REFLEX et ajustement de courbe pour un échantillon de film mince VN d'une épaisseur de 18 nm, puis les fits correspondant 18, 36 et 80nm

5. Mesure de la densité des films par microbalance

La microbalance Mettler Toledo XP6U (Figure II.18) est un instrument de pesée de haute précision utilisé dans cette étude pour mesurer la densité des films minces déposés par pulvérisation cathodique. Grâce à sa précision de 100 ng et à sa table anti-vibratoire, cette balance est idéale pour peser de très petites masses, comme celles des films minces étudiés.



Figure II.18 : Une microbalance Mettler Toledo XP6U

Afin de minimiser l'incertitude de mesure liée à la taille de l'échantillon et à l'épaisseur de la couche, des morceaux suffisamment grands mais aussi suffisamment petits pour entrer dans la chambre de pesée de la microbalance sont sélectionnés. Pour réduire davantage l'incertitude, la pesée est effectuée quatre fois, en nettoyant le film sous une soufflette d'azote avant chaque pesée, même en salle blanche, pour éliminer toute poussière éventuelle.

Les échantillons pesés sont ensuite photographiés à côté d'une règle, en standardisant la prise de vue en plaçant toujours l'appareil photo à la même hauteur et en prenant en photo l'ensemble de la série d'échantillons en une seule fois. La surface du film est ensuite calculée à l'aide du logiciel Image J en ajustant les contrastes.

Malgré cette méthodologie visant à minimiser les erreurs de mesure, il existe une incertitude totale comprenant l'incertitude de mesure de l'épaisseur sur le MEB, l'incertitude sur la pesée et l'incertitude sur la surface mesurée. Cette incertitude se répercute sur le calcul de la densité. Cependant, l'évolution de la densité pour l'ensemble de la série d'échantillons reste valable, car l'incertitude sur toute la série est similaire. Ainsi, cette évolution est plus importante que la valeur elle-même de la densité, permettant une analyse pertinente des résultats obtenus.

6. Mesure de la conductivité par courant de Foucault.

La mesure de la conductivité des matériaux utilisés dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie est cruciale, car elle influence la résistance série équivalente (ESR) des micro-supercondensateurs. Une faible ESR est préférable, car elle permet au micro-dispositif de fournir plus de puissance. Pour caractériser les échantillons préparés, des techniques non destructives sont recherchées, telles que la mesure de la conductivité des films minces par courant de Foucault.

La méthode de mesure de la conductivité électronique d'un matériau par courant de Foucault a été publiée pour la première fois en 1959 ⁴⁴⁰. Cette technique non destructive ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. Dans cette méthode, une bobine alimentée par un courant alternatif génère un champ magnétique variable qui induit des courants de Foucault (ou, en anglais, courants d'Eddy) dans l'échantillon, comme représenté sur la Figure II.19. La conductivité du matériau a un effet direct sur le flux de courants de Foucault : plus la conductivité est élevée, plus les courants de Foucault sont importants.

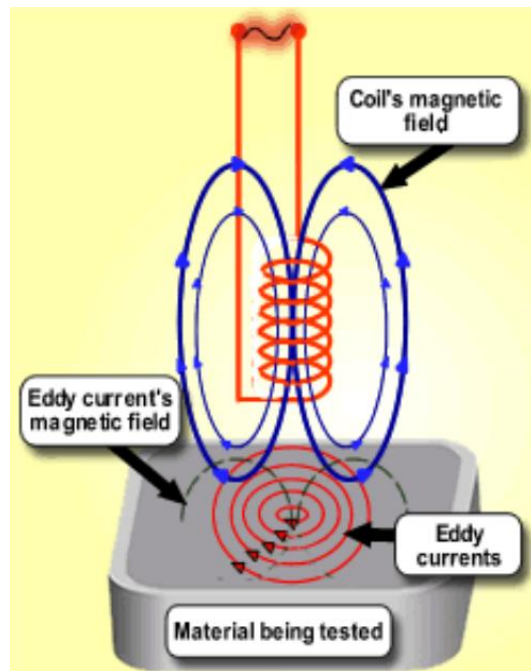


Figure II.19 : Schéma d'une sonde à courants de Foucault

Les courants de Foucault réagissent avec la bobine, produisant un autre champ magnétique en opposition au champ magnétique externe. Une seconde bobine mesure alors la variation d'amplitude et de phase du champ magnétique, permettant de déterminer la résistivité du matériau. Le signal de sortie du système est proportionnel à la puissance nécessaire pour maintenir l'amplitude de l'oscillation dans la bobine constante.

Dans cette étude, l'équipement WT-2000PVN de SEMILAB (Figure II.20) a été utilisé pour mesurer et cartographier la résistivité des échantillons. Cet appareil a permis de réaliser des cartographies de la résistivité pour un wafer complet de 4 pouces avec une couche de VN de 10 μm d'épaisseur. Le courant de Foucault dépend de la distance entre la bobine, maintenue constante, de l'épaisseur des films minces et de leur conductivité. Si un film est trop mince et peu conducteur, il ne générera pas un courant de Foucault suffisamment important pour influencer le champ magnétique et la résistivité ne pourra pas être mesurée.

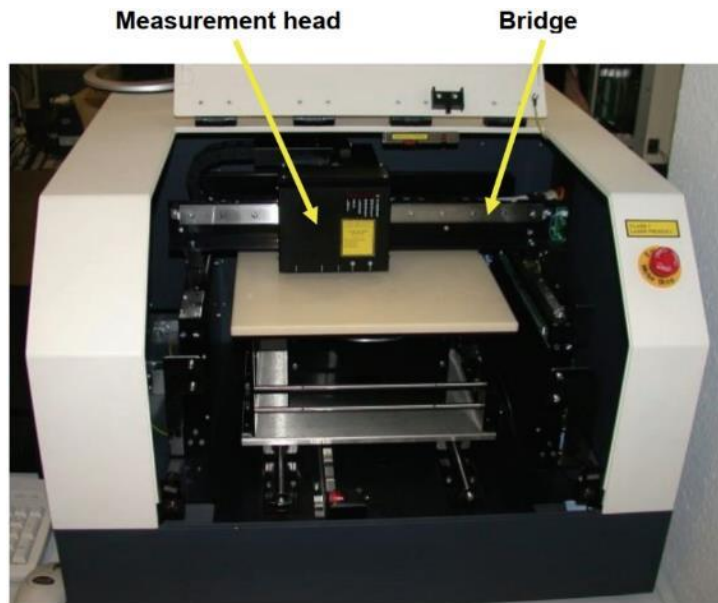


Figure II.20 : Semilab WT- 2000PVN

7. Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS)

Dans le cadre de notre étude, nous avons employé une gamme d'équipements d'analyse de surface sophistiqués, comme illustré dans la Figure II.21. Parmi ceux-ci, le spectromètre XPS Axis ultra DLD de Kratos, situé au centre de l'image, fut un outil pertinent pour nos investigations sur les films minces de VN et Mo₂N.

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) a été réalisée avec le spectromètre Kratos AXIS Ultra DLD. Cet instrument, alimenté par une source de rayons X Al K α monochromatisée ($h\nu = 1486,6$ eV) fonctionnant à une puissance de 225 W (15 mA, 15 kV), nous a permis de caractériser précisément la chimie de surface de nos échantillons. L'enceinte d'analyse est maintenue sous une pression inférieure à $5 \cdot 10^{-9}$ torr, minimisant ainsi la contamination et les interactions non désirées.

Des spectres de survol ont été acquis pour chaque échantillon sur une gamme d'énergie de 1200 à -5 eV. Ces spectres, recueillis avec une énergie de passage de 160 eV, un pas de 1 eV et un temps d'acquisition par pas de 1 s, fournissent une vue d'ensemble de la composition chimique de la surface.

Pour une caractérisation plus détaillée, des spectres haute résolution des niveaux de cœur et de la bande de valence ont été obtenus avec une énergie de passage de 20 eV, un pas de 50 meV et un temps d'acquisition par pas de 300 ms. L'analyse a été réalisée sur une zone ovale de $700 \cdot 300 \mu\text{m}^2$, offrant une représentativité et une résolution spatiale optimales.

Pour maintenir une précision d'énergie de liaison, le système de compensation de la charge de surface Kratos a été utilisé pour équilibrer les charges électrostatiques qui peuvent s'accumuler sur la surface de l'échantillon pendant l'analyse XPS.

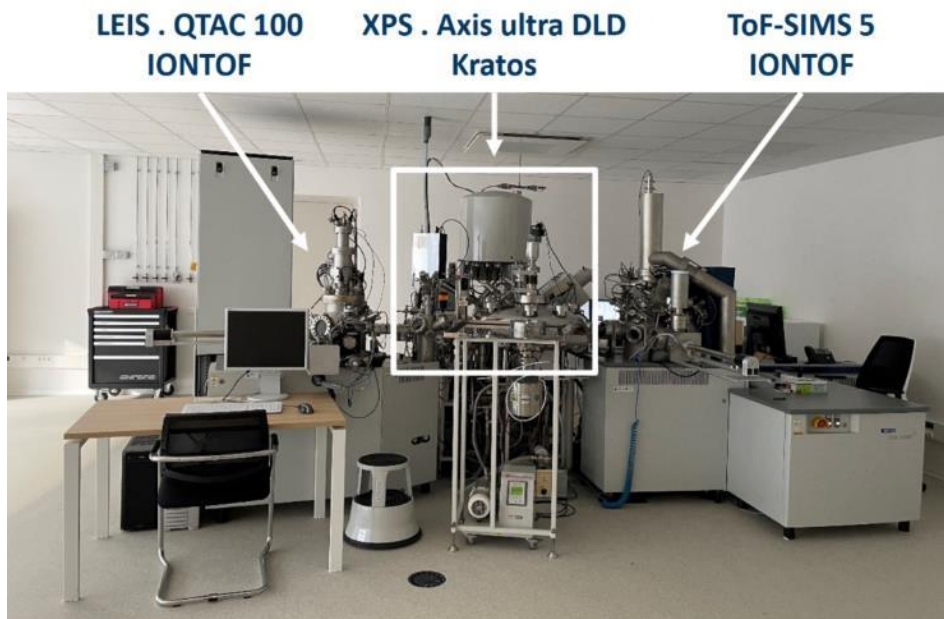


Figure II.21 : Vue d'ensemble des instruments d'analyse de pointe à l'Institut Chevreul. Au centre, le spectromètre XPS.Axis ultra DLD de Kratos utilisé pour les analyses présentées dans cette étude. À gauche, le spectromètre LEIS.QTAC 100 de IONTOF, et à droite, le ToF-SIMS 5 de IONTOF.

B. Caractérisation électrochimique des couches minces

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'investigation de la fenêtre de stabilité en potentiel (ESW), de la capacité, de la stabilité en cyclage, de l'efficacité coulombique, de la capacité de rétention et de l'impédance des matériaux d'électrode en couche mince déposés par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive ont été mesurées. Pour cela, nous avons adopté une approche méthodique, en exploitant des techniques de caractérisation électrochimique précises telles que la voltammétrie cyclique (CV), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et le cyclage galvanostatique (GCD) ^{110,127,441-446}. Pour chaque matériau d'électrode nous avons essayé de maximiser la ESW sans induire de réactions secondaires, comme la décomposition de l'électrolyte ou de l'électrode. En combinant ces techniques avec l'évaluation de la performance et de la stabilité à long terme, nous avons pu explorer et optimiser l'ESW, contribuant ainsi à l'amélioration de la stabilité et des performances des matériaux d'électrode dans les dispositifs de stockage d'énergie.

En ce qui concerne l'analyse des données, nous avons utilisé les potentiostats Biologic VMP3 et VMP300. Pour le traitement et l'interprétation des résultats, le logiciel d'analyse EC-Lab a été utilisé. Pour la modélisation spécifique des circuits équivalents dans le cadre de l'analyse de la spectroscopie d'impédance, nous avons fait appel à l'outil 'Z Fit', qui a permis une analyse plus précise et détaillée.

Durant cette étude, plusieurs types de références ont été utilisés en fonction de l'électrolyte : la référence Hg/HgO a été utilisée pour les mesures en électrolyte basique KOH 1M, tandis que la référence Ag/AgCl a été utilisée pour les mesures en électrolyte aqueux neutre, acide, et même pour les mesures avec des liquides ioniques (EMIM TFSI et BMIM TFSI). Ces références sont choisies pour leur stabilité de potentiel dans les conditions respectives. La référence Hg/HgO est stable dans les environnements basiques, tandis que la référence Ag/AgCl est reconnue pour sa stabilité dans les milieux neutres et acides.

Concernant les électrodes de travail, des couches minces de VN et Mo₂N ont été spécifiquement choisies pour leur usage. L'électrode de travail est le lieu où les réactions d'oxydoréduction d'intérêt se produisent, et son choix est directement lié au type de réaction que nous souhaitons étudier. Dans

le cadre de notre recherche, ces électrodes ont été sélectionnées pour leurs propriétés pseudocapacitives. En effet, elles favorisent des réactions d'oxydo-réduction rapides en surface ou juste en dessous de celle-ci, ce qui est essentiel pour l'efficacité de nos dispositifs de stockage d'énergie.

Le platine a été utilisé comme contre-électrode pour toutes les mesures, indépendamment de l'électrolyte utilisé, à l'exception des liquides ioniques où une quasi-référence composée d'un fil d'argent a été utilisée. La contre-électrode, ou électrode auxiliaire, est là pour équilibrer le courant généré par l'électrode de travail. Le platine est souvent utilisé car il a une large ESW et une excellente conductivité, ce qui permet de minimiser les erreurs lors des mesures électrochimiques. Pour les liquides ioniques, le choix de l'argent comme quasi-référence est justifié par sa stabilité dans ce milieu spécifique.

Les deux électrolytes principalement utilisés dans cette étude sont KOH 1M et H₂SO₄ 0,5M. Cependant, pour avoir une vue plus globale sur le changement de la ESW, d'autres électrolytes comme K₂SO₄, Na₂SO₄, et LiOH ont également été employés.

L'implémentation de ces mesures a été réalisée grâce à un dispositif à trois électrodes, détaillé dans la Figure II.22. Cette configuration se compose d'une électrode de travail, à savoir le matériau à caractériser (VN ou Mo₂N), une électrode de référence (Hg/HgO ou Ag/AgCl) et une contre-électrode (platine ou argent). Les trois électrodes sont incorporées dans une cellule spécifique, appelée "flat cell". Cette cellule, usinée dans du téflon pour garantir son inertie vis-à-vis des électrolytes, intègre un réservoir qui met l'électrolyte en contact direct avec les trois électrodes.

Avant de lancer les expériences électrochimiques, une phase essentielle de stabilisation a été mise en place. À titre d'exemple, pour l'électrode VN, une stabilisation électrochimique a été effectuée dans l'électrolyte KOH 1M en maintenant un potentiel de circuit ouvert (Open Circuit Voltage, OCV) pendant 96 heures. Cette étape préparatoire s'est avérée cruciale pour assurer la stabilité de nos performances électrochimiques lors de cyclages prolongés, une notion que nous développerons davantage dans la section III.E.3.

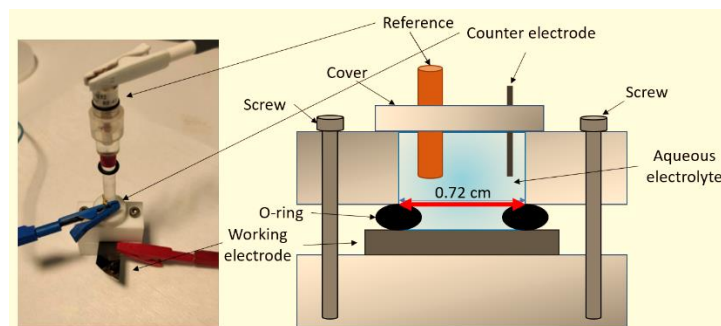


Figure II.22 : Voici une photographie de la cellule plate utilisée pour la caractérisation électrochimique de nos couches minces, accompagnée d'un schéma en coupe détaillé illustrant ses différents composants.

1. Voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique essentielle pour caractériser les matériaux des électrodes dans les AqSCs pseudocapacitifs. Elle permet de mesurer le courant généré par une électrode de travail lorsque son potentiel varie linéairement dans une fenêtre de potentiel définie ^{22,121,443,445}. La CV permet d'identifier les potentiels où se produisent les réactions d'oxydo-réduction. En traçant l'évolution du courant en fonction du temps, la quantité de charge (Q) stockée peut être déterminée en calculant l'aire sous la courbe (Figure II.23d). Avec cette information et la connaissance de la ESW (ΔV), la capacité surfacique ou volumique peut être calculée selon l'équation II-1 :

$$C = \frac{1}{\text{surface}} \times \frac{Q}{\Delta V} \text{ en } [F \cdot \text{cm}^{-2}] \text{ ou } C = \frac{1}{\text{Volume}} \times \frac{Q}{\Delta V} \text{ en } [F \cdot \text{cm}^{-3}] \quad (\text{Équation II-1})$$

L'efficacité coulombique (C_E), qui représente la capacité du matériau à revenir à son état initial après des cycles d'oxydation et de réduction, peut également être calculée :

$$C_E = 100 \times \frac{Q_{\text{discharge}}}{Q_{\text{charge}}} \text{ en } [\%] \quad (\text{Équation II-2})$$

Pour une application en AqSC pseudocapacitif, l' E_C doit être proche de 100% ¹¹⁰. En effectuant un grand nombre de cycles, la perte de capacité en fonction du nombre de cycles, ou capacité de rétention (C_R), peut être évaluée :

$$C_R = 100 \times \frac{Q_{\text{Cycle } 30}}{Q_{\text{Cycle } X}} \text{ en } [\%] \quad (\text{Équation II-3})$$

En somme, la CV offre un outil précieux pour déterminer la ESW de fonctionnement des électrodes et des dispositifs. En utilisant soit une cellule à trois électrodes (Figure II.23a) pour étudier les ESWs respectives de deux électrodes (Figure II.23b), soit une cellule à deux électrodes pour étudier directement la fenêtre de tension de fonctionnement d'une cellule entière, on peut identifier les réactions secondaires qui se produisent lorsque la gamme de potentiel choisie est trop large ^{22,121,443,445}. Ces réactions secondaires, qui se traduisent par un écart de la courbe rectangulaire lors des potentiels élevés et faibles, sont généralement la réduction électrochimique des protons en hydrogène (HER) et l'oxydation électrochimique de l'oxygène (OER) (Figure II.23c), respectivement ¹¹⁰.

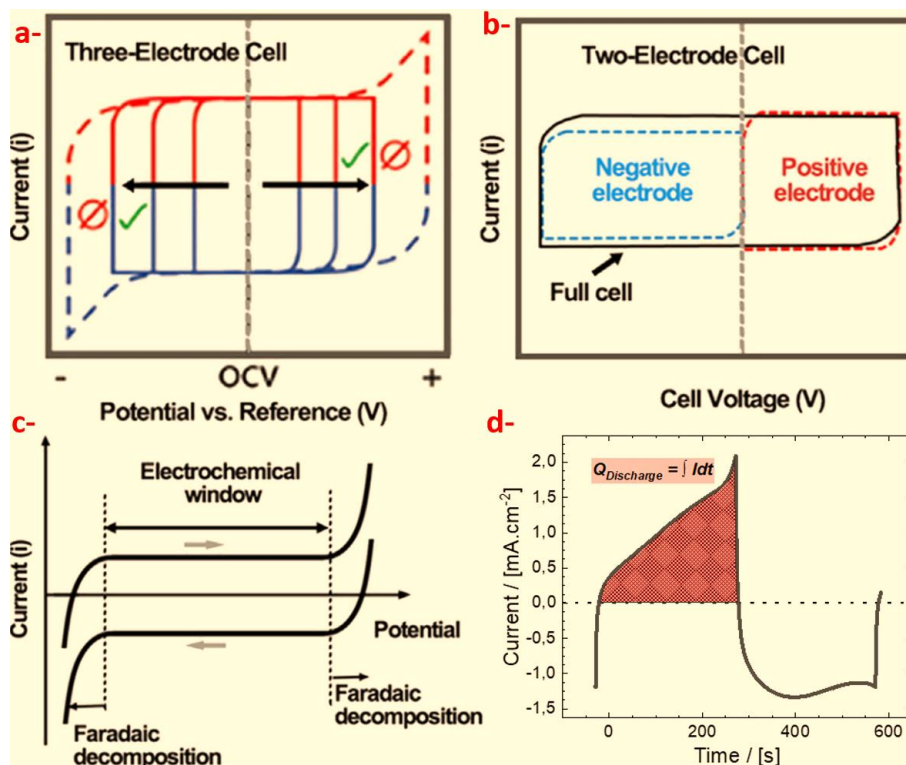


Figure II.23 : Voltammétrie cyclique illustrant le comportement idéal d'un SC : (a) configuration à trois électrodes, (b) configuration à deux électrodes, (c) cyclage exécuté sur une fenêtre étendue au-delà de la fenêtre de stabilité en potentiel ESW. (d) La quantité de charge Q est calculée à partir de l'intégrale de l'aire sous la courbe du courant en fonction du temps, représentant ici la courbe de Mo_2N dans KOH 1M à une vitesse de balayage de $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

En fin de compte, l'application précise et détaillée de la CV, en combinaison avec une analyse approfondie des données obtenues, permet d'optimiser la performance et la durabilité des matériaux d'électrode pour les AqSCs. De plus, l'identification correcte de la fenêtre de fonctionnement et l'atténuation des réactions secondaires indésirables peuvent contribuer à améliorer encore la stabilité et l'efficacité des AqSCs pseudocapacitifs.

2. Cyclage galvanostatique (GCPL)

Le cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel (GCPL) est une technique de caractérisation primordiale pour l'évaluation des performances de dispositifs tels que les AqSCs. Ce procédé permet la charge et la décharge du dispositif par l'application d'un courant constant, alternant entre positif et négatif, sur l'électrode de travail (Figure II.24). Lorsqu'un courant positif est appliqué, le dispositif se charge jusqu'à un potentiel de charge U_c . Une fois ce potentiel atteint, le courant est inversé afin de décharger le dispositif jusqu'à un potentiel de décharge U_d . Ces potentiels, U_c et U_d , correspondent aux limites de la ESW déterminée par CV, représentant ainsi le domaine de fonctionnement du SC.

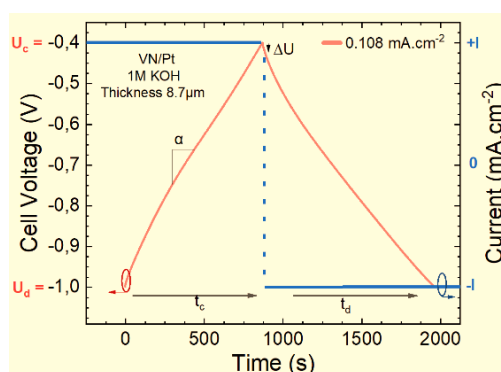


Figure II.24 : Cycle de décharge-charge galvanostatique pour l'électrode VN à un courant constant de 0,108 mA.cm⁻².

La Figure II.24 illustre une courbe obtenue par GCPL pour une électrode VN en couche mince, avec un courant appliqué de 0,108 mA.cm⁻². Le potentiel de cellule (axe Y₁, courbe rouge) et le courant (axe Y₂, courbe bleu) sont tracés en fonction du temps (axe X). Lors de l'inversion du courant, une chute de potentiel ΔU est observée, attribuée à la résistance du dispositif. Cette chute de potentiel est utilisée pour calculer la résistance interne équivalente (ESR) du SC selon l'équation :

$$ESR = \frac{\Delta U}{2 \times |I|} \times Surface \quad (\text{Équation II-4})$$

Le procédé GCPL peut être répété un grand nombre de fois afin de contrôler la tenue en cyclage du dispositif. La capacité surfacique (C) est déterminée grâce à la relation :

$$C = \frac{I}{\alpha \times Surface} = |I| \frac{(t_c \text{ ou } t_d)}{(U_c - U_d) \times Surface} \quad (\text{Équation II-5})$$

Connaissant la capacité surfacique, la tension maximale appliquée au dispositif ($V = U_c - U_d$), et le temps de charge ou de décharge (t_c ou t_d), la densité d'énergie (E) et la densité de puissance (P) peuvent être calculées en utilisant les équations :

$$E = 0.5 \times C \times V^2 \quad (\text{Équation II-6})$$

$$P = \frac{E}{t_d} \quad (\text{Équation II-7})$$

Ainsi, le GCPL s'avère être une méthode précieuse pour s'assurer de bonne ESW des SCs aqueux, complétant ainsi la méthode de CV.

3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique en Potentiel (PEIS)

En poursuivant notre exploration des méthodes de caractérisation des AqSCs, nous nous penchons maintenant sur la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique en Potentiel (PEIS). La PEIS se distingue par sa capacité à travailler avec des systèmes en équilibre en superposant un potentiel dynamique à un potentiel statique. Cette technique analytique puissante et délicate offre un regard précis sur les cellules électrochimiques à travers diverses gammes de fréquence.

La méthode PEIS fonctionne en appliquant un potentiel sinusoïdal de faible amplitude à une fréquence variable, autour d'un potentiel stationnaire E_s sur le dispositif. Pour chaque fréquence, la réponse en courant est recueillie. Cette dernière fluctue également de manière sinusoïdale autour d'une amplitude fixe (I_0) et affiche un déphasage (ϕ). Par conséquent, l'impédance peut être exprimée sous forme complexe, se divisant en une partie réelle et une partie imaginaire comme suit :

$$Z(w) = \frac{E_{we}(w)}{I_{we}(w)} = Z_0 \cdot e^{-j\phi} = Z'(w) + Z''(w) \quad (\text{Équation II-23})$$

$$\text{où } E_{we}(w) = E_0 + E_s \cdot \sin(\omega t) ; I_{we}(w) = I_0 + I_s \cdot \sin(\omega t + \phi)$$

Ces informations sont ensuite traduites dans un diagramme de Nyquist, une représentation graphique courante qui trace l'opposé de la partie imaginaire ($-Z''$) en fonction de la partie réelle (Z'). Cette représentation se fait pour plusieurs fréquences, et la forme de la courbe obtenue permet de déterminer le circuit équivalent du système (Figure II.25).

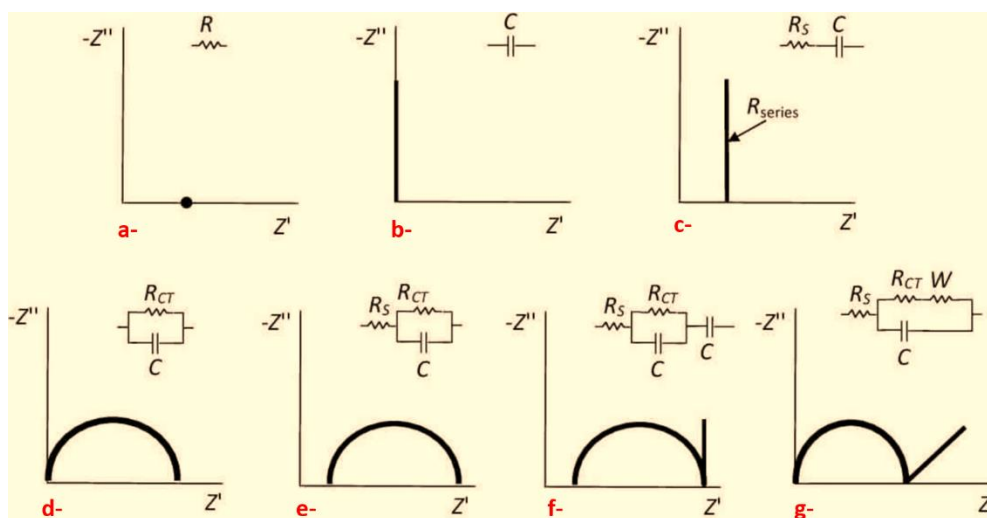


Figure II.25 : Tracés de Nyquist typiques pour divers circuits électriques, des plus simples aux plus courants. Rangée supérieure : a) résistance pure (R , seulement la partie réelle de l'impédance) ; b) condensateur pur (C , seulement la partie imaginaire de l'impédance) ; c) R et C en série. Rangée inférieure : d) R et C en connexion parallèle ; e) R et C en connexion parallèle et en série avec une résistance de solution (R_s), où R_{CT} représente la résistance de transfert de charge de l'interface ; f) le même circuit avec une capacité en série supplémentaire et g) circuit équivalent Randles-Ershler, où W représente l'élément de Warburg (paramètre de diffusion pour les basses fréquences) ⁴⁴⁷.

Il convient de souligner que l'impédance est généralement enregistrée et tracée du domaine des hautes fréquences (approximativement 100 kHz) au domaine des basses fréquences (approximativement 10 mHz) ⁴⁴⁸. Cette approche permet d'identifier et d'analyser des comportements spécifiques en fonction de différents régimes de fréquence. Outre le diagramme de Nyquist couramment utilisé, qui représente les impédances réelles et imaginaires à différentes fréquences, les

données d'impédance peuvent également être visualisées à l'aide d'un diagramme de Bode, présentant l'angle de phase (Φ) et le module d'impédance absolue (Z) en fonction de la fréquence.

Néanmoins, il est important de noter que les diagrammes de Nyquist doivent être présentés en échelle absolue, où les axes X et Y forment un repère orthonormé. L'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses de l'impédance à la fréquence la plus élevée dans un diagramme de Nyquist fournit la résistance équivalente en série (ESR) de la cellule étudiée (Figure II.26a). Les demi-cercles successifs, une région linéaire à 45° et une région linéaire à 90° par rapport à l'axe réel de l'impédance, sont des signatures typiques observées pour les mécanismes de stockage de charge des matériaux capacitifs et pseudocapacitifs mentionnés dans cette thèse, ainsi que leurs phénomènes interfaciaux associés. Malgré la simplicité apparente de la réalisation d'une mesure PEIS, l'interprétation des données peut parfois s'avérer complexe en raison des artefacts instrumentaux ⁴⁴⁸.

L'étude de la PEIS des électrodes poreuses dans des solutions d'électrolytes a été abondamment réalisée, donnant lieu à l'établissement de modèles classiques, dont le modèle de ligne de transmission qui décrit en détail l'impédance de ces électrodes ⁴⁴⁹. Au niveau élémentaire, un supercondensateur peut être modélisé en utilisant une combinaison d'éléments résistifs et capacitifs. L'ESR, un élément résistif clé, provient de la résistance interne totale de la cellule, qui est l'effet cumulatif des composants de la cellule et des électrolytes. L'ESR est un élément typique qui conduit à la dissipation de l'énergie stockée, et l'ampleur de l'ESR limite la performance totale de puissance et l'efficacité énergétique de la cellule électrochimique. Les supercondensateurs idéaux ne devraient jamais présenter de demi-cercle dans la région des hautes fréquences, car les électrodes de carbone poreux stockent les charges physiquement sans aucun transfert de charge. Nous devrions plutôt nous attendre à voir une ligne à 45° commençant immédiatement à partir de l'ESR, typique des électrodes poreuses, suivie d'une ligne verticale qui est parallèle - ou proche d'être parallèle - à l'axe d'impédance imaginaire (axe des Y) dans la région des basses fréquences (Figure II.26a, ligne verte). Diard et al. ⁴⁵⁰ décrivent une courte ligne à 45° évoluant rapidement en une augmentation de la partie imaginaire de l'impédance dans la région des basses fréquences comme une preuve que tous les sites réactifs sont rapidement accessibles, conduisant à un comportement de type condensateur ⁴⁵⁰. Toutefois, plusieurs articles publiés mentionnent l'observation de demi-cercles dans les régions des hautes fréquences de leurs diagrammes de Nyquist pour des EDLC typiques et des matériaux pseudocapacitifs, avant de conclure erronément à des contributions de la résistance de transfert de charge (R_{CT} , voir la courbe bleue de la Figure II.26a pour un exemple exagéré). Ces demi-cercles pourraient effectivement être attribués à la présence de groupes fonctionnels ou de dopants à la surface des matériaux de carbone contribuant aux événements de transfert de charge, ou aux réactions faradiques se produisant dans les matériaux pseudocapacitifs. Cependant, l'explication la plus probable de l'observation de demi-cercles dans les cellules de laboratoire est l'impédance interfaciale se produisant à l'interface collecteur de courant/matériau actif ⁴⁵¹.

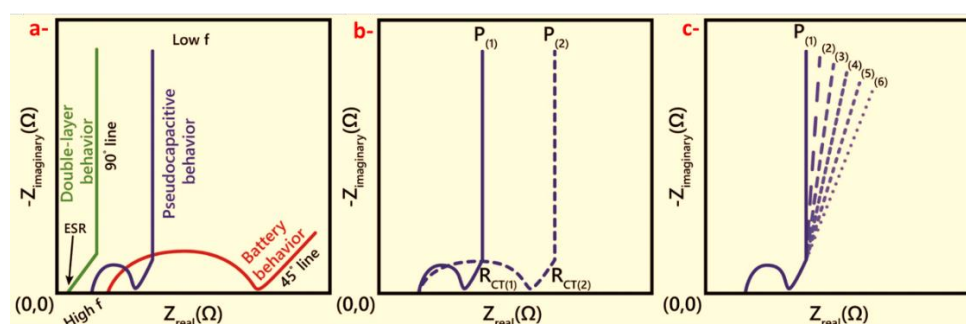


Figure II.26 : a) Représentations typiques d'un diagramme de Nyquist pour un EDLC (courbe verte), des matériaux pseudocapacitifs (bleu) et une batterie (rouge). ESR, lignes à 45° et 90° sont marquées, b) Exemple de spectre confirmant la

véritable résistance de transfert de charge (R_{CT}) en effectuant une PEIS à deux potentiels différents (courbes bleues solide et pointillée), en contraste avec c) où l'impédance interfaciale conduirait à une R_{CT} constante à tous les potentiels. Les matériaux pseudocapacitifs montreront un comportement minimal limité par la diffusion (ce qui signifie, pas de limitations de diffusion par rapport aux batteries ¹¹⁰.

Malgré l'ampleur de la mauvaise interprétation de la résistance de transfert de charge, il est crucial de vérifier si un demi-cercle enregistré dans un diagramme de Nyquist lors d'une expérience PEIS est dû à la résistance de contact interfaciale ou au transfert de charge. Il est relativement simple d'identifier si un demi-cercle enregistré provient de la résistance de transfert de charge ou de l'impédance interfaciale en enregistrant des spectres d'impédance à plusieurs potentiels. On pourra observer qu'une véritable R_{CT} change avec le potentiel (Figure II.26b), contrairement à l'impédance interfaciale qui sera constante à tous les potentiels testés. Les seuls changements notables dans les spectres d'impédance seront dans la région des basses fréquences (Figure II.26c), où un décalage de la partie imaginaire de l'impédance par rapport à la ligne théorique de 90° peut être observé, en raison de la structure de l'électrode poreuse.

Les revêtements passifs sur les matériaux collecteurs de courant peuvent limiter le couplage ohmique entre les collecteurs de courant et le matériau de l'électrode, ce qui est la principale cause de l'apparition de demi-cercles dans la région des hautes fréquences des EDLC. L'impédance interfaciale résultant des couches de passivation peut être minimisée par l'augmentation de la rugosité des collecteurs de courant, en utilisant des revêtements qui interagissent mieux avec les matériaux actifs que les métaux nus, et en utilisant des paramètres de sertissage appropriés. La croissance directe de matériaux d'électrode sur les collecteurs de courant représente la stratégie optimale pour garantir un contact intime entre les deux, éliminant ainsi l'observation de tout demi-cercle dans la région des hautes fréquences ⁴⁵².

Lors de l'analyse d'impédance quantitative des cellules à trois électrodes, il convient de prendre en compte l'état de fonctionnement de l'électrode de référence ainsi que les revêtements passifs sur les électrodes de travail. Les frittés poreux utilisés dans les électrodes de référence peuvent présenter une haute impédance pour le flux d'ions, qui s'ajoute à l'impédance totale de la cellule à trois électrodes, du fait du potentiel appliqué qui est très faible (≈ 5 -10 mV, état d'équilibre). Les jonctions d'électrode de référence obstruées, les bulles d'air dans la solution de remplissage de l'électrode de référence, ainsi que la distance entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, peuvent contribuer significativement à l'impédance de la cellule. Afin de minimiser les erreurs associées aux électrodes de référence, il est essentiel non seulement de sélectionner les électrodes appropriées, mais également de les entretenir correctement. L'état de charge de l'électrode de travail mérite également une attention particulière pour une analyse d'impédance précise.

Il est généralement conseillé d'éviter l'analyse quantitative des cellules à trois électrodes pour les raisons précédemment discutées. Cependant, si une analyse quantitative est nécessaire, il est impératif d'éliminer toutes les sources possibles d'artefacts basés sur la cellule ou l'instrument qui pourraient influencer l'impédance de leurs systèmes électrochimiques. Pour la majorité des études réalisées avec des cellules à trois électrodes, des analyses qualitatives s'avèrent plus appropriées.

En résumé, la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique en Potentiel (PEIS) est une méthode puissante pour caractériser les systèmes électrochimiques. Cependant, une interprétation correcte des résultats nécessite une compréhension approfondie des processus électrochimiques en jeu, ainsi qu'une attention particulière aux potentiels artefacts pouvant fausser l'analyse.

III. Nitrure de vanadium (VN): matériau pour électrode de micro-supercondensateur (MSC) électrochimique

A. Etat de l'art

1. Les nitrures de métaux de transition (TMNs) : propriétés, applications et perspectives

Les nitrures de métaux de transition (TMNs) : M_xN sont des composés intrigants qui marient les propriétés de deux classes de matériaux en apparence diamétralement opposées : les métaux et les céramiques. Ces composés sont formés de métaux de transition et d'azote, l'azote étant habituellement positionné dans les sites interstitiels octaédriques ou tétraédriques formés par le métal M.

Ces nitrures héritent de leurs composants métalliques une faible résistivité électrique (en général entre 10-100 $\mu\Omega.cm$), une capacité thermique comparable, ainsi que des propriétés magnétiques. Par exemple, le nitrure de vanadium (VN) conserve une susceptibilité magnétique et une résistivité électrique proches de celles de son métal parent, le vanadium (V), comme le démontre le Tableau III-1 ci-dessous.

Tableau III-1 : Comparaison de certaines propriétés physiques entre le Vanadium (V) et le Nitrure de Vanadium (VN) ⁴⁵³.

Élément chimique	Point de fusion (K)	Dureté Vickers (Kg.mm ⁻²)	Résistivité électrique ($\mu\Omega.cm$)	Susceptibilité magnétique ($10^6 emu.mol^{-1}$)	Capacité thermique (J.mil ⁻¹ .K ⁻¹)
V	2190	55	20	255	24.9
VN	2619	1500	85	130	38

Par ailleurs, les nitrures de métaux de transition présentent des caractéristiques similaires à celles des céramiques, comme une haute température de fusion et une excellente résistance à l'abrasion. Ces propriétés en font des matériaux de choix pour le revêtement d'outils de coupe, bien qu'ils s'oxydent souvent assez facilement à l'air. La Figure III.1, illustre la remarquable élévation du point de fusion de certains nitrures et carbure par rapport à leurs homologues purement métalliques.

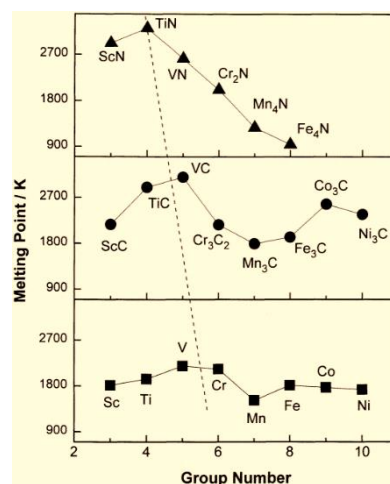


Figure III.1 : Illustration des points de fusion pour différents métaux de transition (M), leurs carbures correspondants (M_xC) et leurs nitrures (M_xN) ⁴⁵³.

Les TMNs, en combinant des caractéristiques des métaux et des céramiques, ouvrent un vaste champ d'applications potentielles, en particulier dans le domaine de l'énergie, où leur exploration plus approfondie est justifiée. Suite à l'attention portée aux matériaux pseudocapacitifs, qui englobent

principalement les oxydes métalliques et les polymères conducteurs, les TMNs ont émergé comme des prétendants prometteurs pour servir de matériaux d'électrode dans les SCs.

En ce qui concerne les propriétés des nitrures de métaux (MNs) sont principalement déterminées par la formation de la liaison métal-azote. Les nitrures basés sur les métaux des groupes I et II présentent une excellente conductivité ionique, tandis que ceux formés à partir d'éléments des groupes III et IV présentent une dureté et une tolérance aux températures élevées en raison de leur liaison covalente intrinsèque⁴⁵⁴. Cependant, il est remarquable que les liaisons dans les TMNs intègrent des liaisons métalliques, covalentes et ioniques. En outre, d'un point de vue structural, les réseaux des TMNs sont essentiellement des structures métalliques avec des atomes d'azote désordonnés occupant les sites interstitiels⁴⁵⁵. Ces liaisons et structures spéciales provoquent des propriétés physiques et chimiques uniques (par exemple, des structures cristallines et des états de valence multiples, une excellente conductivité électrique comparable à celle des métaux correspondants et supérieure à celle de leurs homologues oxydes) ainsi qu'une riche chimie redox, qui confèrent aux TMNs des activités électrochimiques améliorées⁴⁵⁶⁻⁴⁵⁸. Ainsi, la Figure I.12 (la partie I.C.7) reprend les TMNs stables et électrochimiquement actifs, souvent attribués à une stœchiométrie du type MN, M₂N, M₃N₂, M₃N et M₄N₅.

La percée initiale des TMNs dans les SCs a eu lieu en 1998, lorsqu'il a été envisagé de substituer des films de nitrure de molybdène aux électrodes de RuO₂³⁰¹. Depuis cette première mise en évidence, les TMNs se sont affirmés comme une direction de recherche majeure dans le secteur énergétique, engendrant de nombreuses avancées tant sur le plan théorique que pratique.

Par la suite, nous allons porter notre attention sur le nitrure de vanadium (VN), puis sur le nitrure de molybdène (MoN_y) (discuté en détail dans le chapitre suivant).

2. Electrodes pseudocapacitives VN pour les SCs et MSCs : synthèse, propriétés et performances électrochimiques

Parmi l'ensemble des TMNs, le VN se distingue par son utilisation comme matériau d'électrode pour les SCs, et il fait l'objet d'études approfondies, et ce, pour diverses raisons. Notamment, des propriétés mécaniques exceptionnelles, une bonne résistance à la corrosion, une haute capacité théorique, une excellente stabilité chimique (milieux acides et alcalins), et des réactions redox (faradiques) rapides^{322,331,459-461}, son excellente conductivité électrique, illustrée dans le Tableau III-1, son coût relativement faible (Figure I.12), et son fonctionnement dans une plage de tensions négatives, complémentaire à RuO₂ (Figure I.13)³⁰⁷. Comme indiqué précédemment (voir la partie I.C), l'une des stratégies pour augmenter la densité d'énergie des SCs consiste à élargir leur fenêtre de fonctionnement. Malgré les avancées constantes dans la recherche de matériaux pour les électrodes positives de ASCs, leurs homologues négatives sont majoritairement encore composées de matériaux à base de carbone. Ceux-ci, malgré leur bonne conductivité et leur grande surface de travail, ont généralement une faible capacité intrinsèque. Ainsi, la fenêtre de tension spécifique du VN le qualifie comme un matériau d'électrode négative potentiel pour les supercondensateurs asymétriques (ASCs), permettant d'obtenir une haute capacité et une densité d'énergie élevée.

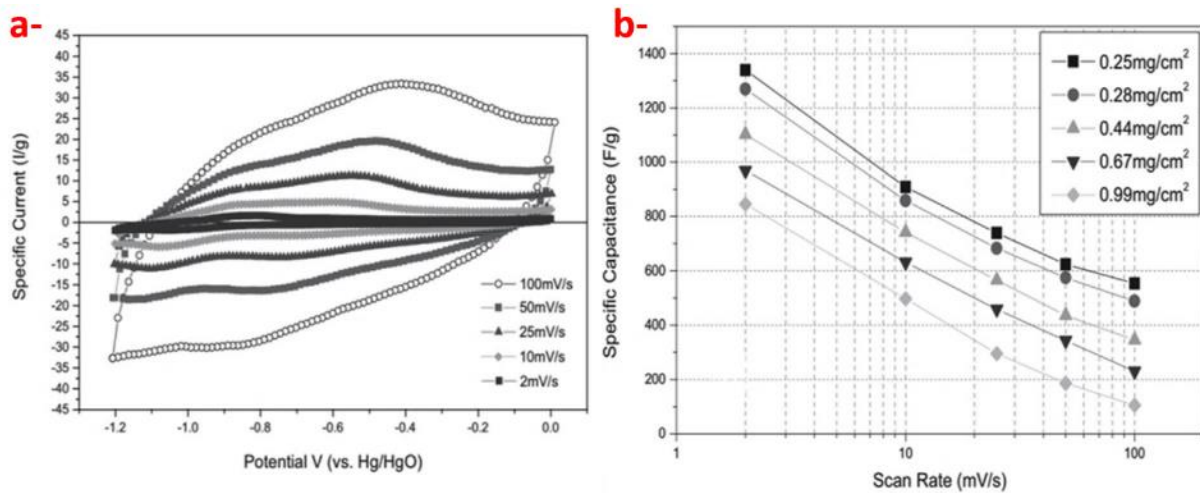
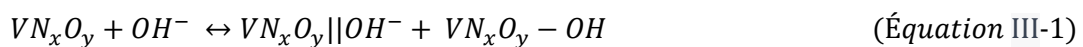


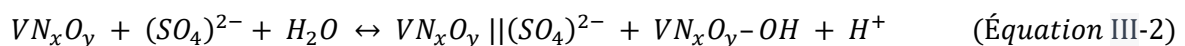
Figure III.2 : a) voltammétrie cyclique (CV) à différentes vitesses de balayage et b) capacité à diverses vitesses de balayage pour différentes charges d'électrode de nitrure de vanadium (VN) nanocristallin.

La potentielle utilisation du VN en tant qu'électrode de SC remonte à 2005, lorsqu'une étude menée par Choi et al. ont révélé que des nanocristaux de VN présentait une remarquable capacité spécifique de 1340 F.g^{-1} à 2 mV.s^{-1} dans un électrolyte KOH 1M (Figure III.2) ³⁰⁷. Le mécanisme (équation III-1), initialement proposé par Choi et al. et largement repris dans de nombreux articles, suggère un phénomène pseudocapacitif. Ce phénomène implique des modifications du degré d'oxydation d'un oxynitride de vanadium par le biais de réactions d'oxydoréduction de surface. Ces réactions mettent en jeu les ions hydroxyde OH^- présents dans l'électrolyte et les espèces d'oxynitrides à la surface du matériau.



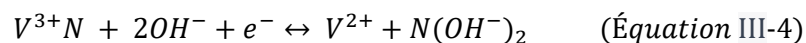
Comme tout matériau pseudocapacitif, une partie de la charge est par ailleurs stockée sous forme de double couche EDL, représentée ici par $\text{VN}_x\text{O}_y||\text{OH}^-$, qui symbolise l'accumulation électrostatique de charge de surface formée par les ions hydroxydes, tandis que $\text{VN}_x\text{O}_y - \text{OH}$ représente la réaction redox générant une pseudocapacité.

Dans le but d'élucider davantage le mécanisme de stockage de charge du VN dans différents milieux, Cheng et al. ont effectué des tests électrochimiques sur des nanocristaux de VN dans des électrolytes acides, neutres et alcalins, respectivement ⁴⁶². Le VN a montré une capacité de double couche électrique conjointement avec une capacité faradique dans les électrolytes H_2SO_4 et KOH. Cependant, il a montré une capacité spécifique plus élevée (273 F.g^{-1}) et une fenêtre de potentiel de fonctionnement plus large ($-1,1 ; 0 \text{ V vs. Hg/HgO}$) dans KOH. De plus, dans l'électrolyte NaNO_3 , VN était principalement chargé par la capacité de double couche électrique ($45,7 \text{ F.g}^{-1}$), suggérant que les matériaux d'électrode à base de VN ne sont pas appropriés pour fonctionner dans des milieux neutres. Les réactions potentielles dans H_2SO_4 et NaNO_3 peuvent être exprimées par les équations (III-2) et (III-3) respectivement ⁴⁶²:

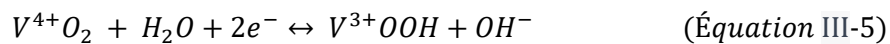


Cependant, Hanumantha et al. ⁴⁶³ ont suggéré que la stabilité cyclique des électrodes VN dépend de la taille des particules, qui peut influencer l'état d'oxydation de surface. Ils ont synthétisé une électrode de VN avec une taille de cristallite de $4,1 \text{ nm}$ par une méthode d'ammonolyse en deux étapes, constatant que les réactions de redox faradiques étaient plus prononcées avec les particules de VN les

plus petites et la plus grande surface spécifique. Cette observation renforce l'idée que la capacité du VN est directement proportionnelle à la surface spécifique. Ils ont également montré que la capacité d'une électrode à stocker des charges était limitée par la charge de l'électrode (Similaire à ce qui est rapporté par Choi et al.⁴⁶⁴ dans la Figure III.2b). Par ailleurs, plusieurs groupes ont aussi analysé en profondeur le mécanisme de stockage de charge dans les électrodes VN. Pande et al.⁴⁶⁵ ont utilisé des expériences d'isolation d'ions dans des électrolytes aqueux pour prouver que l'hydroxyde (OH^-) était l'ion réactif capable de produire la pseudocapacité. La diffusion aux petits angles en neutrons in situ (SANS) et la spectroscopie d'absorption des rayons X in situ (XAS) combinées à des techniques de caractérisation physique et électrochimique ont été utilisées pour analyser le mécanisme de stockage de charge de pseudocapacité des matériaux de VN dans une solution aqueuse alcaline (KOH, KOD ou LiOH), en soulignant le changement de l'état d'oxydation moyen du vanadium de +II à +III. Le mécanisme pseudocapacitif proposé est le suivant III-4⁴⁶⁶:



Djire et Pande et al.⁴⁶⁶ ont découvert que le mécanisme de stockage de charge de pseudocapacité de VN se produisait par l'insertion/extraction d'anions à l'intérieur et à l'extérieur des micropores. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans les matériaux carbonés, où le stockage de charge maximal est obtenu dans de petits pores, en particulier dans la plage de taille de l'ion. En fin, Robert et al.⁷ ont utilisé des analyses XPS, TOF SIMS, EELS ex-situ, et XAS operando pour mettre en évidence la présence des éléments V^{3+} et V^{4+} au sein des films de VN préparés par pulvérisation cathodique. Ils ont également observé un changement d'état d'oxydation passant de V^{3+} à V^{4+} durant l'oxydation électrochimique des films. Contrairement à ce qu'ont rapporté Pande et al.⁴⁶⁶, aucun V^{2+} ni V^{5+} n'a été détecté, indiquant que la méthode de synthèse a un impact sur la chimie de surface. Ainsi, Robert et al.⁷ ont proposé un mécanisme de stockage de charge pseudocapacitif pour des films de VN réalisés par pulvérisation, mettant en avant l'importance de l'oxyde de vanadium en surface dans l'équation III-5, lors de tests réalisés dans un électrolyte alcalin de KOH. Il avait été exclu la présence d'oxynitride dans le mécanisme de stockage.



Bien que VN, synthétisé à partir d'une poudre, soit capable de délivrer une capacité spécifique aussi élevée que 1340 F.g^{-1} , sa performance à haute vitesse de balayage est insatisfaisante (Figure I.13b)³⁰⁷. Cette grande capacité a été obtenue sur des électrodes de faible grammage et donc non adaptée pour des systèmes « massifs ». La fabrication d'électrodes nano-structurées présentant une grande surface spécifique et une caractéristique de transfert électronique/ionique rapide est une méthode valable pour améliorer les performances électrochimiques du VN. Les techniques largement utilisées pour préparer des nanomatériaux avec différentes microstructures comprennent, sans s'y limiter : la réaction hydrothermale, le broyage mécanique, la pulvérisation magnétron, le processus sol-gel, l'électrodéposition et l'électrofilage^{467,468}.

À ce stade de l'état de l'art, la performance du VN en tant qu'électrode de SC dépend largement du choix de l'électrolyte, de la nano-structuration de l'électrode, de la charge de l'électrode, de la taille des pores et du procédé de synthèse. Tous ces facteurs influencent la densité d'énergie obtenue, la stabilité et la capacité de stockage d'énergie. En réponse à ces défis, dans le but d'augmenter la surface spécifique et améliorer la stabilité du cyclage électrochimique, de nombreux chercheurs ont envisagé des composites à base de VN, notamment combinés avec des substrats conducteurs, qui permettent d'éviter l'agrégation de nanoparticules et de nanocristaux de VN²²⁰.

Pour approfondir cette direction, la conception unidimensionnelle (1D) du VN en combinaison avec d'autres matériaux est apparue comme une stratégie prometteuse. Ces structures 1D, incluant les

nanofibres et les nano-fils, offrent une structure hautement interconnectée et une grande surface spécifique^{461,469}. Des méthodes comme l'électrofilage suivi d'une calcination dans l'ammoniac ont été utilisées pour préparer des structures 1D de VN⁴⁶⁹. Cependant, ces nanofibres creuses de VN peuvent souffrir d'une perte de capacité due à la formation d'espèces d'oxyde de vanadium solubles et à la destruction des nanofibres⁴⁷⁰. Pour améliorer la stabilité, un gel électrolyte LiCl/PVA a été employé.

D'autres exemples intéressants utilisant par exemple un composite de nanoparticules de VN et d'oxyde de graphène (GO) ont été préparés et montrés une excellente stabilité de cyclage, conservant 93% de la capacité initiale après 5000 cycles consécutifs⁴⁷¹. De plus, l'introduction de nanoparticules de VN dans une matrice de carbone s'est avérée être une option attrayante pour réaliser une utilisation complète de la phase active du matériau, comme les nanodots de VN intercalés dans des nano-feuilles de carbone (VNNDs/CNSs) et les nanoparticules de VN incorporés dans du carbone poreux (VNQDs/PC)^{472,473}. Ces matériaux hybrides en couches OD-en-2D ont montré d'excellentes performances électrochimiques. Un ASCs fabriqué avec une électrode négative de VNQDs/PC et une électrode positive de Ni(OH)₂ a affiché une densité d'énergie de 47.2Wh.kg⁻¹ à une densité de puissance de 0.83 kW.kg⁻¹ dans une plage de fonctionnement de 1.8 V⁴⁷³. En ce qui concerne l'amélioration de la stabilité du cyclage du VN, deux groupes de recherche, Gao et al. et An et al., ont travaillé sur l'encapsulation de nano-fils de VN dans une coque de carbone dopée à l'azote (MVN@NC) et des réseaux de fibres de carbone (VN/CF), respectivement^{460,474}. Notamment, la coque de carbone mise en œuvre protégeait non seulement le matériau actif, mais contribuait également au stockage de charge en renforçant la liaison entre le matériau et les ions. Le matériau ainsi préparé a conservé 91,8% de la capacité initiale après avoir été soumis à 12000 cycles dans une fenêtre de potentiel -1,1 V à -0,2 V par rapport à une électrode de calomel saturée dans 6M KOH. De plus, le dispositif symétrique correspondant a présenté une capacité volumique spécifique de 10,9 F.cm⁻³ à une charge de courant de 51 mA.cm⁻³, offrant un grand potentiel pour une utilisation dans l'électronique miniaturisée⁴⁷⁴.

Outre les conceptions 1D et 2D, diverses morphologies de VN ont été testées par des méthodes physiques et chimiques simples^{6,308,321,347,463,466,475-477}, y compris des nano-lobes³⁴⁷, des nanopoudres⁴⁶⁶, des nano-piliers³⁰⁸, des nano-fils⁴⁷⁸, etc. Par exemple, une électrode de VN mésoporeux a été synthétisée directement à partir de tétrachlorure de vanadium et d'urée ((NH₂)₂CO) par une précipitation chimique en une étape à basse température⁴⁷⁹. Cette électrode a montré une excellente capacité de 598 F.g⁻¹ et a maintenu 83% de sa capacité initiale après 5000 cycles. Également, Zhou et al.⁴⁷⁶ ont rapporté que des poudres de VN avec une taille moyenne de grain de 200 nm, synthétisées par recuit à NH₃ à 400 °C, présentaient une capacité de 161 F.g⁻¹ à 30 mV.s⁻¹.

Cependant, des obstacles majeurs persistent pour la majorité des électrodes VN synthétisées à partir de poudres ("synthèse en masse"), notamment une cyclabilité insuffisante et une conductivité faible. Cette dernière entrave conduit à une diminution significative de la capacité lors du cyclage à haut régime, autrement dit à une densité d'énergie réduite à courant élevé. Ces problèmes sont cependant moins prononcés dans le cas des électrodes de VN obtenues par pulvérisation^{5,7,304,480,481} car les techniques de dépôts de films minces permettent l'obtention de matériaux modèles.

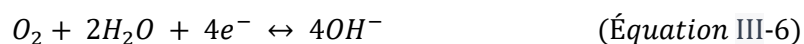
La pulvérisation magnétron, une méthode physique largement adoptée, permet de préparer des matériaux, caractérisés par une robustesse, une compacité et une uniformité acceptables. Le film mince de VN produit par pulvérisation se divise en deux sections : le volume en masse (matériau hôte), qui assure le transfert d'électrons, et le volume actif, correspondant à la couche d'oxyde électrochimiquement active³⁰⁸. Cependant, Lucio-Porto et al.³⁰⁸ ont préparé un film mince de VN par pulvérisation magnétron réactive DC qui a démontré une capacité spécifique de 422 F.g⁻¹ dans KOH 1 M, pour une épaisseur inférieure à 100 nm, atteignant ainsi une puissance volumétrique de 125 W.cm⁻³.

Robert et al.⁵ ont obtenu différentes morphologies de films minces de VN en ajustant précisément les paramètres de dépôt par pulvérisation (température, pression et épaisseur des films). Ils ont constaté que les effets du processus de diffusion (température) et du « martelage atomique » (pression) étaient les phénomènes clés pour ajuster les porosités au sein de la morphologie colonnaire du film mince. L'augmentation de la densité du film s'est également révélée être une stratégie efficace pour améliorer la conductivité électrique. Cela a conduit à la conception d'un film VN bifonctionnel, capable de servir à la fois de collecteur de courant et de matériau actif. En ajustant les paramètres de dépôt, Robert et al.⁵ ont réussi à augmenter la capacité des films de 28 à 45 mF.cm⁻² et à atteindre une capacité volumique de 1350 F.cm⁻³. Cette dernière valeur est 4,2 fois supérieure à celle des matériaux TiC₂ et Mxene dans des conditions alcalines⁵.

La performance électrochimique des films minces de VN est étroitement liée à leur épaisseur³⁰⁸. Cette relation est principalement due à l'accumulation de charge spatiale à la surface du film de VN. Lorsqu'une épaisseur effective d'accumulation de charge atteint 100 nm, il existe une couche sous-jacente active où la longueur de blindage de charge est d'environ 30 nm. Lucio-Porto³¹⁴ a constaté qu'une épaisseur de film de 60 nm était extrêmement critique ; en dessous de cette épaisseur, le film n'est pas suffisant pour promouvoir le transfert d'électrons³⁰⁸. Toutefois, plusieurs études suggèrent que la haute capacité de l'électrode de VN est due à la réaction redox se produisant à la surface des nitrures⁴⁸².

En résumé, l'optimisation des paramètres de pulvérisation magnétron influence de manière significative les performances électrochimiques des films minces de VN, mettant en évidence le besoin de poursuivre les recherches sur l'optimisation de ces paramètres pour encore améliorer la performance des électrodes.

En outre, dans le cadre de leurs travaux, Morel et al.³⁰⁴ ont mis en lumière certaines limites du VN en tant qu'électrode dans un électrolyte KOH 1M. Bien qu'il ait été établi auparavant que le VN opère de manière efficace dans une large plage de potentiel négatif, allant de -1,2 V à 0 V vs. Hg/HgO³⁰⁷, Morel et al. ont identifié des problèmes particuliers au-delà des valeurs de potentiel de -0,4 V et -1 V. Plus précisément, ils ont observé qu'au-dessus de -0,4 V, une réduction de l'oxygène dissous se produit, entraînant une réaction de réduction de l'oxygène (OER) selon l'équation III-6. Cette réaction augmente la concentration des ions hydroxyde dans la solution, accélérant ainsi la dissolution du VN et compromettant par conséquent la stabilité de l'électrode. De plus, ils ont constaté qu'en dessous de -1 V (soit -1,2 V vs Hg/HgO), une réaction cathodique irréversible se produit après seulement 20 cycles, qu'ils attribuent à la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) détaillée chapitre I.C.7. En conséquence, ils ont conclu que la fenêtre électrochimique stable optimale du VN dans un électrolyte KOH 1M est située entre -1 et -0,4 V vs. Hg/HgO³⁰⁴.



Comme évoqué précédemment (voir les parties I.C.5 & I.C.6 & I.C.7), une méthode efficace d'augmenter les performances est de faire des dispositifs asymétriques (ASCs). La conception de ces dispositifs a conduit à des avancées significatives en matière de densité d'énergie. Par exemple, un dispositif constitué d'une électrode négative de nanoparticules de VN intégrés dans du carbone poreux (VNQDs/PC) et une électrode positive de Ni(OH)₂ a démontré une densité d'énergie de 47,2 Wh.kg⁻¹ à une densité de puissance de 0,83 kW.kg⁻¹ pour une fenêtre de fonctionnement « global » de 1,8 V⁴⁷³. De plus, Lu⁴⁸² a signalé que le dispositif ASCs basé sur l'oxyde de vanadium/nitride de vanadium (VOx|VN) a atteint une densité d'énergie volumétrique substantielle de 0,61 mWh.cm⁻³ à une densité de courant de 0,5 mA.cm⁻². Cette performance est sept fois supérieure à celle du dispositif symétrique VN|VN (0,079 mWh.cm⁻³). Notamment, la densité d'énergie volumétrique de l'ASCs VOx|VN

dépasse également celle de plusieurs autres SCs tout solides rapportés dans la littérature, comme les SCs à base de graphène ($0,06 \text{ mWh.cm}^{-3}$, PVA/ H_3PO_4)⁴⁸³, les SCs à base de particules de carbone et de MnO_2 ($0,09 \text{ mWh.cm}^{-3}$, $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, PVA/ H_3PO_4)⁴⁸⁴ et les SCs à base de TiN ($0,045 \text{ mWh.cm}^{-3}$, PVA/KOH)⁴⁸⁵.

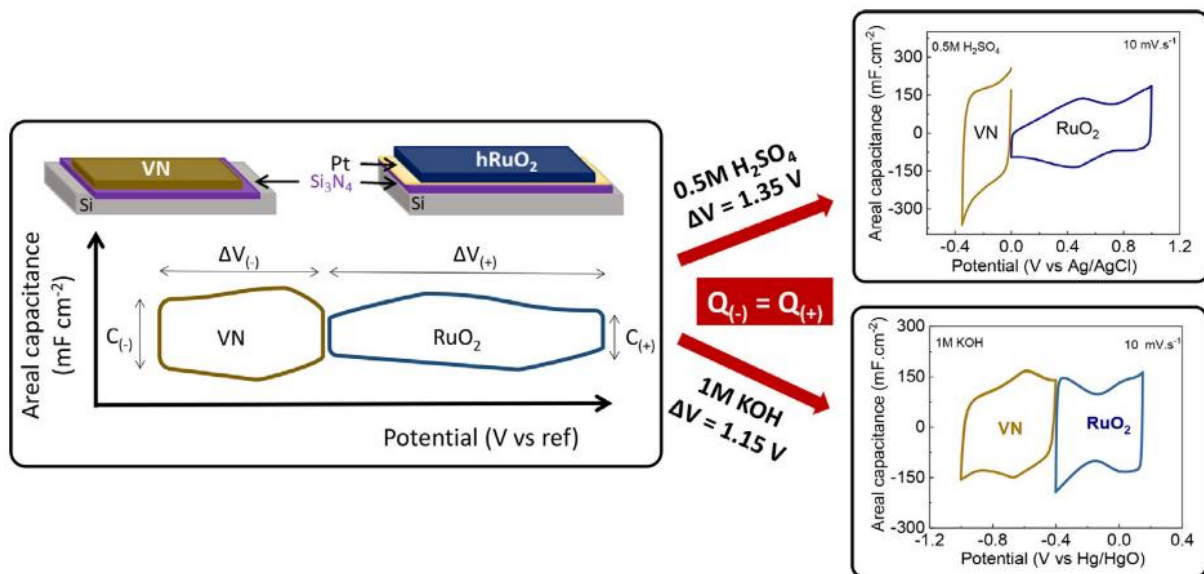


Figure III.3 : Illustration schématique du micro-supercondensateur asymétrique (AMSC) VN/hRuO₂, avec une topologie face-à-face, fonctionnant dans des électrolytes aqueux de 0,5 M H₂SO₄ et 1 M KOH.

Par ailleurs, des travaux récents menés par Asbani et al.³²⁵ dans notre groupe en 2021 ont mis en évidence l'efficacité d'un ASCs basé sur le nitrure de vanadium VN (optimisé par Robert et al.⁵) et l'oxyde de ruthénium hydraté (VN|hRuO₂) (Figure III.3). Dans cette configuration, VN est un film obtenu par pulvérisation et hRuO₂ est un film électrodéposé en solution. Ce dispositif, utilisant un électrolyte 1 M KOH, a atteint une tension de cellule de 1,15 V et une densité d'énergie de $20 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$. Cette étude a clairement démontré l'avantage d'une configuration asymétrique qui peut augmenter jusqu'à cinq fois la densité d'énergie des SCs à films minces (MSCs) par rapport aux dispositifs symétriques³²⁵.

B. Optimisation des paramètres de dépôt et préparation des substrats

1. Optimisation des paramètres de dépôt

Dans cette étude préliminaire, nous avons suivi l'état de l'art en matière de pulvérisation par magnétron à courant continu (DCMS), comme détaillé dans la partie II.A.1.a). Cette méthode a été choisie en raison de sa compatibilité avec la cible de vanadium utilisée, affichant une conductivité de plus de $5 \times 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ^{453,486}. Nous avons utilisé un générateur DC pour mener à bien ce dépôt.

Afin de minimiser le phénomène de "resputtering", où les atomes éjectés de la cible peuvent, s'ils ont acquis une quantité d'énergie suffisante, arracher des atomes déjà déposés sur le substrat, nous avons fixé la puissance à 150 Watts sur une cible de 4 pouces, correspondant à une densité de puissance de $1,85 \text{ W.cm}^{-2}$.

Au cours du processus de pulvérisation cathodique, les atomes de vanadium éjectés de la cible interagissent avec les atomes des gaz environnants (argon et azote), ce qui entraîne une perte d'énergie cinétique. Cette interaction est caractérisée par une mesure connue sous le nom de "libre parcours moyen" (LPM), qui détermine le degré de collisions subies par les atomes pulvérisés avant

d'atteindre le substrat. LPM est une mesure critique car elle a une incidence directe sur la densité et la porosité des films déposés ⁴⁸⁷.

Si le LPM est inférieur à la distance entre la cible et le substrat, les atomes pulvérisés subissent peu ou pas de collisions, un régime souvent appelé "ballistique". Dans ce régime, les atomes atteignent le substrat en conservant leur énergie cinétique et leur direction, ce qui entraîne des dépôts denses ⁴⁸⁷.

Inversement, lorsque le LPM est supérieur à la distance cible-substrat, les atomes subissent de nombreuses collisions, perdent une grande partie de leur énergie et changent de direction. Ce régime est appelé "diffusif", et les dépôts réalisés dans ce mode sont souvent poreux et homogènes ⁴⁸⁷.

Dans le cadre de notre recherche, nous visons à déposer des films présentant une porosité marquée afin d'optimiser la capacité surfacique. Les paramètres expérimentaux ont été soigneusement ajustés pour favoriser un régime diffusif. Conformément aux calculs effectués par Robert ⁶ dans le même condition de dépôt, avec une distance cible-substrat maintenue à environ 6 cm, et la pression entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-2}$ mbar pour assurer un LPM des atomes de vanadium compris entre 0,5 et 1,5 cm. Cette configuration garantit un dépôt poreux, en adéquation avec nos objectifs : le but ici est de trouver des conditions de synthèse qui permettent de maximiser la durée de vie et le vieillissement des électrodes de VN déposées par pulvérisation magnétron. En effet, Robert et al⁵ ont déjà optimisé les paramètres de dépôts pour maximiser/contrôler la porosité et la conductivité électrique des couches minces. Néanmoins, il restait encore à optimiser la capacité de rétention de ces couches qui était en de 70% après 10 000 cycles en milieu KOH 1M.

Dans notre travail sur la pulvérisation cathodique réactive, nous avons systématiquement examiné l'impact de divers paramètres de dépôt sur la qualité des films déposés. Notre processus d'expérimentation a été divisé en trois étapes principales, chaque étape se concentrant sur un paramètre spécifique : le flux d'azote, la pression de dépôt et le temps de dépôt.

- Première étape : Flux d'azote

Lors de la première étape, nous avons varié le pourcentage d'azote dans le mélange gazeux utilisé pour la pulvérisation, en allant de 5 à 100%. Le pourcentage d'azote a été calculé comme le rapport du flux d'azote sur le flux total de gaz (azote + argon). Nous avons ensuite analysé l'impact de cette variation sur les films déposés. À la suite de cette étude, nous avons choisi de nous concentrer sur une plage de flux d'azote comprise entre 80 et 100%, où nous avons observé les résultats les plus prometteurs. Durant cette phase, la pression de la chambre et le temps de dépôt ont été maintenus constants à 10^{-2} mbar et 45 minutes, respectivement.

- Deuxième étape : Pression de dépôt

Dans la deuxième étape, nous avons varié la pression de dépôt pour chaque pourcentage de flux d'azote sélectionné lors de l'étude précédente (80, 83, 87, 91, 95 et 100% N₂). Trois valeurs de pression ont été utilisées : $9,2 \times 10^{-3}$, $9,6 \times 10^{-3}$ et 10^{-2} mbar, ce qui a donné lieu à 18 configurations de dépôt différentes. Suite à cette série d'expériences, nous avons identifié la combinaison optimale : une composition de 95% N₂ et une pression de $9,6 \times 10^{-2}$ mbar.

- Troisième étape : Temps de dépôt

La troisième et dernière étape a été consacrée à l'étude de l'impact du temps de dépôt sur les films déposés. Dans cette phase, tous les autres paramètres ont été maintenus fixes à leurs valeurs optimales déterminées dans les étapes précédentes. Nous avons varié le temps de dépôt de 3 minutes

à 128 heures (en respectant la règle 30 min de dépôt et 30 min de pause), afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les performances des films VN.

Au cours de ces expérimentations, certaines conditions ont été maintenues constantes. En particulier, les dépôts ont toujours été effectués à température ambiante, et la puissance appliquée à la cible a été fixée à 150 W DC.

Au fur et à mesure que nous présentons nos résultats, nous avons détaillé comment chaque paramètre influençait les films déposés, ainsi que les raisons de nos choix pour les paramètres optimaux. Cette méthodologie systématique et bien documentée a permis d'assurer la rigueur et la reproductibilité de notre travail.

2. Préparation et protection des substrats

La préparation adéquate des substrats est essentielle pour réaliser diverses analyses et caractérisations. Dans cette étude, nous avons utilisé deux substrats (ou fragments de substrats) au sein de chaque dépôt (Figure III.4).

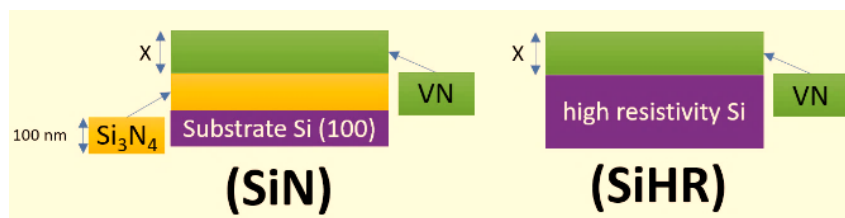


Figure III.4 : Illustration de la structure en coupe transversale du substrat en silicium avec le film VN déposé, avec et sans protection par la couche de Si₃N₄.

La mesure de la conductivité par courant de Foucault du film de VN (voir la partie II.A.6) nécessite l'utilisation d'un substrat en silicium (100) à haute résistivité (10 k Ω), systématiquement inclus dans chaque dépôt. Lors de l'évaluation de la résistivité, l'influence du wafer en silicium est négligeable. Ce type de substrat est aussi utilisé pour les caractérisations morphologiques MEB (voir la partie II.A.2) et structurale DRX (voir la partie II.A.4). Ainsi, pour la détermination de la densité des films VN déposée, le substrat est pesé avant et après le dépôt (voir partie II.A.6).

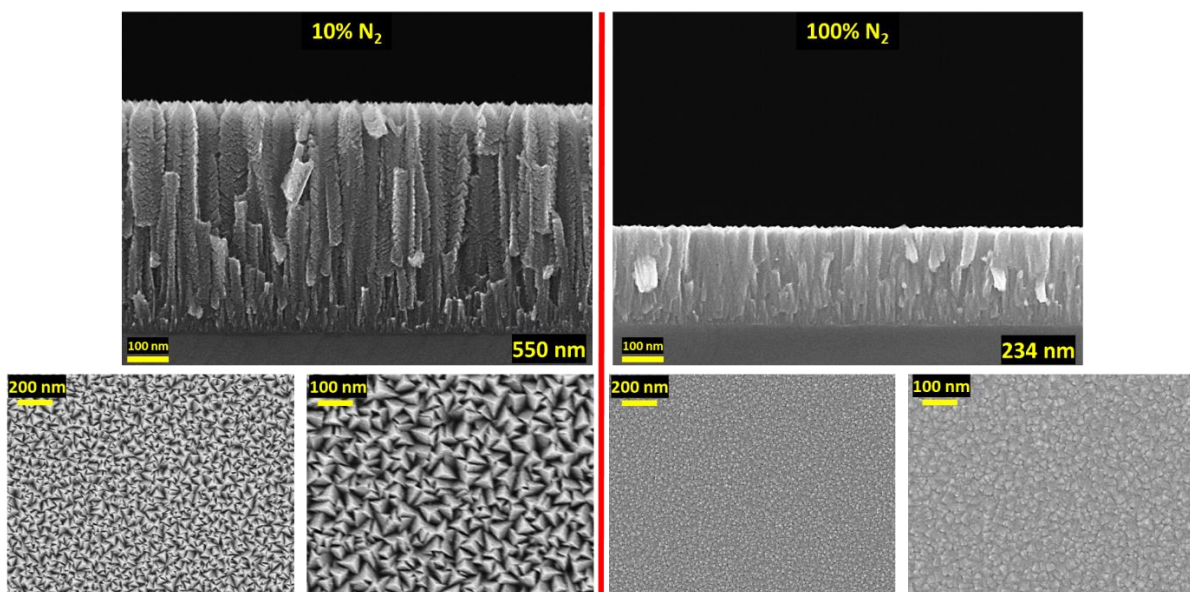
Pour les caractérisations électrochimiques, une solution de concentration 1M d'hydroxyde de potassium (KOH) est utilisée principalement comme électrolyte pour cette étude. Les films minces de VN que nous déposons sont poreux, permettant ainsi au KOH de pénétrer toute l'épaisseur de la couche jusqu'au substrat. Sans protection, le substrat (Si) serait attaqué par KOH, entraînant la perte du film de VN. Pour éviter cela, nous appliquons une couche de protection en nitrure de silicium (Si₃N₄), d'une épaisseur de 100 nm. Cette couche est déposée par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD, pour ses initiales en anglais "Low-Pressure Chemical Vapor Deposition"). La haute densité de ce film de protection de Si₃N₄, obtenu à haute température, empêche l'électrolyte du film de VN de diffuser à travers lui pour atteindre le substrat. Une illustration schématique de l'architecture des deux films est présentée à la Figure III.4.

Notre étude a montré que l'ajout de la couche de protection Si₃N₄ ne modifie ni la microstructure ni la morphologie du film de VN déposé, que le substrat en silicium soit protégé ou non par Si₃N₄, comme l'illustre les Figure VII.1 & Figure VII.3 en annexe. Cette observation est en accord avec les résultats d'une étude précédente réalisée par Robert ⁶. Par conséquent, il a été conclu que la couche de Si₃N₄ n'affecte pas la croissance du VN et se contente de jouer le rôle de protecteur chimique du wafer de silicium, comme attendu.

C. Caractérisations morphologiques, structurales et physico-chimiques

1. Caractérisations morphologiques

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) réalisées sur les films de VN en fonction du pourcentage d'azote (%N₂) sont illustrées Figure III.5 (et Figure VII.3 en annexe). Les images en vue de dessus montrent un dépôt uniforme et une évolution graduelle de la morphologie du film, passant d'une structure pyramidale multifacettes (pour les faibles teneurs en N₂) à une structure de type « chou-fleur » (à forte teneur en N₂), avec également une diminution de la taille des motifs (i.e. l'épaisseur des colonnes) en fonction de la teneur en N₂. Par ailleurs, les analyses des vues en coupe présentées Figure III.5 (et Figure VII.3 en annexe) laissent apparaître une croissance colonnaire de ce dépôt, typique de ce qui peut être obtenue par dépôt par pulvérisation magnétron³⁰⁸. Cette morphologie en forme de plumes, présente, à faible teneur en %N₂, un large espacement entre les plumes et des vides à l'intérieur de celles-ci (les porosités intra et inter-colonnaires, respectivement). L'augmentation de la teneur en N₂ dans le mélange gazeux (argon + azote) entraîne une densification des films de VN, résultant de la nitruration de la cible métallique de pulvérisation du vanadium. En effet, lorsqu'un seuil de flux de N₂ est atteint, l'excès de N₂ réagit avec la surface de la cible (effet d'empoisonnement, voir chapitre II.A.1.a)(3)) et les ions argon frappant la couche V-N de la cible éliminent cette couche. Alors que, lorsque la teneur en N₂ du gaz total est faible, la majorité de l'azote gazeux est retenue par les atomes de vanadium et déposée sur le substrat, et la surface de la cible demeure purement métallique. La combinaison de ces deux processus distincts contrôle la densification du film (l'évolution de la densité en fonction du %N₂ sera présentée ultérieurement). Ces observations concernant l'évolution de la morphologie en fonction du %N₂ sont cohérentes avec les études examinant l'influence du %N₂^{432,434,436} sur des films de VN déposés par pulvérisation cathodique. Notons toutefois que d'autres films minces de TMNs présentent également des morphologies similaires, comme le montrent les études^{411,488,489}. Par exemple, dans le cas du nitrure de titane (TiN), il a été observé que les films déposés par pulvérisation magnétron à double impulsion présentent également une évolution morphologique, en fonction du degré d'ionisation de la cible de titane, passant d'une topologie pyramidale à une surface en « chou-fleur »⁴⁹⁰.



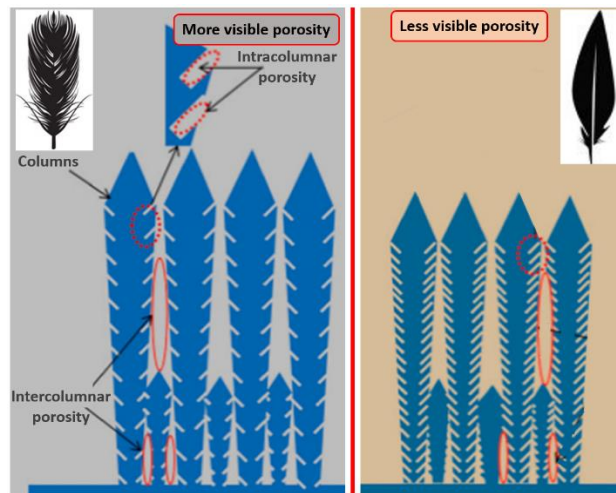


Figure III.5 : La morphologie de surface et en coupe à travers des images MEB pour $\delta\text{-VN}_x$, pour 10% N_2 et 100% N_2

Comme rappelé dans la partie II.A.1.b), l'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie des revêtements peut être modélisée en utilisant différents modèles. Le diagramme de Thornton, qui divise les zones de croissance en fonction de la pression de dépôt et de la température normalisée (Figure II.8), est ainsi particulièrement pertinent ici.

Lors de nos expériences de dépôt avec des pressions de travail différentes ($9,2 \cdot 10^{-3}$, $9,6 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} mbar), pour les échantillons à forte teneur en azote (supérieur à 80%), nous n'observons pas d'impact notable sur la morphologie (Figure VII.5 en annexe). Ceci est en contraste marqué avec l'effet notable de l'azote dans l'atmosphère de dépôt, que nous avons abordé précédemment. Comme il est rappelé dans la partie II.A.1.c), et les références de la littérature ^{408,428,430-438}, les modifications du taux d'azote (ou la tension de polarisation « Bias ») ont un impact déterminant sur les phases observées, les contraintes résiduelles, la dureté, le coefficient de frottement, ainsi que la morphologie des revêtements. Il est donc raisonnable de s'attendre à ce que des variations du flux d'azote pendant le dépôt de nos films de VN puissent influencer leurs comportements électrochimiques, une exploration que nous aborderons plus loin dans ce chapitre.

Bien que Thornton n'ait pas étudié l'influence du paramètre du taux d'azote, nous avons pu identifier une tendance concernant la morphologie de nos films en fonction de celui-ci, dans les zones de croissance définies par le diagramme de Thornton (Figure II.8). À cet égard, il est intéressant de constater que la variation du pourcentage d'azote semble diriger la morphologie des films de VN vers des zones spécifiques de ce diagramme. À faible teneur en azote, la morphologie s'oriente vers la zone T, tandis qu'à forte teneur, elle se dirige vers la zone 2 (Figure II.8b).

Afin de déterminer de manière plus précise la morphologie de surface, nous avons essayé d'étudier l'évolution de la rugosité en fonction du pourcentage d'azote ($\%\text{N}_2$) par AFM. Cependant, nous avons rencontré une limitation liée à la résolution de la pointe AFM Supersharpe, dont le rayon se situe entre 2 et 5 nm. La taille des motifs observés sur nos échantillons est inférieure à la résolution de la pointe. Par conséquent, les motifs pyramidaux de moins de 30 nm ne peuvent pas être mesurés avec précision. Nos échantillons présentent des pyramides d'environ 13 nm (± 5 nm) à 10% N_2 selon les images MEB. Cette contrainte de résolution empêche la visualisation des topologies pyramidales pour les échantillons de faible épaisseur (< 600 nm), comme le montrent les images AFM en annexe, Figure VII.4.

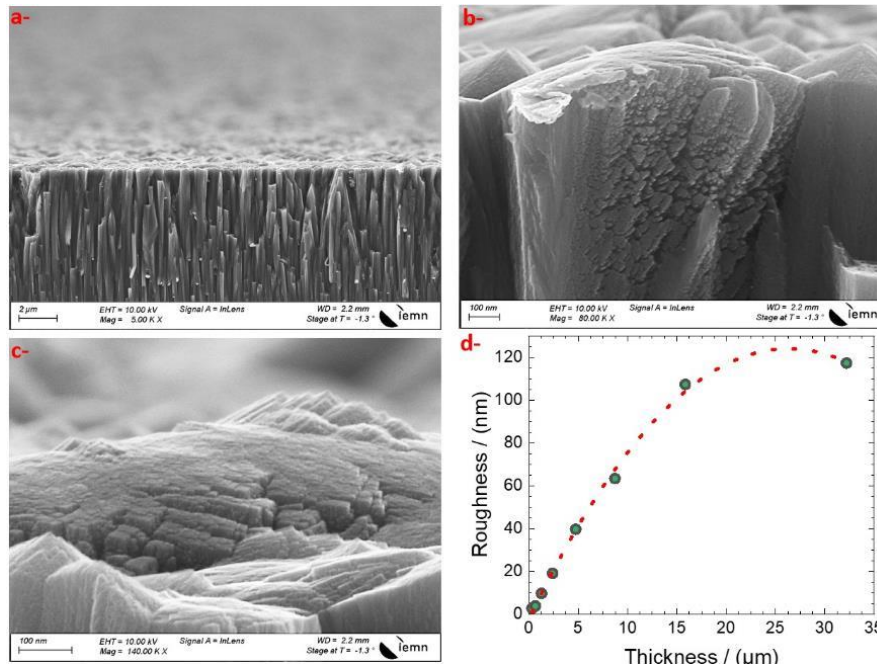


Figure III.6 : Les images MEB de la morphologie en coupe de VN configuration optimale de dépôt VN(OC) de 8.7μm (a, b et c). (d) L'évolution de la rugosité moyenne en fonction des épaisseurs des films VN(OC) mesurés par AFM.

La variation de la pression de travail (de $9,2 \cdot 10^{-3}$ à $1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar) pour les échantillons à forte teneur en N_2 n'a pas d'impact visuel sur la morphologie en vue de coupe et en surface (Figure VII.5 annexe). Par contre, la rugosité de surface varie de manière croissante en fonction de l'épaisseur, comme le montre la Figure III.6d et la Figure VII.6 en annexe (dans ce cas, pour les échantillons ayant une épaisseur supérieure à 600 nm, la résolution de la pointe AFM est suffisante pour mesurer avec précision la taille des motifs, car l'épaisseur accrue des couches déposées engendre des motifs plus grands que la limite de résolution de la pointe).

Par ailleurs, il n'y a pas d'influence de la nature de substrat (SiN ou SiHR) sur la morphologie ou l'épaisseur comme indiqué dans la partie précédente B.2, pour la même configuration de dépôt comme illustré dans la Figure VII.1 & Figure VII.2 en annexe.

2. Caractérisations structurales

a) Etat de l'art

L'optimisation de la morphologie des électrodes VN, qu'elles soient synthétisées à partir de poudre ou sous forme de couche mince, revêt une grande importance pour améliorer leurs performances électrochimiques en général. Par exemple, l'étude récente au sein de notre groupe publiée par Robert et al.⁵ a examiné les effets de la température et de la pression de travail du VN pulvérisé sur l'accroissement de la surface spécifique (porosité), entraînant une amélioration de la capacité spécifique de l'électrode VN. D'autres recherches ont également étudié les impacts de la taille et de la dimension des amas de particules, tels que les "nanoclusters" et les "nanowires"^{307,308,321,372,461,469,491-495}, ainsi que l'influence des paramètres de pression⁴⁹⁶ de température de recuit⁴⁹⁷ dans la synthèse par DCMS réactif sur la morphologie de la surface. D'autres études ont également exploré l'adaptation de la morphologie de VN en tant que composites ou avec différentes topologies d'architectures 2D et 3D d'électrodes^{276,461,469,470,498-502} pour optimiser les performances électrochimiques en général (voir la partie précédente A.2 dans ce chapitre). Toutefois, l'aspect morphologique des films minces VN a été davantage étudié et corrélé avec ses performances électrochimiques, tandis que la structure cristallographique, les dimensions de la maille, les orientations préférentielles, les contraintes internes et la chimie de surface ont reçu moins d'attention

en relation avec les performances électrochimiques de VN. Nous allons aborder quelques aspects dans nos résultats sur VN.

En 1992, Farges et al. ⁵⁰³ ont déposé divers alliages V-N par pulvérisation cathodique magnétron à haute densité de courant en mode réactif, en ajustant les paramètres de dépôt, notamment le flux d'azote. Ils ont identifié trois polymorphes VN selon le pourcentage d'azote : β -V₂N_x pour 0,38 < x < 0,50 %at, δ -VN_x pour 42,2 < x < 49 %at et à partir de x=0,73%at, toutes les phases cristallisent en structure cubique à faces centrées (c.f.c) δ -VN_x (voir Figure VII.7a et b en annexe). De la même manière, Chu et al. ⁴³³ ont déposé des films polycristallins de VN par pulvérisation cathodique magnétron en 1996 et ont étudié les effets du flux d'azote (pression partielle d'azote), de la polarisation du substrat « Bias » et de la puissance cible sur la structure et les propriétés des films VN_x. Les résultats ont révélé une évolution de la structure cristalline, passant du cubique centré (c.c) du vanadium métallique V, puis du VN amorphe, ensuite de β -V₂N_x à δ -VN_x (et leurs mélanges) avec l'augmentation du flux d'azote. Les diffractogrammes DRX (voir Figure VII.7 c en annexe) ont également montré une compétition entre les orientations préférentielles (111) et (200) de la phase δ -VN_x en fonction du flux d'azote. D'autres études confirment cette dépendance entre le paramètre du flux d'azote et l'évolution de la structure cristallographique ^{432,434}, ainsi que le changement de rapport d'intensité entre les plans de diffraction (111) et (200).

Dans la suite de cette partie, nous nous concentrerons uniquement sur la structure cubique à faces centrées (c.f.c, NaCl) δ -VN_x, qui est à la fois obtenue par dépôt en pulvérisation cathodique (généralement à haut flux d'argon ⁴³⁰) et décrite dans les articles comme la structure des électrodes pseudocapacitives des couches minces δ -VN_x ^{5,308,321}. Cependant, un détail souvent omis dans plusieurs articles est que la structure de δ -VN_x (déposée à température ambiante) est proche du cubique, mais pas complètement, car les raies des plans de diffraction correspondant aux fiches PDF δ -VN_x (toutes stœchiométries confondues) dans la base du Centre International pour les Données de Diffraction (ICDD) ne coïncident pas précisément avec les deux sommets des principaux pics du diffractogramme de δ -VN_x, à savoir les plans (111) et (200) (voir Figure VII.8 en annexe). Cette légère déviation est probablement due à la déformation de la structure cubique le long de la grande diagonale en raison du stress interne de la couche, tel que déjà observé précédemment dans notre groupe sur des carbures de titane ⁵⁰⁴. À ce stade, nous ne pouvons cependant pas déterminer avec exactitude la structure, ne disposant que de deux pics clairement visibles sur le diffractogramme. Nous nous contenterons donc, pour l'analyse et l'interprétation des diffractogrammes δ -VN_x, en première approximation, de la structure c.f.c de type NaCl qui a été rapportée jusqu'à présent (JCPDS 00-035-0768) ^{435,505,506}.

Les propriétés intrinsèques des films minces dépendent généralement de leur composition, de la structure cristallographique ⁴³⁴ et des orientations préférentielles (OP), qui peuvent être contrôlées en ajustant les conditions de dépôt, telles que la puissance RF ou DC, la température du substrat (T_s), le voltage de polarisation « Bias », la pression partielle d'argon (Ar) et/ou d'azote (N₂) (flux) ^{430,434,437,507}. Pour notre film δ -VN_x, les orientations préférentielles présentes sont (111) et (200). Aissani et al. ⁴³⁴ ont observé un changement d'OP de (200) vers (111) avec l'augmentation du flux de N₂ et du ratio stœchiométrique N/V, similaire aux observations de Wu et al. ⁴³⁵. Cependant, d'autres études rapportent des conclusions contradictoires sur l'influence du flux de N₂ sur les orientations préférentielles. Certains montrent un changement d'OP de (111) vers (200) lorsque le flux de N₂ augmente, tandis que d'autres indiquent que le flux N₂ et le ratio stœchiométrique N/V n'a pas d'effet direct sur le changement d'orientation. Suszko et al. ⁴³⁷ et Huang et al. ⁵⁰⁷ ont constaté que l'OP change avec les paramètres de dépôt, comme le Bias et le flux de N₂, indépendamment de la composition stœchiométrique de δ -VN_x. Farges et al. ⁵⁰³ ont également signalé des résultats similaires. Selon Pelleg

et al.⁵⁰⁸, cette alternance entre les orientations (200) et (111) est due à la compétition entre l'énergie de surface et l'énergie de déformation (théorie de la croissance).

Finalement, l'optimisation de la morphologie des micro-électrodes VN est essentielle pour améliorer leurs performances électrochimiques. La variation du taux de N₂ peut influencer plusieurs propriétés intrinsèques telles que la rigidité, la résistivité électrique, le stress résiduel, le module de Young et la rugosité⁴³⁵. Notre étude examine l'effet des paramètres de dépôt, tels que la pression partielle de N₂, la pression de travail et l'épaisseur du film, sur les propriétés physiques, notamment la densité, la résistivité électrique et la réponse pseudocapacitive, comme la capacité spécifique et la stabilité électrochimique.

b) Influence du flux d'azote (%N₂) sur la structure cristallographique

Comme mentionné précédemment, la structure cubique δ-VN_x, de type NaCl et c.f.c, a été rapportée jusqu'à présent (JCPDS 00-035-0768)^{430,435,505,506}. La Figure III.7a et b montrent la superposition des diffractogrammes DRX de films δ-VN_x déposés avec différents pourcentages de N₂. Pour des pourcentages de N₂ allant de 10 à 100%, un pic de Bragg intense est enregistré autour de 2θ = 37°, correspondant aux plans (111), indiquant une orientation préférentielle le long de cette direction. Aucun autre pic de diffraction caractéristique de la composition VN (vanadium métallique ou oxyde de vanadium) n'est détecté, suggérant la pureté des films (pour confirmer l'absence de contamination chimique par d'autres éléments provenant potentiellement du bâti de dépôt, une analyse qualitative élémentaire à l'aide de la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) a également été effectuée, voir Figure VII.9 en annexe). D'autres pics de Bragg de moindre intensité autour de 2θ = 43°, 2θ = 63°, 2θ = 76° et 2θ = 80° sont associés aux plans (200), (220), (310) et (222), respectivement. Le plan (200) est uniquement visible pour les teneurs en N₂ les plus élevées (80 % à 100 %), ce qui indique un changement d'OP (orientation préférentielle) dans le film. Comme mentionné précédemment, l'OP dépend de plusieurs paramètres de dépôt, notamment le pourcentage de N₂ dans notre étude. Ce changement ou apparition d'une nouvelle OP ne peut être attribué seulement à l'augmentation du pourcentage de N₂ dans le plasma, mais est probablement lié à d'autres facteurs, tels que la contrainte générée durant le dépôt^{434,437}. Cette relation est également illustrée par la variation du paramètre de maille 'a', comme nous le détaillerons ultérieurement. En outre, en examinant plus précisément la position du pic (111) dans la Figure III.7c, un décalage clair en fonction du pourcentage de N₂ est observé, signe de l'évolution des paramètres de maille, présentée dans la Figure III.7d. Par ailleurs, une légère asymétrie du pic (111) (une bosse précédant le pic) est également constatée (avec une aire plus importante à gauche de la droite perpendiculaire à la base du pic et passant par le maximum du pic, par rapport à l'aire à droite de cette droite). Cette asymétrie évolue elle aussi avec le pourcentage de N₂ (la Figure VII.10 en annexe montre que cette asymétrie du pic (111) est presque négligeable à fort taux d'azote). A ce stade, la cause de cette asymétrie n'est pas encore déterminée. Pour éviter cependant toute confusion dans la mesure de la position et dans le calcul de la largeur à mi-hauteur (donnant des informations sur la taille des domaines cristallisés), le pic (222), bien symétrique, a été utilisé à la place de (111) (Figure III.7e).

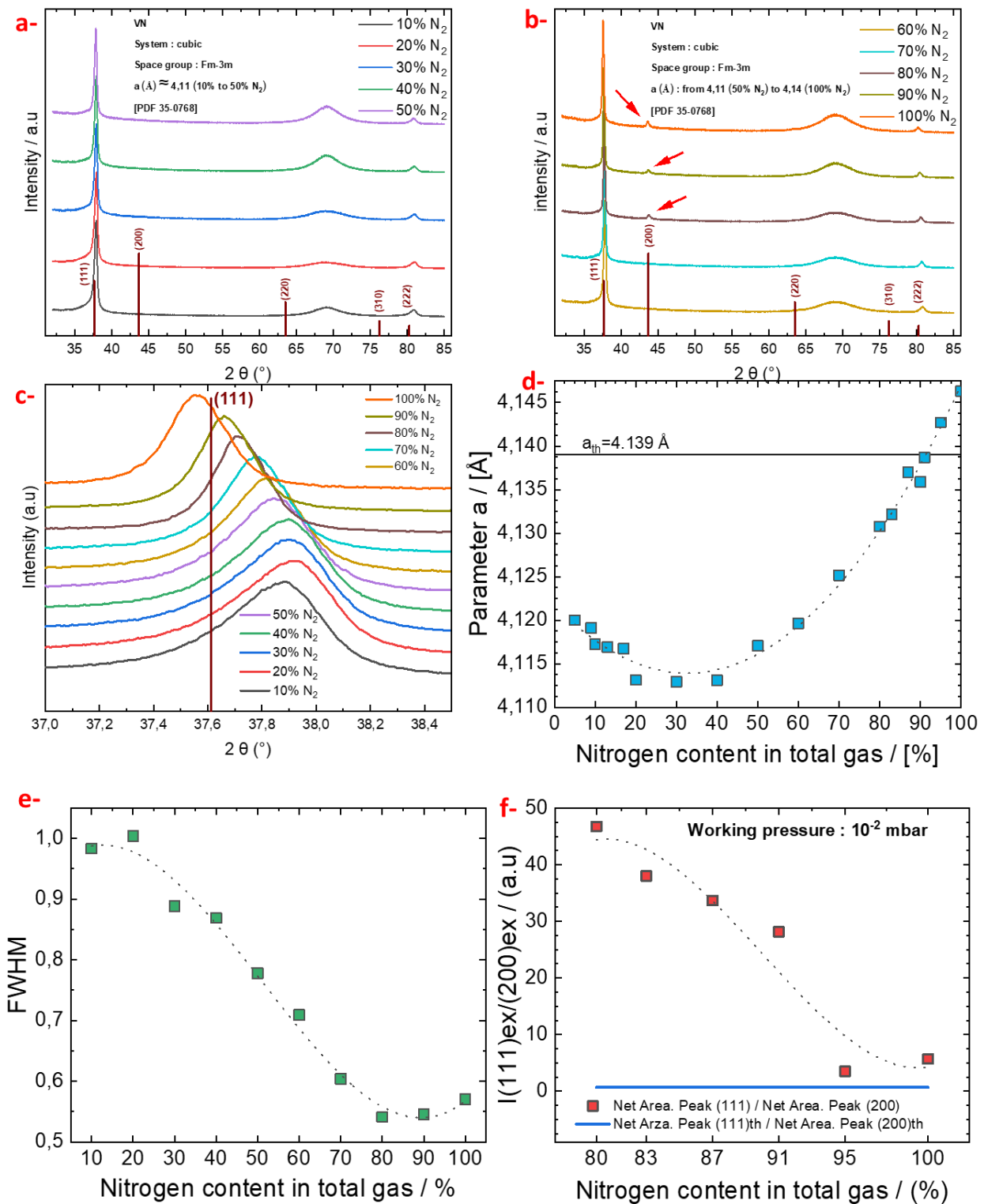


Figure III.7 : Pour des pourcentages de N₂ allant de 10 à 100%N₂, cette figure illustre les éléments suivants : a) et b) présentent la superposition des diffractogrammes DRX (la bosse à 69° représente le silicium du substrat orienté (100)). c) montre le décalage du pic (111). d) décrit l'évolution du paramètre 'a'. (e) représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur calculé à partir du pic (222). f) illustre le rapport d'intensité du pic (111) sur le pic (200) (en carrés rouges) comparé à la valeur théorique de ce rapport d'intensité (ligne bleue), provenant de la fiche PDF (JCPDS 00-035-0768) qui est de 0,66, en fonction des pourcentages de N₂ allant de 80 à 100%N₂ à 10⁻²mbar.

Concernant le paramètre de maille 'a' (en supposant une symétrie cubique Fm-3m), il diminue entre 10% et 30% de N₂, puis augmente pour des teneurs en N₂ plus élevées (Figure III.7c et d). Ce comportement particulier pourrait résulter d'une compétition entre le comportement attendu d'une

solution solide classique (c'est-à-dire une augmentation continue avec la teneur en N_2) et un problème de contrainte mécanique, généralement observé pour les faibles teneurs en N_2 ^{434,507}. En effet, il a été rapporté que la contrainte résiduelle est maximale pour les plus faibles teneurs en N_2 et qu'elle est corrélée à l'orientation préférentielle. Ainsi, dans les conditions de cette étude (pression = 10^{-2} mbar, dépôt à température ambiante, sans bias, puissance DC = $1,85 \text{ W cm}^{-2}$), on peut supposer que le stress prédomine pour les faibles teneurs en N_2 , tandis que pour les teneurs en N_2 plus élevées, le film est plus relaxé et adopte un comportement plus classique, similaire à celui d'une poudre libre « en vrac » (Figure III.7f). Cette hypothèse concorde avec l'évolution du paramètre de maille (Figure III.7d), qui se rapproche de la valeur théorique attendue pour la poudre ($a = 4,139 \text{ \AA}$, numéro PDF 35-0768) avec des teneurs élevées en N_2 . La taille des domaines cristallisés du film est également influencée, comme le montre l'évolution de la largeur maximale à mi-hauteur (Figure III.7e), qui diminue en fonction de la teneur en N_2 et pourrait être liée à une relaxation de la déformation.

En revenant à l'évolution croissante du paramètre 'a' à partir de 20% de N_2 , cette tendance est conforme aux études précédentes ^{434,436,509,510}. D'après ces recherches, lorsque le paramètre 'a' augmente, le rapport atomique "azote/vanadium" s'accroît également dans la phase $\delta\text{-VN}_x$. Cette observation est également en accord avec les résultats quantitatifs obtenus par XPS, que nous présenterons ultérieurement dans la partie E dans ce chapitre.

c) Influence de la pression de travail sur la structure cristallographique des échantillons à haute teneur en azote.

Comme nous l'avons observé précédemment, les variations de pression de travail (de $9,2 \times 10^{-3}$ à $1,4 \times 10^{-2}$ mbar) n'ont pas d'impact significatif sur la morphologie de surface et en coupe des échantillons (nous nous limitons à trois pressions $9,2 \times 10^{-3}$, $9,6 \times 10^{-3}$ et 10^{-2} mbar), car les pressions plus élevées produisent des films qui se délaminent rapidement lors des cycles électrochimiques). Cependant, en ce qui concerne la microstructure (Figure VII.11 et Figure VII.12 en annexe), nous constatons des changements sur les échantillons à forte teneur en azote (80 à 100% N_2). Deux tendances se dégagent clairement : la première concerne les échantillons 80, 83 et 87 % N_2 , et la seconde concerne la série d'échantillons 91, 95 et 100 % N_2 , avec un point d'inflexion entre 87 et 91 % N_2 .

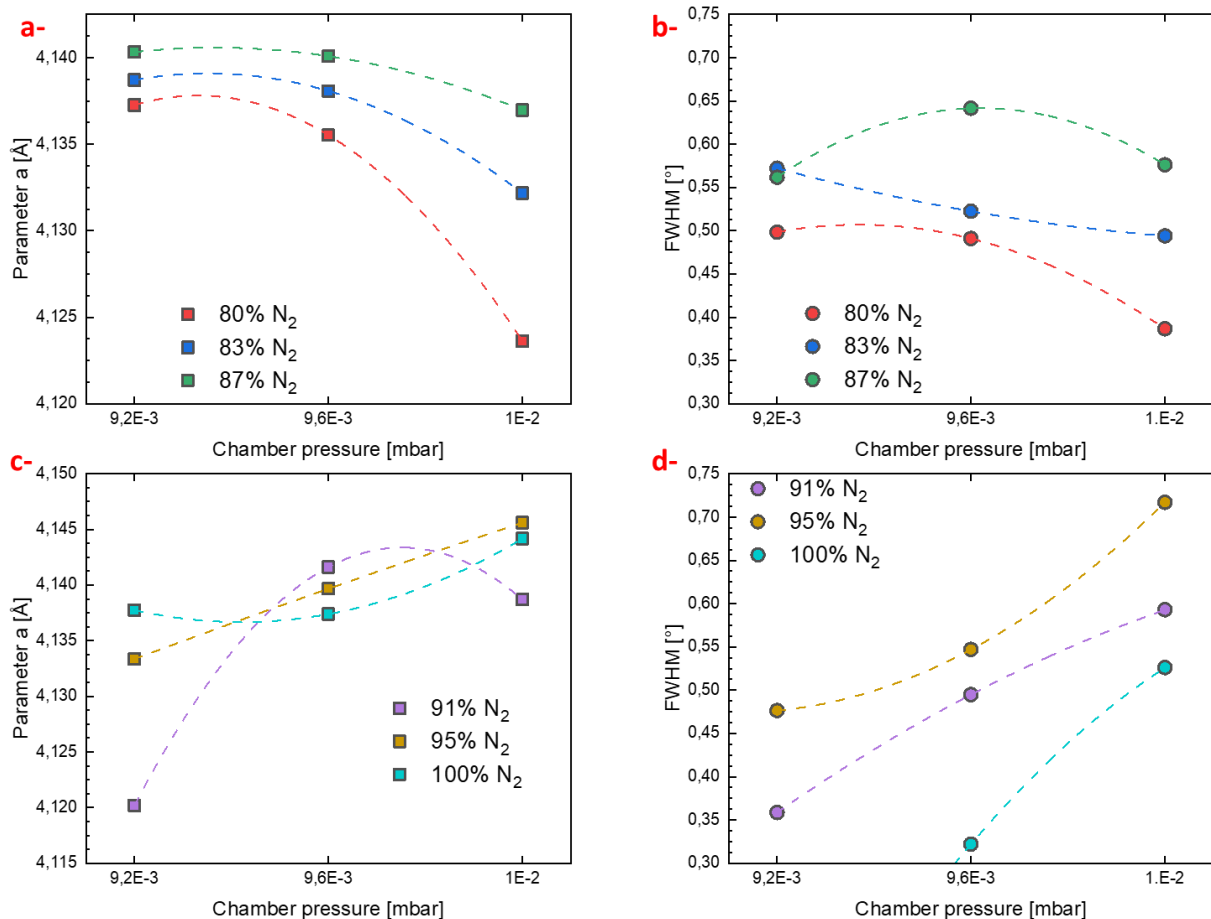


Figure III.8 : illustre l'évolution du paramètre 'a' a) et c) et la largeur à mi-hauteur calculée à partir du pic (222) b) et d) pour les %N₂ allant de 80% à 100% à trois pressions de travail différentes : $9,2 \times 10^{-3}$, $9,6 \times 10^{-3}$ et 10^{-2} mbar.

Sur la série d'échantillons de 80 à 87 %N₂, le rapport d'intensité des pics (111) sur (200), relié à l'orientation préférentielle, varie de 29 à 85 fois supérieur au rapport d'intensité théorique (Figure VII.13 en annexe). En revanche, le rapport d'intensité est relativement proche du rapport d'intensité théorique pour les échantillons supérieurs à 87 %N₂ (Figure VII.13 en annexe), en particulier pour l'échantillon 95 %N₂ à $9,6 \times 10^{-3}$ mbar, nommé configuration optimale VN(OC), qui présente la valeur de rapport d'intensité (111) sur (200) la plus proche de la valeur théorique parmi tous les flux d'azote et pressions testées, voir la Figure III.9. Ceci montre un comportement proche de la poudre libre, « sans contrainte ».

En outre, en regardant le décalage du pic (111) de 80 à 87 %N₂, nous constatons la diminution du paramètre de maille 'a' lorsque le taux d'azote et la pression de la chambre augmentent (Figure III.8a). Cette tendance s'inverse pour les échantillons à %N₂ > 91 %, (Figure III.8c). On observe également la même tendance pour la largeur à mi-hauteur (Figure III.8b et d).

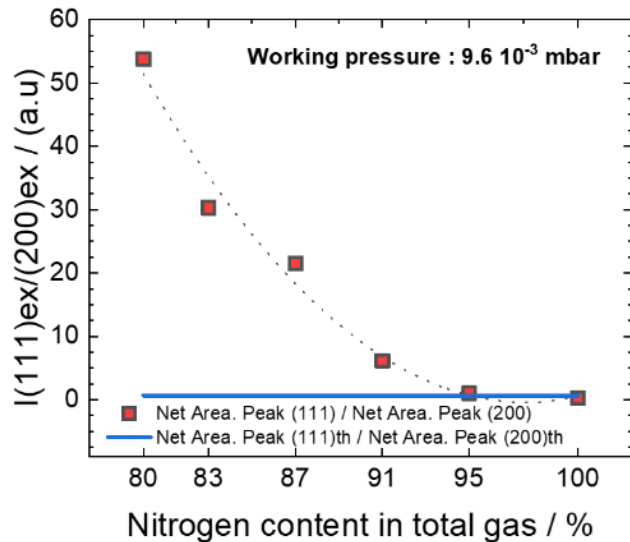


Figure III.9 : Graphe qui illustre le rapport d'intensité du pic (111) sur le pic (200) (en carrés rouges) comparé à la valeur théorique de ce rapport d'intensité (ligne bleu), provenant de la fiche PDF (JCPDS 00-035-0768) qui est de 0,66, en fonction des pourcentages de N_2 allant de 80 à 100% N_2 à 9.6×10^{-3} mbar.

Finalement, ces changements de microstructure sont très sensibles aux variations infimes de la pression de travail. La compétition d'OP entre (111) et (200) (Figure VII.11 et Figure VII.12 en annexe) indique probablement un stress résiduel étroitement lié aux variations de la pression de travail dans la chambre.

d) Influence du temps de dépôt (épaisseur) sur la structure cristallographique pour la configuration optimale VN(OC).

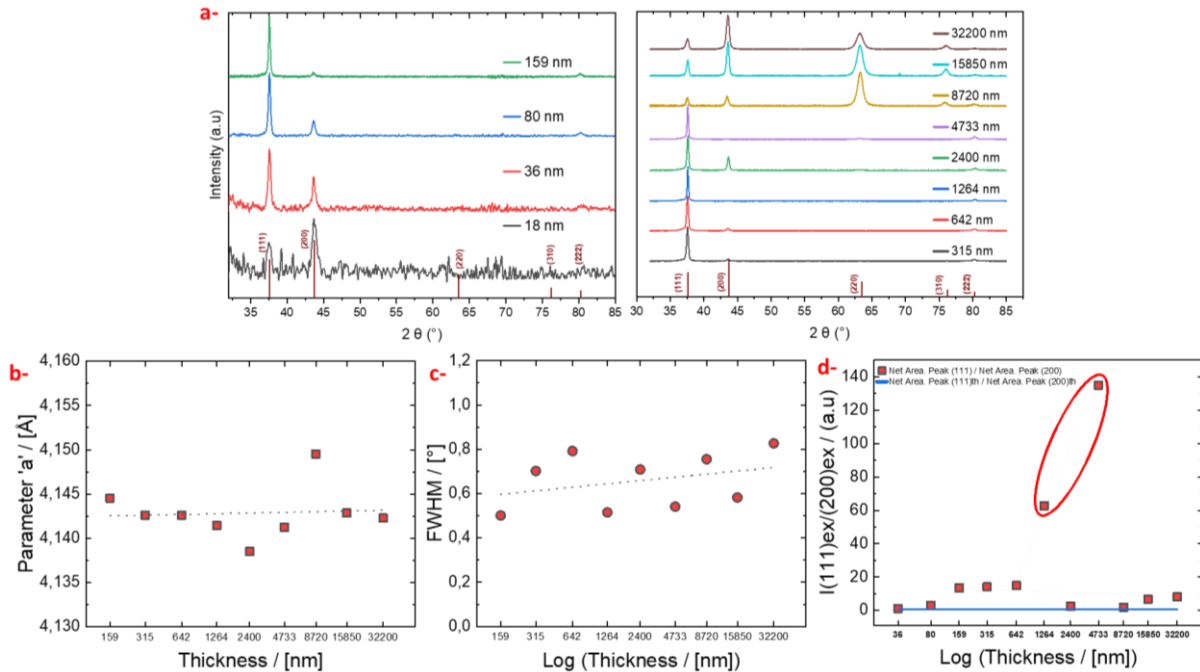


Figure III.10 : a) Montre la superposition des diffractogrammes DRX pour des films de différentes épaisseurs, déposés sous la même configuration optimale VN(OC) à 95% N_2 et une pression de $9,6 \times 10^{-3}$ mbar. L'évolution, a) du paramètre 'a', c) de la largeur à mi-hauteur calculée du pic (222). d) Graphe qui illustre le rapport d'intensité du pic (111) sur le pic (200) (en carrés rouges) comparé à la valeur théorique de ce rapport d'intensité (ligne bleu), provenant de la fiche PDF (JCPDS 00-035-0768) qui est de 0,66, en fonction des épaisseurs pour la configuration optimale VN (OC) 95% N_2 à $9,6 \times 10^{-3}$ mbar.

Dans cette étude de la microstructure en fonction de l'épaisseur, on pourrait logiquement s'attendre à des résultats similaires, puisque la configuration optimale VN(OC) maintient un flux d'azote de 95% N₂ et une pression de 9,6 x 10⁻³mbar constants, en faisant varier uniquement le temps de dépôt. En effet, on constate cette similitude dans le paramètre 'a' (Figure III.10b) et la largeur à mi-hauteur (Figure III.10c). Néanmoins, en comparant le rapport d'intensité expérimental (111) sur (200), on remarque d'une part une variation sans tendance évidente en fonction de l'épaisseur des films et d'autre part, certains échantillons présentant des rapports (111) sur (200) qui fluctuent autour de la valeur théorique attendue (Figure III.10d). Par contre, d'autres échantillons, tels que les films de 1264 nm et 4733 nm (points dans l'ellipse rouge Figure III.10d), apparaissent comme des points aberrants. Cette observation peut être de nouveau attribuée au stress, c'est-à-dire à une relaxation de la déformation qui se manifeste par un changement d'intensité des OP, confirmant ainsi une dépendance des intensités des OP avec l'épaisseur du film. Ce phénomène sera également discuté dans le chapitre 0, où l'on montre que plus le film est épais, moins il est stressé dans cette configuration de dépôt VN(OC).

3. Caractérisations physico-chimiques

Dans cette étude, nous avons mesuré la masse des échantillons avant et après dépôt pour déterminer la masse du film déposé. Les échantillons ont été photographiés pour obtenir leur surface (logiciel : Image J), puis analysés au MEB pour obtenir l'épaisseur (en cross-section). Pour quelques échantillons choisis aléatoirement, nous avons effectué une analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), afin de vérifier l'absence de contamination par d'autres éléments présents dans l'environnement de dépôt (voir exemple de spectre EDX dans la Figure VII.9 en annexe).

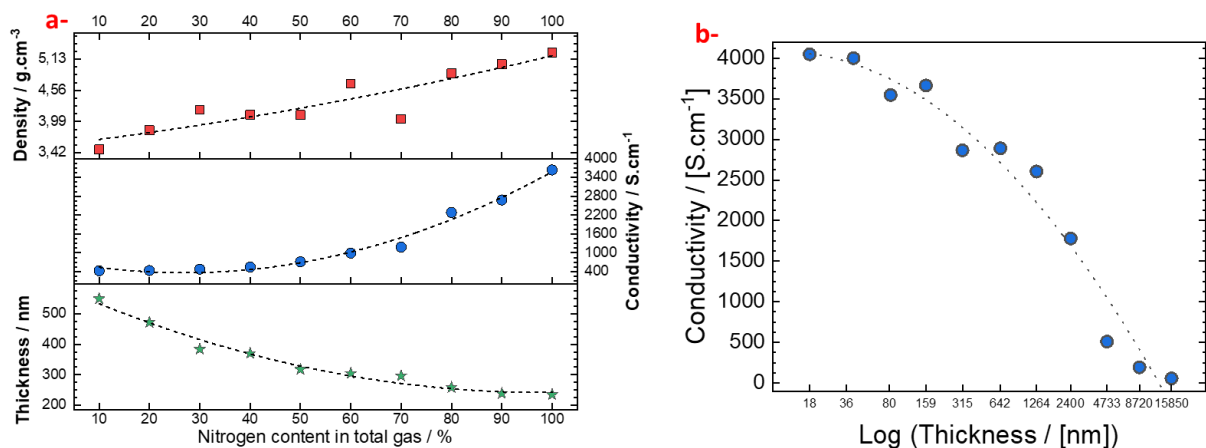


Figure III.11 : a) Variation de la densité, de la conductivité et de l'épaisseur pour un temps de dépôt constant (45 min) en fonction du %N₂. b) Évolution de la conductivité en fonction de l'épaisseur des films.

Nous présentons ici les évolutions les plus pertinentes de la densité, de la conductivité et de la vitesse de dépôt en fonction du %N₂ et de l'épaisseur des films (Figure III.11), qui sont des paramètres clés pour interpréter et expliquer les résultats électrochimiques ultérieurs. Comme le montre la Figure III.11, l'épaisseur des films diminue progressivement avec l'augmentation du flux de N₂, en raison de l'effet d'empoisonnement de la cible précédemment mentionné (voir II.A.1.a)(3)). Parallèlement, la densité et la conductivité électrique suivent une tendance opposée à celle de l'épaisseur. En augmentant la teneur en azote dans le gaz total, la densification du film se produit et les défauts ou vides diminuent, bien que le film conserve une certaine porosité, comme en témoignent les densités inférieures à celles des poudres stœchiométriques VN ($\rho \approx 6,1 \text{ g.cm}^{-3}$)⁵¹¹. La conductivité électrique augmente significativement, passant de 400 à $\approx 3700 \text{ S.cm}^{-1}$ avec l'augmentation du %N₂, bien que ces valeurs restent inférieures à celles de certains films minces VN déposés par la même technique à des

pressions plus basses pour d'autres types d'applications ($\sigma_{\text{VN thin film}} \approx 20\,000 \text{ S.cm}^{-1}$)⁴³⁵. Des études antérieures ont également rapporté une diminution de l'épaisseur (autrement dit, à la vitesse de dépôt) due à un rendement de pulvérisation plus faible avec N_2 par rapport à Ar, interprétable par une diminution du libre parcours moyen impliquant une augmentation de nombre collisions des atomes (Ar et N_2) dans le plasma, et donc au phénomène d'empoisonnement de la cible (nituration de la surface)^{406,432-434,503}. Des travaux similaires ont également observé une dépendance de la conductivité en fonction du % N_2 ^{435,507} et une densification du film VN avec l'augmentation du flux de N_2 ⁴³⁴, ce qui favorise le transfert des électrons en réduisant la résistance interne.

4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons analysé les propriétés morphologiques, structurales et physico-chimiques des films minces de nitrure de vanadium (VN) déposés par pulvérisation cathodique en fonction de la teneur en azote (% N_2), de la pression de travail et de l'épaisseur des films. Les résultats obtenus démontrent un impact significatif de ces paramètres sur la morphologie, la structure cristallographique et les propriétés physico-chimiques des films.

Les analyses MEB et AFM ont montré une évolution graduelle de la morphologie des films, passant d'une structure pyramidale multifacettes pour les faibles teneurs en N_2 à une structure de type chou-fleur pour les fortes teneurs. Les variations de pression de travail et d'épaisseur des films influencent également la microstructure cristallographique et les orientations préférentielles OP, ainsi que la densité, la conductivité électrique et la rugosité des films.

Pour récapituler, nos résultats concordent avec les études précédentes, démontrant qu'une augmentation du flux de N_2 entraîne une diminution de l'épaisseur et une densification des films VN déposés. Cette densification améliore la conductivité électrique en réduisant la résistance interne et en facilitant le transfert d'électrons. Les connaissances acquises sur la morphologie, la structure et la physico-chimie contribuent à une meilleure compréhension des comportements électrochimiques des échantillons déposés et permettent d'optimiser les paramètres de dépôt pour obtenir une configuration optimale de l'électrode VN(OC). Cette électrode VN(OC) présente des performances et une stabilité électrochimique élevées, comme nous le verrons par la partie suivante.

D. Caractérisation et performances électrochimiques

Les performances électrochimiques des couches minces de nitrure de vanadium (VN) déposées par pulvérisation ont été étudiées par voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et cyclage galvanostatique.

Dans un premier temps, l'impact de la concentration en azote a été analysé dans un électrolyte aqueux basique (KOH 1M). Parallèlement, nous avons exploré d'une part les effets de la pression sur les échantillons présentant des niveaux élevés d'azote, et d'autre part, l'influence du temps de dépôt pour les échantillons VN avec notre configuration optimale, désignée VN(OC).

Dans un second temps, nous avons testé la même série d'échantillons VN dans des liquides ioniques (EMIM-TFSI et BMIM-TFSI) pour quantifier la contribution de la double-couche électrique (EDLC). Enfin, dans le chapitre suivant, une comparaison des performances a été menée avec Mo_2N (cette fois-ci dans deux électrolytes : basique KOH 1M et acide aqueux H_2SO_4 0,5M).

Les courbes de voltammétrie cyclique (CV) des films VN présentent une forme quasi-rectangulaire, avec une légère déformation, en accord avec les formes des CV rapportées dans la littérature^{5,304,310} et la plupart des articles de l'état d'art mentionnés dans la partie A.2. Plusieurs conditions, telles que le respect de la fenêtre de stabilité potentielle optimale entre -1 et -0,4 V par rapport à Hg/HgO et une

étape de stabilisation à la tension ouverte de circuit (OCV) de 24 heures, ont été respectées et par la suite optimisées.

Dans notre étude, tous les potentiels d'électrodes VN sont exprimés par rapport au potentiel de l'électrode de référence Hg/HgO (1 M KOH) (0,103 V vs. ENH), sauf indication contraire. Cette normalisation permet une comparaison cohérente des mesures effectuées. Les résultats obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel ECLab. Cette démarche nous a permis d'acquérir une compréhension approfondie des propriétés électrochimiques de nos échantillons.

1. Voltammétrie cyclique CV

La Figure III.12 présente les caractéristiques en voltammétrie cyclique (CV) obtenues pour une couche mince de VN déposé avec 91% de N₂ sous 10⁻²mbar), avec comme électrolyte KOH 1M, à une vitesse de balayage de 2mV.s⁻¹.

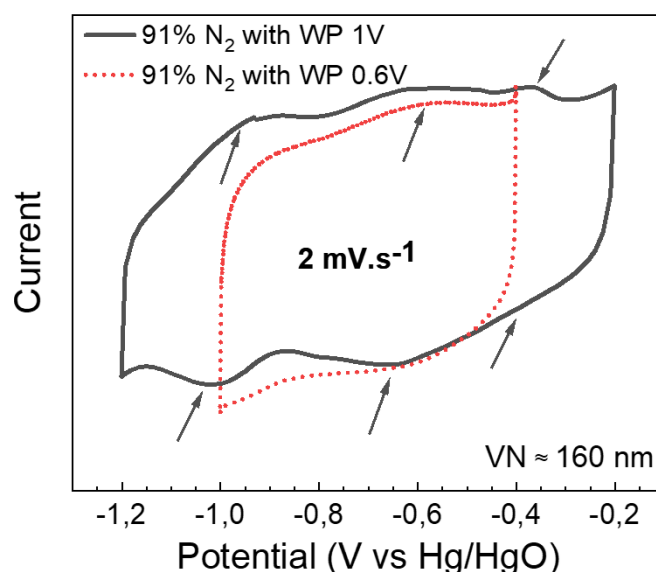


Figure III.12 : Voltammétrie cyclique (CV) du nitrure de vanadium (VN) pour un échantillon déposé avec 91% N₂, réalisée à une vitesse de balayage de 2 mV.s⁻¹ dans une solution KOH 1M. Les CV sont présentées pour deux gammes de fenêtre de potentiel : une gamme étendue de 1V [-1,2 ; -0,2V] et une gamme restreinte (stable) de 0,6V [-1 ; -0,4V] selon ³⁰⁴, tous deux rapportés par rapport à une électrode de référence Hg/HgO.

La CV est d'abord présentée pour une plage de potentiel étendue de 1V pour visualiser tous les systèmes redox existants. Nous notons l'apparition de trois à quatre systèmes redox (indiqués par des flèches noires), qui sont attribués à des changements de l'état d'oxydation du vanadium sur les sites de surface VO_x, de V⁺⁵ à V⁺², conformément aux études antérieures ^{308,464,512-514}.

Se référant aux résultats de Choi et al.³⁰⁷, la CV obtenue entre 0 et -1,2 V par rapport à Hg/HgO est illustrée dans la Figure III.13. Cette CV présente trois systèmes redox distincts, centrés respectivement à -0,91, -0,61 et -0,27 V par rapport à Hg/HgO. De plus, les analyses par spectroscopie infrarouge et XPS confirment le changement de nature des oxydes avant et après le processus de cyclage, suggérant ainsi leur implication dans le processus électrochimique. En outre, comme discuté précédemment (voir partie A.2 dans ce chapitre), Pande et al. ont confirmé le rôle crucial des ions OH⁻ pour atteindre une capacité maximale ⁴⁶⁵. Ces diverses observations soutiennent ainsi l'équation III-1 proposée par Choi et al. (voir la partie A.2 dans ce chapitre).

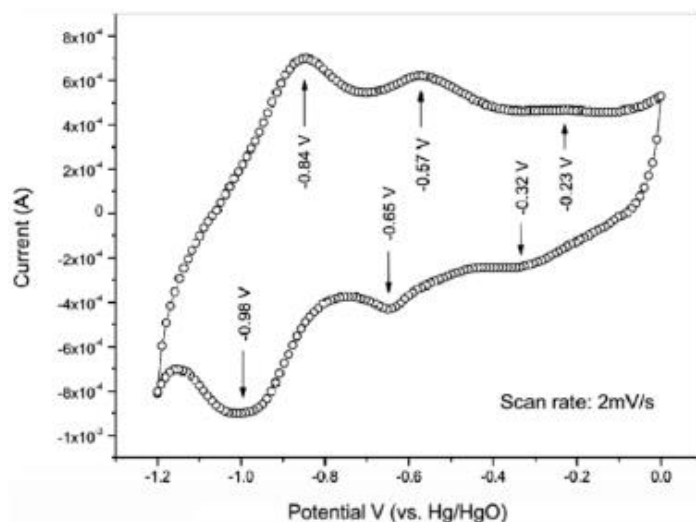


Figure III.13 : Voltammétrie cyclique d'une électrode de VN à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M KOH obtenu par Choi et al. ³⁰⁷

Lorsque la fenêtre de potentiel est réduite à $0,6 \text{ V}$ (Figure III.12), un seul système redox est apparent, centré autour de $\approx -0,65 \text{ V}$ ⁵¹⁵. Selon le diagramme de Pourbaix (voir Figure VII.14 en annexe), cela pourrait correspondre à une transition de l'état d'oxydation du vanadium de V^{+3} à V^{+4} ⁷.

La forme quasi rectangulaire du voltammogramme est indicative d'un mécanisme de stockage de charge pseudocapacitif se produisant à l'interface VN, comme démontré dans diverses études ^{7,310}. Ce mécanisme sera davantage exploré et interprété à la lumière des résultats XPS présentés dans la partie E qui suit.

2. Influence du flux d'azote sur les performances électrochimiques de VN

Dans le cadre de notre étude, nous avons initié nos mesures en explorant les voltammogrammes cycliques CV à deux vitesses de balayage distinctes, 2 et $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces résultats sont illustrés dans la Figure III.14a, b et la Figure VII.15a, b en annexe. Il est remarquable que les CVs présentent une configuration bien définie, conservée quelle que soit la teneur en azote. Cependant, la caractéristique notable du système redox situé autour de $\approx -0,65 \text{ V}$, s'amenuise progressivement à mesure que le $\% \text{N}_2$ augmente. Une explication possible de ce phénomène est liée au processus de densification, illustré par l'évolution de la densité en fonction du $\% \text{N}_2$ (voir Figure III.11 dans la partie C.3 de ce chapitre). Nous proposons que l'augmentation de la densité, liée à la teneur en azote, entraîne une réduction de l'interaction entre les colonnes de VN, diminuant ainsi l'interaction solide/liquide lors des analyses électrochimiques. Ce phénomène pourrait entraîner une diminution du nombre de sites électroactifs issus des espèces d'oxyde de vanadium (VO_x) ⁷. Un autre point d'observation concerne les valeurs des pentes tracées pour les CVs à faible teneur en azote, entre 10 et $60\% \text{N}_2$ (voir les segments en pointillés faisant la diagonale des CVs dans la Figure VII.15b en annexe), qui sont inversement proportionnelles aux valeurs de la conductivité électrique.

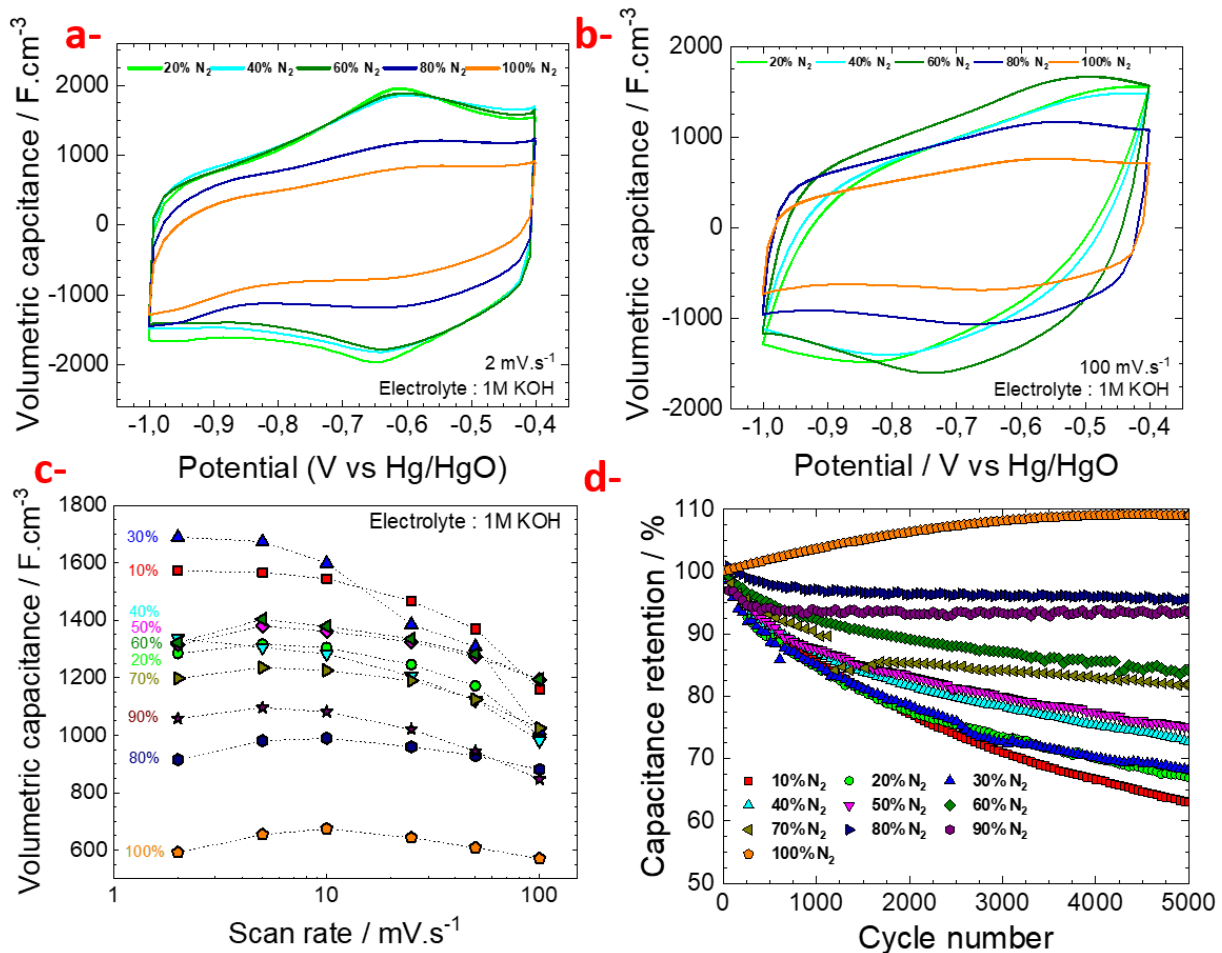


Figure III.14 : Évaluation des propriétés électrochimiques des films de nitrure de vanadium (VN) en fonction %N₂. a, b) Illustrations des courbes de CV pour les films de VN, mesurées dans KOH 1M aux vitesses de balayage de 2 et 100 mV s⁻¹. c) Quantification de la capacité volumétrique en relation avec la vitesse de balayage pour divers %N₂. d) Analyse de la rétention de capacité évaluée sur 5 000 cycles à une vitesse de balayage de 25 mV s⁻¹.

L'évolution de la capacité volumétrique en fonction des vitesses de balayage, allant de 2 à 100 mV s⁻¹, pour diverses concentrations en N₂ (10-100%) est donnée Figure III.14c. On observe que les films déposés avec une teneur en azote de 10% et 30% présentent des performances variables, pouvant être attribuées à deux facteurs principaux : le degré de porosité du film (qui affecte le développement de la surface spécifique) et la contribution du système redox à environ -1 V. En fait, ce système redox est largement influencé par le flux d'azote, un aspect que nous aborderons plus en détail dans notre analyse ultérieure (Figure III.23d).

Il est également intéressant de noter que les films de VN déposés avec une faible concentration de N₂ affichent une capacité volumétrique supérieure. Cela peut paraître paradoxal étant donné que la conductivité électrique accrue (voir Figure III.11) des films déposés avec une concentration élevée en N₂ permet un processus essentiellement capacitif, sans restriction de diffusion ionique dans le matériau pseudocapacitif. L'évolution de la rétention de capacité sur 5000 cycles (à 25 mV.s⁻¹) pour des films VN avec des taux de N₂ allant de 10 à 100% est donnée Figure III.14d. On voit clairement que celle-ci diminue, entre 65 et 80%, lorsque la teneur en azote est relativement faible (N₂ ≤ 50%). Par contre, une rétention de capacité supérieure (plus de 90% après 5000 cycles) est observée lorsque la teneur en azote dans les films VN est supérieure à 80%. Ainsi, même si les valeurs de capacité sont plus élevées à faible vitesse de cyclage, ces faibles taux d'azote ne sont pas optimaux car les capacités de rétention sont très diminuées au cours du cyclage. De plus, à une vitesse de balayage rapide de 100

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la capacité volumétrique du VN déposé avec une teneur en N_2 supérieure à 80% est similaire à celle obtenue à des vitesses de balayage plus lentes ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), voir Figure III.14c et Figure III.15. En conséquence, il y a peu de différence de capacité entre les régimes de cyclage à haut et bas régime, comme illustré par les CVs aux Figure VII.15, Figure VII.16 et Figure VII.17 en annexe, ce qui est un point positif pour les futurs dispositifs.

Ces observations suggèrent que l'utilisation de films déposés avec une teneur en $\text{N}_2 > 80\%$ semble être une option attrayante du point de vue de la capacité de charge, malgré des valeurs de capacité volumétrique moindres, comparés aux films déposés à faible concentration en N_2 .

Il est important de noter que pour les films déposés avec une teneur en N_2 de 100% présentent la meilleure rétention de capacité (110% après 5000 cycles), l'augmentation progressive de la capacité au cours des 3000 premiers cycles peut être attribuée à un phénomène d'"activation" dû à la pénétration graduelle de l'électrolyte aqueux dans les films denses de VN pendant les cycles de charge/décharge. Après environ 4000 cycles, la capacité se stabilise. Toutefois, nous n'avons pas retenu ce rapport de gaz comme optimal. En effet, bien que la rétention de capacité soit la meilleure, la capacité volumétrique est nettement inférieure à celle mesurée avec un rapport 80% ou 90% (voir Figure III.14c). En prenant le meilleur compromis, cela nous conduit à privilégier les échantillons avec une forte teneur en N_2 (hormis $\text{N}_2=100\%$), en raison de leur capacité, certes plus modérée qu'à 100%, mais pour aussi leurs meilleures capacités à gérer des vitesses élevées et également de leur stabilité remarquable lors des cycles à long terme.

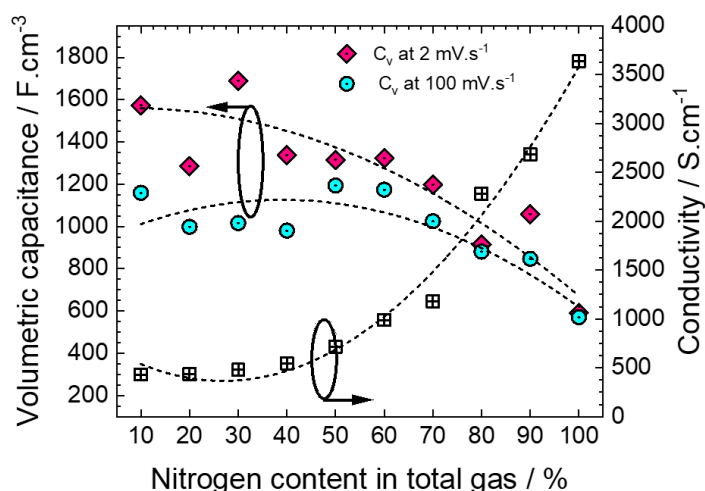


Figure III.15 : Évaluation de la capacité volumétrique mesurée à 2 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et la conductivité électrique en fonction de la teneur en azote dans le gaz total.

Pour étoffer notre compréhension du mécanisme de stockage des charges dans les films minces de VN à différentes teneurs en azote, nous allons désormais dans la partie suivante explorer plus en profondeur le type de processus électrochimique (nature diffusive ou non-diffusive du processus de stockage) à l'œuvre.

3. Détermination du coefficient 'b' caractérisant les mécanismes de stockage de charge

Distinguer les mécanismes de transfert de charge des matériaux, pseudocapacitifs vs. Faradique, est un défi crucial dans le domaine du stockage de l'énergie. Pour plus de détails, voir la partie I.CI.C.4.c). Alors que le stockage de charge de type Faradique (batterie) est limité par un processus de diffusion ionique à l'état solide induisant une cinétique plus lente, certains matériaux traditionnels comme LiCoO_2 et V_2O_5 ont montré des caractéristiques pseudocapacitives lorsque

synthétisés sous forme nanométrique, phénomène appelé pseudocapacité "extrinsèque" ^{165,170,185}. Cette observation a « brouillé » les frontières entre ces deux types de matériaux ^{21,164}. On peut distinguer ces deux modes de stockage en se concentrant principalement sur les formes des courbes CV, leurs réponses électrochimiques étant en effet différentes. Les matériaux pseudocapacitifs présentent généralement de larges pics d'oxydoréduction qui s'écartent du rectangle, tandis que les matériaux de type batterie montrent une réponse électrochimique distincte, avec des pics d'oxydoréduction prononcés et des plateaux de charge/décharge ^{85,125,186}. En utilisant l'équation III-8 (détaillée dans le sous-onglet I.C.4.c) ¹⁸⁷), les paramètres cinétiques de stockage de charge peuvent être calculés:

$$i = av^b \quad (\text{Équation III-8})$$

Dans cette équation, "i" est le courant obtenu à une vitesse de balayage "v", "a" et "b" sont des paramètres cinétiques.

Pour différencier le comportement capacitif (EDLC et pseudocapacité), désignant un phénomène de diffusion de charge rapide typique des SCs, du processus faradique, nous avons calculé le coefficient "b". Les batteries présentent une relation entre le courant pic et la racine carrée de la vitesse de balayage, se traduisant par $b = 0,5$. Pour les SCs, en revanche, l'intensité est proportionnelle à la vitesse de balayage, donnant ainsi $b = 1$.

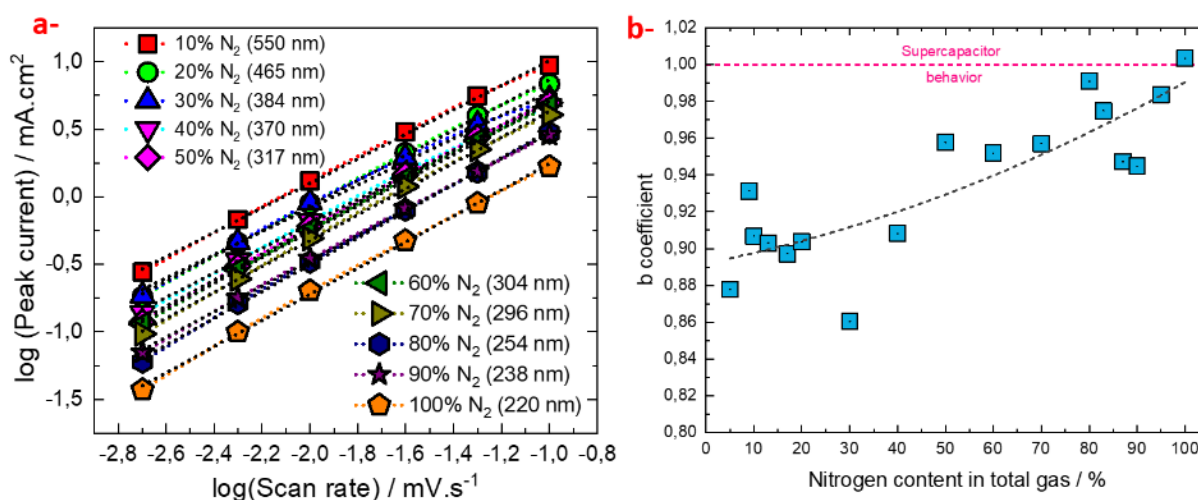


Figure III.16 : Analyse du coefficient cinétique 'b' des films VN avec différentes teneurs en N₂ : (a) Évolution du courant de pic par rapport à la vitesse de balayage en échelle logarithmique. (b) Variation du coefficient 'b' en fonction de la teneur en azote.

En analysant les intensités correspondant aux pics redox (anodiques et cathodiques) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, nous déduisons la pente de ces relations, qui équivaut au coefficient b (Figure III.16).

En examinant nos résultats à partir de la Figure III.16, nous observons qu'en variant la teneur en azote de 10 % à 100 %, la valeur de b passe de $\approx 0,9$ à ≈ 1 . Cette observation confirme que la charge stockée dans les films minces de VN provient d'un processus électrochimique qui n'est pas limité par la diffusion à l'état solide. Cela indique clairement que, quel que soit le niveau de teneur en azote, la contribution des processus pseudocapacitifs est prédominante dans le mécanisme de stockage de charge de nos films VN.

4. Quantification de la contribution pseudocapacitive et de la capacité de la double couche électrique EDL en utilisant des liquides ioniques

Avant d'aborder nos expériences avec les liquides ioniques, il est important de préciser que ces expériences ont été effectuées dans une boîte à gants en atmosphère inerte. Cette précaution est essentielle pour garantir l'intégrité de notre électrolyte. En effet, les liquides ioniques, bien que purs, sont connus pour leur hygroscopicité, c'est-à-dire leur propension à absorber l'humidité de l'environnement. Pour éviter toute contamination par l'eau, qui pourrait perturber nos résultats et induire des réactions d'oxydo-réduction non désirées, tous les essais avec liquides ioniques ont donc été menés dans des conditions strictement contrôlées.

Pour déterminer la part respective des contributions pseudocapacitive et de la capacité (ou la charge volumique Q) de la double couche électrique (EDL) dans nos films de VN, nous avons procédé à des mesures en utilisant un électrolyte de type liquide ionique. Cette approche a pour but d'éliminer totalement les réactions d'oxydo-réduction, permettant ainsi d'isoler la part EDL. Les résultats de ces mesures, réalisées avec les liquides ioniques EMIM-TFSI ou BMIM-TFSI, sont illustrés dans les Figure III.17b et c.

Pour faciliter la comparaison entre ces données et celles obtenues précédemment avec KOH, nous avons normalisé les courbes de CVs en termes de capacité en $C.cm^{-3}$, comme le montre la Figure III.17a, b et c. L'observation des courbes CV pour les différents électrolytes révèle des différences marquées dans leur allure, avec une absence notable de bandes d'oxydo-réduction dans les liquides ioniques, suggérant l'absence de réactions faradiques et donc de contribution pseudocapacitive.

L'effet de la concentration en azote sur la capacité des films de VN dans les liquides ioniques est présenté dans la Figure III.17d. Les résultats indiquent une diminution de la capacité de la double couche avec l'augmentation de la concentration en azote, ce qui coïncide avec l'effet de densification des films de VN. Cette tendance est également observable dans la Figure VII.18 (en annexe) qui représente le rapport entre les charges mesurées dans les différents électrolytes.

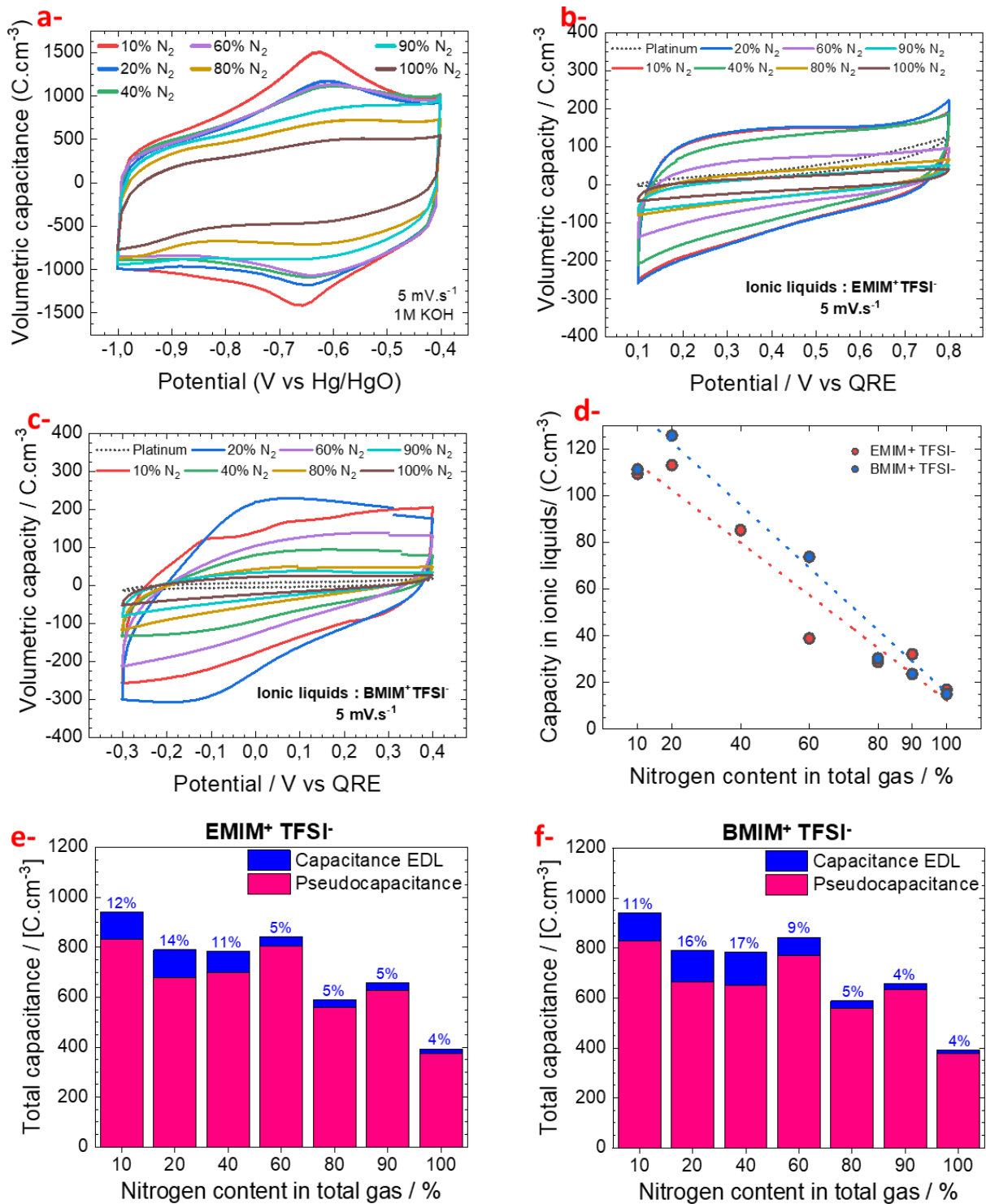


Figure III.17 : a) Voltammogrammes cycliques des films de VN à différentes teneurs en azote dans le KOH 1 M. b-c) Voltammogrammes cycliques comparatifs pour les mêmes films dans les liquides ioniques purs EMIM-TFSI (b) et BMIM-TFSI (c). d) Évaluation de la capacité volumique dans l'EMIM TFSI et BMIM TFSI. e-f) Comparaison de la capacité volumique totale (EDL + pseudocapacitive) dans KOH 1M en tenant en compte les deux liquides ioniques, EMIM-TFSI (e) et BMIM-TFSI (f).

Enfin, pour mettre en évidence la part respective de la capacité de la double couche et de la pseudocapacité, nous présentons dans les Figure III.17e et f des histogrammes décomposant la capacité totale obtenue dans le KOH en deux parties. Ces graphiques démontrent que la contribution de la capacité de la double couche fluctue entre 4% et 16% en fonction de la teneur en azote, indépendamment du type de liquide ionique utilisé. Ceci confirme l'influence du processus de

densification. De plus, pour les films ayant une haute teneur en azote, la contribution de la capacité de la double couche est particulièrement minimale ($\approx 4\%$).

5. Évaluation du vieillissement des électrodes de VN pour une utilisation à long terme

L'interrogation relative à la tenue dans le temps de nos films de nitrure de vanadium utilisés comme électrodes de MSC, mérite une attention particulière. Dans les domaines de la catalyse et des condensateurs électrochimiques, il est bien connu que les particules de nitrures de métaux de transition sont très souvent « enveloppées » par une fine couche d'oxyde (du métal de transition correspondant) due à l'oxydation du nitrure, ceci dans les conditions « normales » de stockage. Les propriétés de surface se modifient donc avec le temps, en atmosphère ambiante⁵¹⁶. Considérant que le processus de stockage de charge pseudocapacitif¹⁶⁴ dépend fortement de la surface de l'électrode active, l'impact du vieillissement des films de nitrure de vanadium constitue une question pertinente, mais qui, à notre connaissance reste largement sous documentée.

Pour examiner ce point, nous avons évalué les performances à un mois d'intervalle de deux films de VN déposés avec différentes teneurs en azote. Les principaux résultats sont présentés dans la Figure III.18. A titre d'exemple, les CV d'un film VN de 360 nm d'épaisseur, déposé à $N_2 = 13\%$ (typique d'une faible teneur en N_2) et mesuré dans KOH 1 M à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sont données dans la Figure III.18a. Pour ce film, une mesure juste après le dépôt, une capacité volumétrique d'environ $1100 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est mesurée. En revanche, après un mois de stockage à l'air, l'allure de la CV change complètement, suggérant un comportement hautement résistif, que nous attribuons à l'effet du vieillissement.

Nous suspectons, comme nous le discuterons ultérieurement, que cela pourrait être dû à la formation de films d'oxyde de vanadium, donc peu conducteurs, à la surface des films de VN. Des expériences similaires ont été réalisées sur un film de VN de 238 nm d'épaisseur déposé à une teneur en N_2 de 90% (représentative d'une forte teneur en N_2) représenté dans la Figure III.18b. Cette fois-ci, après 40 jours, 2 mois et même 13 mois, aucun effet de vieillissement n'est observé. Et reste proche de $1000 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour approfondir notre hypothèse concernant la formation d'une couche d'oxyde de vanadium faiblement conductrice sur la surface des films de VN, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie Raman sur deux échantillons de VN, présentant des teneurs en azote très différentes (10 et 90%, respectivement). Les résultats, présentés dans la Figure III.18d, montrent un effet marqué du vieillissement, en particulier pour le film déposé avec une faible teneur en N_2 .

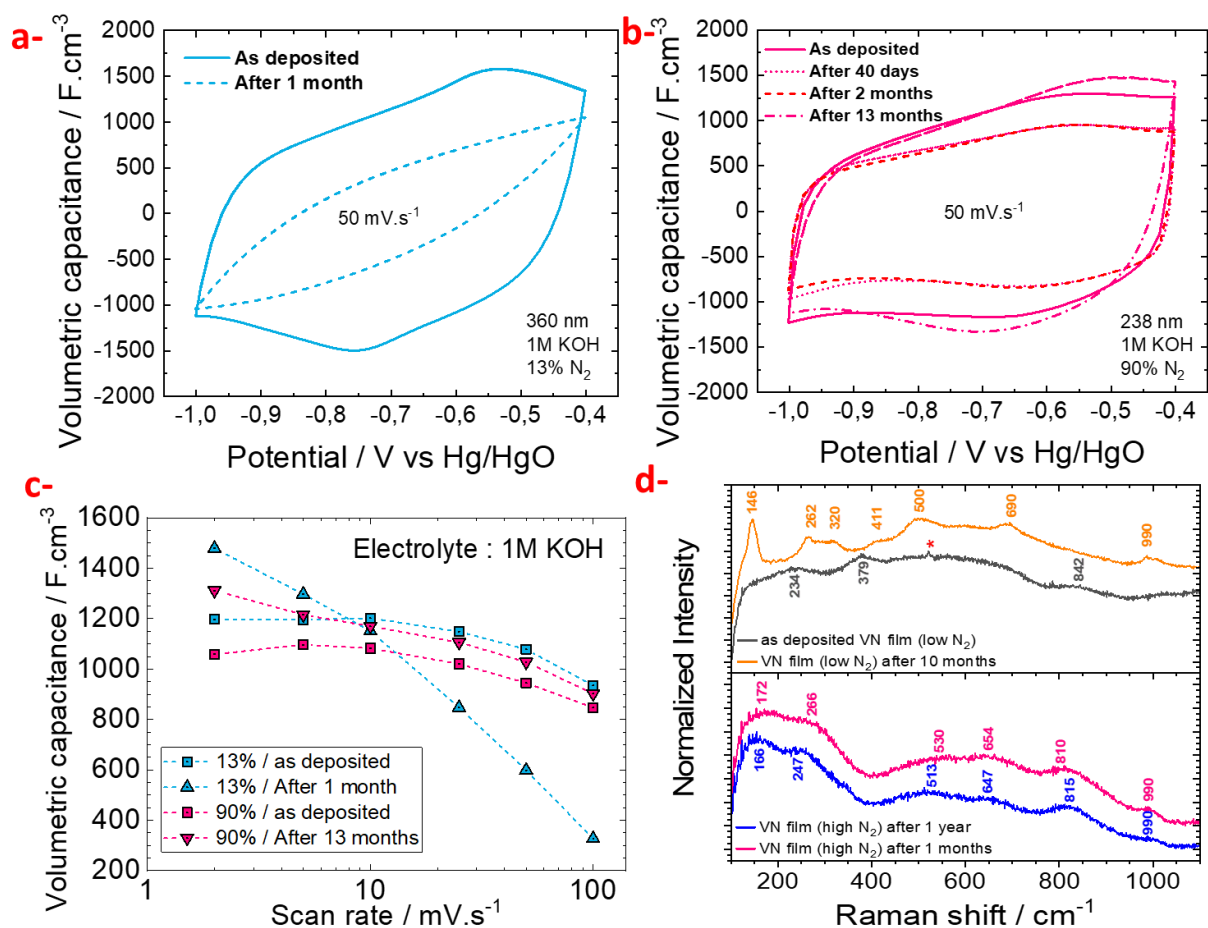


Figure III.18 : Vieillesse des films pseudocapacitifs dans KOH 1M. a) Courbes CV à 50 mV s^{-1} pour les films de VN ($13\% \text{ N}_2$) : Comparaison de l'échantillon tel que déposé et après 1 mois. b) Courbes CV à 50 mV s^{-1} pour les films de VN ($90\% \text{ N}_2$) : Comparaison de l'échantillon tel que déposé et après 40 jours, 2 mois et 13 mois. c) Évolution de la valeur de la capacité volumétrique en fonction du taux de balayage (13% vs $90\% \text{ N}_2$). d) Analyses Raman de deux films de nitrure de vanadium à faible ($\approx 10\%$) et haute teneur en N_2 ($\approx 90\%$) avant et après vieillissement.

Ainsi, après une exposition à l'air pendant 10 mois, le spectre Raman montre des différences notables par rapport à l'état initial. Pour l'échantillon frais (courbe grise) seul un pic à 520 cm^{-1} , caractéristique du substrat de silicium, est observé, en complément des trois bandes larges de à 234 , 379 , et 842 cm^{-1} , caractéristiques des films de VN^{517,518}.

Après vieillissement (courbe orange), les spectres Raman présentent une série de pics bien définis à 146 , 262 , 320 , 411 , 500 , 690 , et 990 cm^{-1} , suggérant l'émergence d'une couche d'oxyde à la surface de notre film VN⁴⁹². Cette évolution est interprétée comme l'oxydation progressive des films. Cette couche d'oxyde présente les bandes caractéristiques d'un film de V_2O_5 amorphe, ou très mal cristallisé⁵¹⁹. Compte tenu de la conductivité électrique extrêmement faible de V_2O_5 ($\sigma_{\text{elec}} \approx 6,5 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$)⁵²⁰ et de la présence d'une grande quantité d'oxyde V_2O_5 en comparaison avec d'autres oxydes de surface (VO_2 et V_2O_3) sur un échantillon (stocké 13 mois sous air) à faible pourcentage de N_2 , détectée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) (voir la partie E suivante), on peut proposer que cette couche est responsable de la résistivité élevée observée dans les courbes de voltammétrie cyclique pour les films vieillis, déposés à faible concentration de N_2 .

À l'inverse (courbe rose et bleu), pour les films de VN déposés à haute teneur en N_2 , aucun effet de vieillissement n'est observable, même après une année complète. Les spectres Raman restent presque identiques à ceux du VN « frais », avec les pics larges attribués au film de VN^{517,518}. L'absence de modification des spectres Raman suggère donc une absence (ou quasi-absence) d'oxyde de vanadium

sur ces échantillons, même après une longue exposition à l'air. Des analyses complémentaires par XPS ont confirmé une couche d'oxydes de vanadium significativement moins épaisse sur des échantillons stockés 13 mois sous air à fort taux d'azote comparativement à ceux déposés à faible teneur en N_2 ; ce qui explique probablement la non présence de l'oxyde de vanadium sur la signature RAMAN, pour VN vieilli à haut % N_2 (nous reviendrons sur ces résultats XPS en détail dans la partie suivante).

Pour compléter la caractérisation de l'évolution de cette fine couche d'oxyde de vanadium avec le temps sur la surface du film synthétisé à haute teneur en N_2 , nous avons mené des mesures d'angle de contact, une méthode couramment utilisée pour évaluer l'hydrophilie ou l'hydrophobie des surfaces. La Figure III.19a présente une image d'une gouttelette de l'électrolyte utilisé (KOH 1M) déposée sur un échantillon de VN à haute teneur en N_2 qui a été stocké en boîte à gants sous argon (c'est à dire non affecté par le vieillissement sous air). Cette gouttelette révèle un angle de contact de 86° , indiquant une surface relativement hydrophobe. Cela signifie que la gouttelette ne s'étale pas facilement, et donc des interactions avec l'eau faibles. En revanche, sur la Figure III.19b, l'angle de contact d'une gouttelette du même électrolyte sur le même échantillon de VN, à haute teneur en N_2 , mais stocké à l'air pendant près de deux ans, est proche de zéro, démontrant une surface fortement hydrophile. Cela indique que l'eau s'étale facilement sur la surface, probablement en raison de l'existence de groupes fonctionnels hydrophiles, tels que les groupes hydroxyles (OH), sur la couche d'oxyde de vanadium.

Ces résultats viennent renforcer notre hypothèse concernant la réactivité des films de VN vis-à-vis de l'oxygène ambiant.

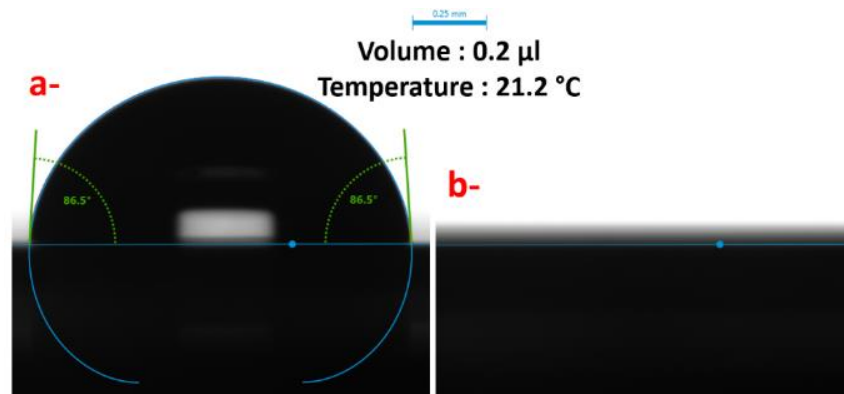


Figure III.19 : Images de l'angle de contact pour une gouttelette de $0.2 \mu\text{L}$ de KOH 1M sur des films de nitrure de vanadium (VN) avec une teneur élevée en azote (95% N_2). a) Échantillon de VN stocké en boîte à gants sous atmosphère d'argon. b) Échantillon de VN exposé à l'air pendant 1 an. L'échelle sur chaque image est de $0,25 \text{ mm}$.

En conclusion, pour les films VN à faible teneur en N_2 , une oxydation rapide entraînant l'apparition d'une couche d'oxyde de composition V_2O_5 , très résistive, conduit à une détérioration notable des performances électrochimiques en seulement un mois. En revanche, pour les hautes teneurs en N_2 , celle-ci ne compromet pas significativement les performances électrochimiques, même après un an de stockage à l'air libre. Soit sa composition est différente (VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 ?) et/ou son épaisseur beaucoup plus faible et donc non-significative. Ces constatations soulignent donc l'importance cruciale de la teneur en N_2 pendant le dépôt sur la chimie de surface de nos films VN. Nous reviendrons sur cet aspect par une étude détaillée en XPS partie suivante.

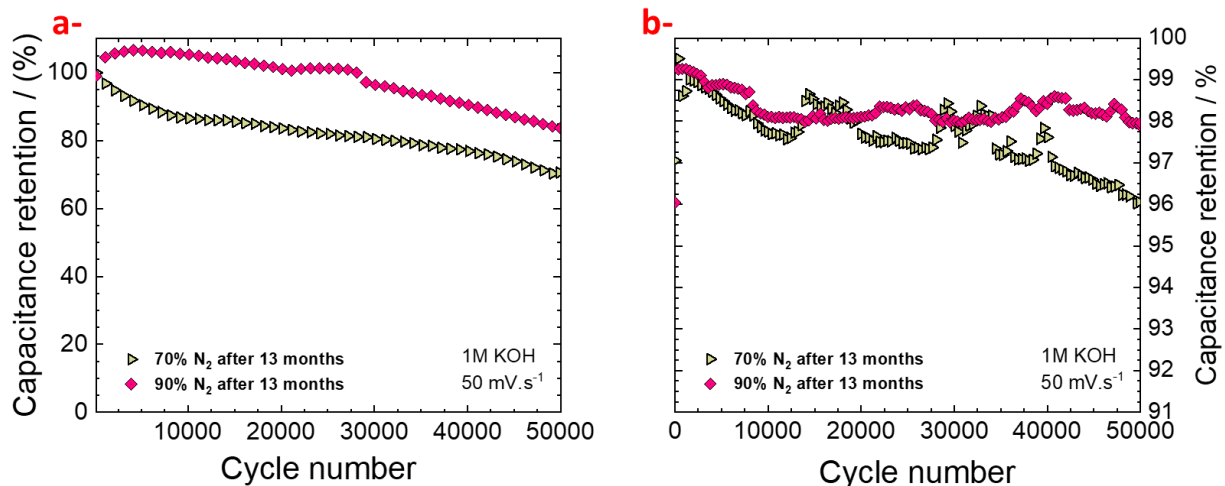


Figure III.20 : a) Rétention de la capacité C_R et b) efficacité coulombique des films de nitrure de vanadium (VN) déposés avec deux ratios de gaz différents (teneur en $N_2 = 70\%$ contre 90%)

Dans cette étude de vieillissement, nous ne nous sommes pas seulement concentrés sur la capacité à différents régimes, mais nous avons également étudié la stabilité de ces films lors de cyclages répétés. Nous avons ainsi évalué la stabilité sur 50 000 cycles de deux films de VN déposés à 70 et 90%. Nous avons choisi ces teneurs car nous avons observé qu'ils présentent une bonne durabilité et maintiennent leurs performances avec le temps (comme on vient de démontrer juste avant). Nous avons également étudié l'effet du vieillissement sur la tenue en cyclage après 13 mois. Les Figure III.20a et b démontrent que la rétention de capacité (C_R) et l'efficacité coulombique (C_E) sont supérieures pour le film avec la plus haute teneur en azote. À noter que le film 90% de N_2 , après 13 mois de vieillissement à l'air, a affiché d'excellentes performances en cyclage avec une C_R et une C_E supérieure à 85% et 98% respectivement, après 50 000 cycles.

Un point qu'il nous semble important de souligner concerne l'effet du cyclage longue durée sur la morphologie et l'intégrité structurale des films VN. En effet, après ces tests de stabilité en cyclage long (plus de 10 000 cycles), nous avons examiné l'état de surface des films de VN (avant de réaliser cette observation par MEB, la surface a été soigneusement rincée pour éliminer tout résidu d'électrolyte, puis séchée à l'aide d'azote). La Figure III.21a présente des photographies de la zone ayant subi le cyclage avant et après le rinçage, tandis que la Figure III.21b offre une vue MEB illustrant la zone de transition entre le film VN intact et la zone où le film s'est délaminé, révélant la sous-couche protectrice de nitrure de silicium (Si_3N_4) de couleur rose-violet. La Figure III.21c montre quant à elle les zones cyclées correspondant à la série complète de films de VN, avec des teneurs en azote variant de 10 à 100%. On observe une délamination complète pour les échantillons avec des teneurs en azote inférieures à 30%, indiquant une absence de stabilité mécanique de ces films face à l'électrolyte KOH 1M. En revanche, pour les films avec une teneur en azote supérieure à 30%, aucune délamination apparente n'est observée à cette échelle.

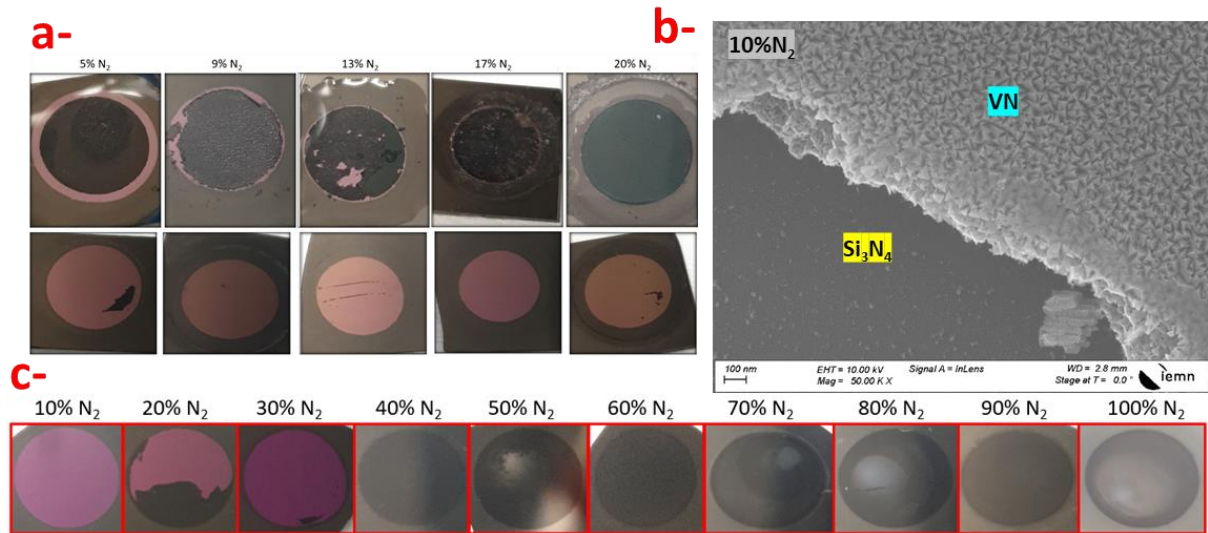


Figure III.21: a) Images de la zone ayant subi le cyclage avant et après rinçage. b) Image MEB montrant la transition entre la couche protectrice de Si_3N_4 et le film VN. c) Apparence visuelle des surfaces de VN à différentes teneurs en azote (10 à 100%), après cyclage et rinçage.

Nous avons également mené des analyses systématiques en MEB des couches avant et après cyclage, en vue de dessus. On voit clairement que tous les échantillons présentent des microfissures. La Figure III.22a montre les clichés MEB, en vue de dessus, des surfaces cyclées pour différentes teneurs en azote. La Figure III.22b présente l'évolution de la surface apparente des fissures (calculée grâce au logiciel IMAGE J) rapportée à la surface totale. On constate que la surface des fissures diminue continûment de 3% à 0,8% lorsque la teneur en azote augmente de 40 à 100%. Cette réduction de la surface apparente des microfissures suggère une diminution de la taille des fissures, passant de microfissures à nano-fissures. Notamment, ces fissures peuvent contribuer à une augmentation de la capacité du film de VN, en créant une surface active supplémentaire toute en gardant une stabilité mécanique suffisante, lors du cyclage dans KOH 1M.

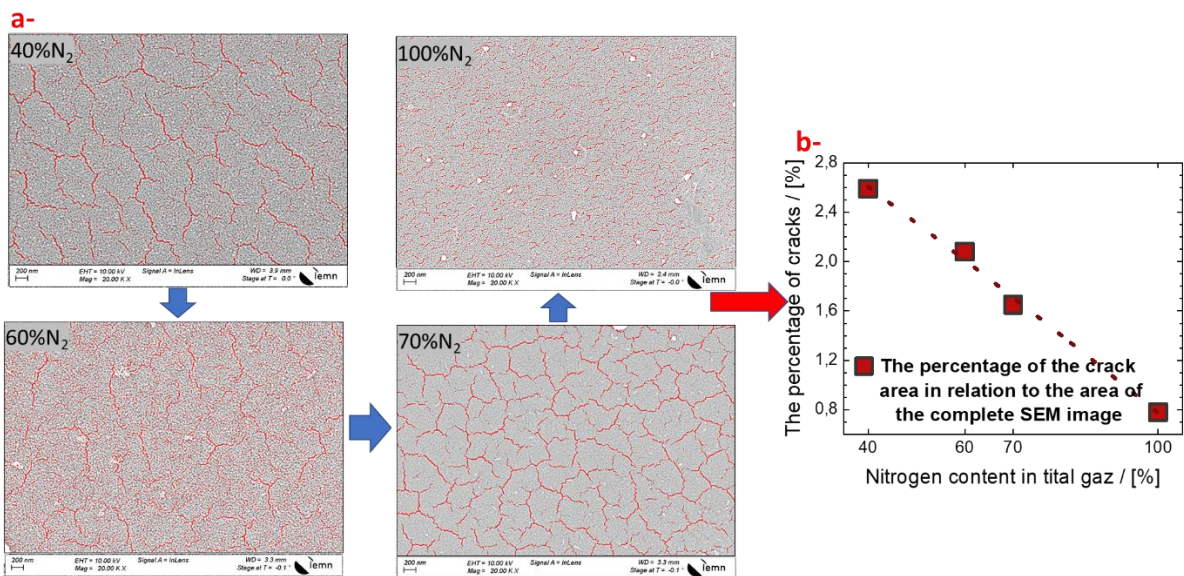


Figure III.22 : b) Images MEB des surfaces cyclées (après cyclage de longue durée) pour les échantillons avec des teneurs en azote de 10, 40, 60, 70 et 100%. a) Évolution du pourcentage de la surface des microfissures par rapport à la surface totale de l'image MEB.

La délamination et la fissuration des films minces de VN peuvent être attribuées à plusieurs facteurs. Tout d'abord, le processus de cyclage électrochimique peut induire des contraintes mécaniques internes dans le matériau, provoquant des microfissures et une délamination^{430,521}. Par ailleurs, des différences dans les propriétés du matériau dues à la variation de la teneur en azote peuvent également jouer un rôle. Par exemple, les films avec une faible teneur en azote peuvent avoir une structure plus poreuse et moins cohérente, conduisant à une plus grande propension à la délamination et à la fissuration.

6. Influence de la pression de dépôt

Jusqu'à présent, nous avons clairement établi que pour obtenir une capacité optimale à haut régime de cyclage, une stabilité de cyclage supérieure et un vieillissement réduit tout en conservant une bonne capacité, le dépôt de films VN par pulvérisation magnétron doit être effectué à une teneur élevée en azote dans le gaz total. Cependant, lors de nos expériences précédentes⁷, nous avons démontré également que la pression de dépôt influe de manière significative sur la capacité de surface des films de VN, en permettant une gestion fine de la porosité du film.

Dans le cadre de cette étude, pour déterminer les conditions de fonctionnement optimales, nous avons fait varier la pression de dépôt de $9,2 \times 10^{-3}$ à 10^{-2} mbar, tout en maintenant une teneur élevée en azote ($N_2 > 80\%$) dans le gaz total, durant le processus de pulvérisation. Nous avons procédé à des analyses de diffraction des rayons X sur plusieurs films de VN, pour différents rapports N_2 -pression, et sélectionné le film de VN avec les meilleures performances parmi 18 échantillons différents.

Conformément à la littérature scientifique, nous observons une forte évolution de l'orientation préférentielle avec la pression et le rapport N_2 . Dans la Figure III.23a, nous résumons comment le rapport entre l'intensité des pics de Bragg (111) et (200) évolue en fonction de la teneur en N_2 et de la pression de dépôt (Voir la Figure VII.11, Figure VII.12 et Figure VII.13 en annexe) la représentation des intensités des plans de diffraction (111) et (200) ; leurs rapports calculés sont illustrés dans la Figure III.23a).

Ainsi, ce ratio diminue progressivement et tend vers le ratio théorique du fichier JCPDS pour la poudre « idéale » de VN. Cela suggère que le film de VN se rapproche du comportement de la poudre de VN « en vrac », c'est-à-dire avec toutes orientations équiprobables. Cette tendance est en accord avec celle observée précédemment pour l'étude de l'évolution du paramètre de maille 'a' en fonction du % N_2 (Figure III.7d). Les effets d'orientation préférentielle et la variation du paramètre de maille tendent tous deux vers la poudre δ -VN idéale, telle que référencée dans le fichier PDF 36-0768.

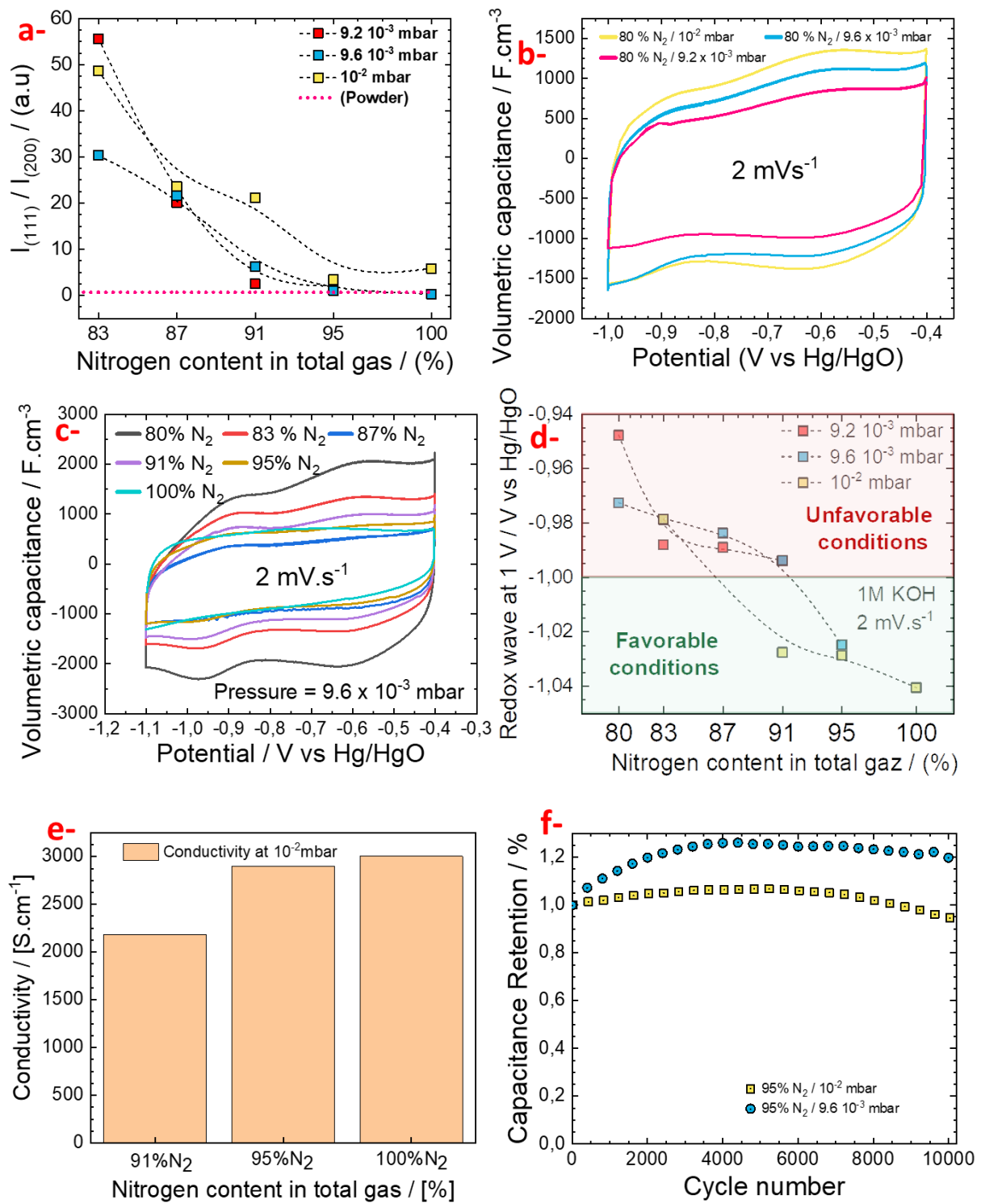


Figure III.23 : Ajustement des propriétés du film en fonction de la teneur en azote dans le gaz total et de la pression de dépôt. a) Évolution de l'orientation préférentielle au sein des films VN en fonction de la teneur totale en azote et de la pression. La plage de la teneur en azote a été limitée de 80 à 100% du point de vue de la stabilité tandis que la pression a été réglée de $9,2 \times 10^{-3}$ à 10^{-2} mbar. b) Tracés CV en 1 M KOH (à $2 mV \cdot s^{-1}$ et entre -1 et $-0,4$ V vs Hg/HgO) de divers films VN déposés avec une teneur en azote proche de 80% mais à 3 pressions différentes. c) Tracés CV en 1 M KOH (à $2 mV \cdot s^{-1}$ et entre $-1,1$ et $-0,4$ V vs Hg/HgO) de divers films VN déposés avec une teneur différente en azote mais à $9,6 \times 10^{-3}$ mbar. d) Évaluation du potentiel de l'onde redox à ≈ 1 V par rapport à Hg/HgO en fonction de la teneur en N_2 et de la pression. e) Histogrammes de conductivité en fonction du % N_2 à 10^{-2} mbar. f) Stabilité de cyclage de l'échantillon VN déposé avec 95% de N_2 et à deux pressions différentes.

En analysant les courbes de voltammétrie cyclique (CV) mesurées à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure III.23b), on constate, en accord avec nos travaux précédents ^{5,496}, que l'augmentation de la pression de dépôt conduit à une augmentation de la capacité volumétrique, pour une teneur en N_2 donnée. Par exemple, pour une teneur en N_2 élevée (80%), la capacité volumétrique passe de $700 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ (pour la pression de $9,2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) à $900 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ (pression = 10^{-2} mbar).

On observe dans ces CV un système redox centré entre -1 et -0,9 V. Ce système redox peut soit correspondre au dégagement d'hydrogène à partir de l'électrolyte aqueux (électrolyse de l'eau), soit correspondre à un système redox associé au film de nitrure de vanadium. Pour éluder cette question, nous avons étendu la fenêtre de potentiel de travail à -1,1 V. La Figure III.23c montre que cette vague, centrée sur $\approx -1 \text{ V}$ par rapport à Hg/HgO peut être attribuée à une réaction d'oxydoréduction réversible des oxydes de vanadium, comme précédemment signalé par Choi et al. ⁵¹⁵ et Morel et al. ³⁰⁴.

Aussi, en augmentant la fenêtre de potentiel jusqu'à -1,1 V, nous avons également observé une réaction d'oxydoréduction réversible plus marquée se produisant à environ 1 V par rapport à Hg/HgO . À ce potentiel, compte tenu du pH de la solution, cette paire de pics redox pourrait correspondre à la réduction réversible de V^{3+} en V^{2+} , comme l'ont suggéré Djire et al. ⁴⁶⁶.

Par conséquent, quelle qu'en soit son origine, il est obligatoire d'éviter cette réaction supplémentaire, et donc, pour assurer la stabilité en cyclage, il est indispensable d'ajuster la fenêtre de potentiel de travail de -1 à -0.4 V et/ou la pression de travail et la teneur en azote.

Nous avons donc évalué le déplacement de la position de ce système redox à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans $\text{KOH } 1 \text{ M}$ en fonction de la pression de dépôt et de la teneur en azote. Les résultats sont résumés dans la Figure III.23d. Un ensemble de conditions de dépôt défavorables se dégage dans cette expérience, correspondant aux films avec une teneur en N_2 inférieure à 91% qui induisent, quelles que soient les pressions de dépôt, la présence de cette onde d'oxydoréduction dans la fenêtre de potentiel de travail sélectionnée. De plus, nous voyons clairement que ce système redox peut être repoussée en dehors des fenêtres de potentiel de travail si la teneur en N_2 est supérieure à 91%. Parmi ces cas favorables, plusieurs configurations ont été isolées : à 10^{-2} mbar (91%, 95% et 100% N_2) et à $9.6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, 95% N_2 .

Dans un second temps, la conductivité électrique des films VN déposés à pression élevée, ici 10^{-2} mbar est présentée pour les trois taux d'azote 91, 95 et 100% N_2 Figure III.23e. La plus faible valeur de conductivité correspond à la configuration de dépôt 91% N_2 / 10^{-2} mbar . On peut aussi exclure de cette course la configuration 100% N_2 / 10^{-2} mbar vu que nous avons déjà précisé précédemment que la capacité volumique est un cran au-dessous de toute la série d'échantillon à haute teneur d'azote (80, 83, 87, 91, 95% N_2).

A ce stade, il reste deux configurations possibles pour trouver l'optimale : 95% N_2 à $9.6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ et 10^{-2} mbar . Pour « les départager », nous avons comparé la stabilité en cyclage de ces deux films. Au vue de la mesure de la rétention de capacité, illustrée à la Figure III.23f, nous pouvons conclure que le film VN déposé à $9.5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ présente les meilleures performances pendant 10 000 cycles.

Compte tenu des compromis à faire entre une bonne capacité, la résilience au vieillissement, les capacités à haut régime de cyclage et la cyclabilité à long terme, les échantillons par la suite seront préparés dans ces conditions optimales (95% N_2 et une pression de $9,5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) nommées 'VN(OC)'.

7. Influence de l'épaisseur

Dans le cas d'une montée dans le niveau de maturité technologique (Technology Readiness Level TRL) des MSCs, il est donc nécessaire d'optimiser les performances par unité de surface, compte tenu de l'empreinte surfacique limitée que doivent avoir ces micro-dispositifs. Pour maximiser la

performance, l'approche la plus simple est de synthétiser des électrodes plus épaisses qui conservent une conductivité électrique élevée. Dans ce cadre, nous avons étudié la relation entre la capacité surfacique et l'épaisseur des films de VN déposés par pulvérisation. Il est important de préciser que notre objectif est d'optimiser non seulement la capacité surfacique, mais également la stabilité cyclique et les performances à haut régime de cyclage des électrodes VN(OC).

Premièrement, nous avons évalué les performances d'un film mince de VN(OC) de 76 nm d'épaisseur. Les résultats, présentés dans la Figure III.24, montrent une remarquable stabilité cyclique avec une rétention de capacité d'environ 100% après 150 000 cycles et une efficacité coulombienne de 95%. Les courbes en CV pour différents nombres de cycles (500, 10 000, 75 000 et 125 000 cycles) illustrent cette stabilité exceptionnelle. De plus, les mesures de capacité à différentes vitesses de balayage révèlent une excellente capacité volumique de 400 F.cm⁻³ à une vitesse de 200mV.s⁻¹ (un cycle complet en 6 s), avec une perte de seulement 25% à une vitesse de 1400 mV.s⁻¹ (un cycle complet en environ 0,85 s), témoignant d'une performance de vitesse ultra-élevée (Figure III.24d).

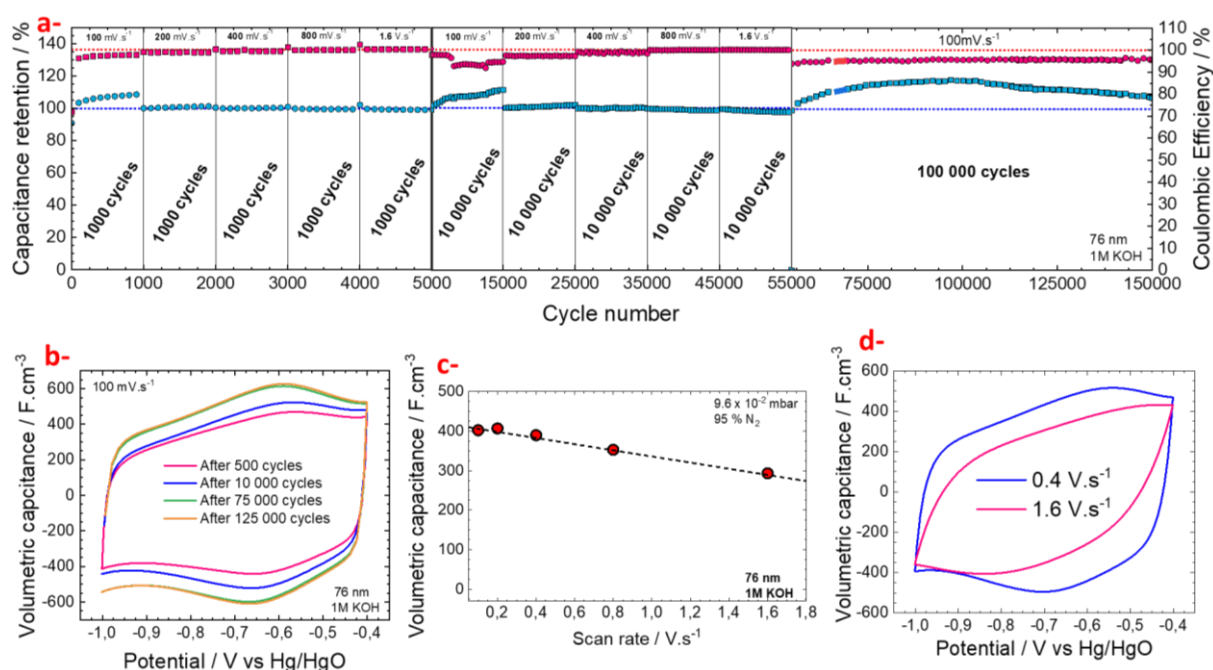


Figure III.24 : Analyse de la stabilité cyclique et de la capacité à différentes vitesses de balayage d'un film VN(OC) pulvérisé de 76 nm d'épaisseur dans 1 M KOH. a) Rétention de la capacité et efficacité coulombique du film VN(OC) durant 150 000 cycles à différentes vitesses de balayage. b) Courbes CV du film VN(OC) de 76 nm d'épaisseur à 100 mV.s⁻¹ après 500, 10 000, 75 000, et 125 000 cycles. c) Capacité de l'électrode à différents vitesses de balayage de 0,2 à 1,6 V.s⁻¹. d) Courbes CV mesurées à 0,4 et 1,6 V.s⁻¹ dans 1 M KOH.

Par la suite, nous avons progressivement augmenté l'épaisseur du film jusqu'à 32,2 μm (Figure III.25). Les mesures de capacité surfacique en fonction de l'épaisseur du film et des vitesses de balayage (de 2 à 100 mV.s⁻¹) sont présentées dans les Figure III.25a et b. À une vitesse de balayage de 2 mV.s⁻¹, les valeurs de capacité surfacique augmentent avec l'épaisseur du film, atteignant un maximum d'environ 1,1 et 1,4 F.cm⁻² pour des films VN(OC) de 15,8 et 32,2 μm d'épaisseur, respectivement. Grâce à l'optimisation effectuée sur ces films, même à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ (un cycle complet de charge/décharge effectué en 12 s), la capacité surfacique reste à des valeurs très élevées de 0,55 F.cm⁻². Cette performance est essentielle pour conserver une capacité élevée dans les micro-dispositifs électrochimiques à charge rapide³⁷⁰.

De manière intéressante, la forme rectangulaire caractéristique du matériau pseudocapacitif est conservée à 10 mV.s⁻¹ quelle que soit l'épaisseur du film, comme illustré par les courbes CV de la Figure

III.25c¹⁶⁴. Cependant, nous observons (pour les films de 15,8 et 32,2 μm d'épaisseur, Figure III.25b) une limitation des processus résultant soit de la diffusion des ions, soit du transport des électrons dans les films épais²⁰⁴. Malgré cela, les valeurs maximales de capacité surfacique (environ 1,4 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) sont parmi les meilleures valeurs reportées pour de simples électrodes planaires.

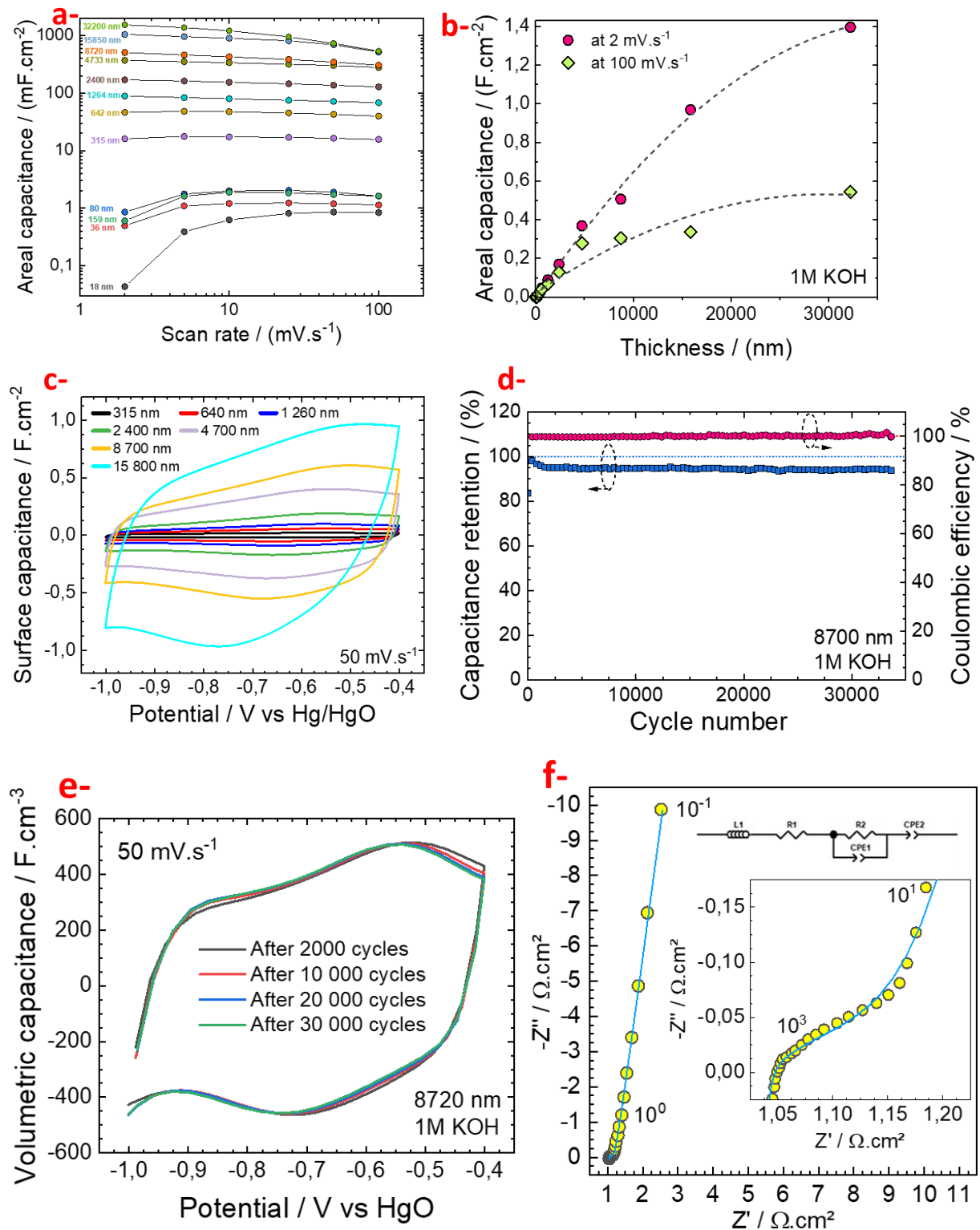


Figure III.25 : Performance électrochimique des films VN(OC) pulvérisés en fonction de l'épaisseur de l'électrode. a) Évaluation de la valeur de la capacité de surface de divers films VN(OC) en fonction de la vitesse de balayage de 2 à 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. b) Valeurs de la capacité de surface en fonction de l'épaisseur du film à 2 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivement. c) Courbes CV des différents films VN(OC) à 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. d) Rétention de la capacité et efficacité coulombienne du film VN(OC) de 8700 nm

évaluées durant 34 000 cycles. e) Courbes CV du film VN(OC) de 8700 nm à 50 mV s⁻¹ après 2000, 10 000, 20 000, et 30 000 cycles. f) Mesure de la spectroscopie d'impédance électrochimique évaluée dans 1 M KOH à la tension de circuit ouvert après stabilisation. Le modèle utilisé pour ajuster le tracé est représenté dans la figure.

Enfin, la stabilité en cyclage a été mesurée dans KOH 1 M à 50 mV.s⁻¹, pendant 34 000 cycles. Les capacités de rétention et efficacités coulombiques (C_R et C_E) du film VN(OC) de 8,7 μm d'épaisseur sont données dans la Figure III.25d. Sans surprise, l'efficacité coulombienne reste proche de 100% tandis que la capacité de rétention dépasse 90% après 34 000 cycles, validant la stratégie proposée dans ce travail. Les courbes en CV (Figure III.25e) confirment la très bonne stabilité en cyclage de ces films lorsqu'ils sont déposés dans les conditions optimales. Les diagrammes de Nyquist du film VN(OC) de 8700 nm d'épaisseur sont présentés à la Figure III.25f. La mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique¹¹⁰ effectuée à la tension de circuit ouvert après une stabilisation dans 1 M de KOH, révèle une ligne quasi-verticale dans la région des basses fréquences et un petit demi-cercle à haute fréquence. Ce dernier peut être attribué soit à une résistance de transfert de charge (classiquement observé pour une électrode pseudocapacitive), si la valeur de la résistance varie avec le potentiel appliqué, soit à une résistance de contact interfaciale, si cette valeur reste constante (comme décrit dans la partie II.B.3). En se basant sur un modèle de circuit équivalent (Figure III.25f) composé d'une inductance (pour le câblage), d'une résistance de contact, d'une seconde résistance en parallèle avec un élément à phase constante (CPE, pour représenter le transfert de charge) et d'un second CPE pour le composant capacitif à basse fréquence (ligne quasi verticale), nous déduisons une résistance en série équivalente d'environ 1,04 ohm.cm² et une résistance de transfert de charge (R_{CT} = 0,21 ohm.cm²). Ces faibles valeurs confirment sans équivoque les propriétés exceptionnelles du VN(OC) pulvérisé en tant que collecteur de courant et matériau pseudocapacitif pour les MSCs (bifonctionnalité). La constante de temps de relaxation τ₀ = 1,47 s de l'électrode VN(OC), déduite à la fréquence où C'' est maximale (f = 0,68 Hz), est en accord avec ce qui est attendu pour une électrode pseudocapacitive^{522,523}.

Enfin, les courbes de charge/décharge galvanostatiques du spécimen VN(OC) de 8,7 μm d'épaisseur sont présentées à la Figure III.26a et b pour différentes densités de courant. Comme prévu, ces courbes présentent une forme triangulaire quelles que soient les densités de courant, illustrant le comportement pseudocapacitif des électrodes VN(OC) dans 1 M de KOH.

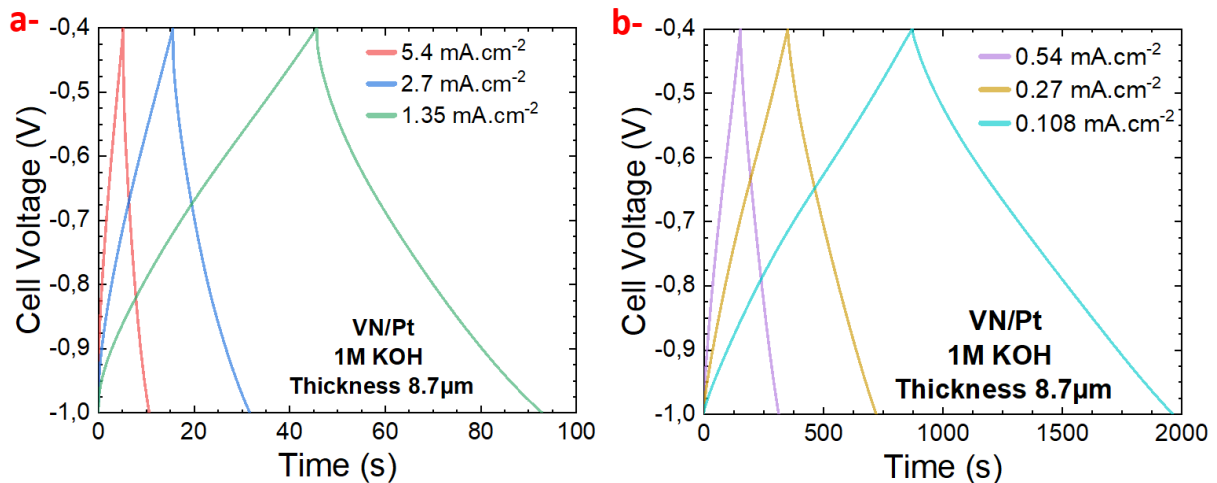


Figure III.26 : (a) et (b) Représente des tracés de charge/décharge galvanostatique du film VN de 8700 nm à différentes densités de courant dans 1 M KOH

Cette performance est mise en perspective en comparaison avec l'état de l'art des électrodes à films dérivés de carbure de carbone (CDC) de 7 μm d'épaisseur, qui ne produit que 0,1 F.cm⁻² dans un électrolyte organique^{504,524}. Dans un électrolyte de H₂SO₄ de 1 M⁵²⁴, des films CDC de 5 μm d'épaisseur

fournissent jusqu'à $0,2 \text{ F.cm}^{-2}$. Le MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-T}$ s'est révélé être une solution attrayante pour les applications de MSC, offrant des valeurs élevées de capacité surfacique et volumétrique. Plus précisément, des électrodes de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-T}$ de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur ²⁷⁴ offrent des valeurs de capacité allant jusqu'à $0,4 \text{ F.cm}^{-2}/900 \text{ F cm}^{-3}$ dans H_2SO_4 molaire. Des travaux récents ont rapporté des performances similaires (environ $1,3 \text{ F.cm}^{-2}$) pour une électrode 3D à base de graphène induit par laser et recouvert d'un film de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Tx}$ MXene, bien que cette fabrication nécessite un processus en deux étapes ⁵²⁵.

8. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les performances et la stabilité des films de nitrure de vanadium (VN) avec différentes teneurs en azote (N_2), trois pressions de travail et différentes épaisseurs de dépôt, en mettant un accent particulier sur l'impact du vieillissement sur ces matériaux.

Nous avons démontré que la forme quasi rectangulaire des CV des films de VN pulvérisé révèle un mécanisme de stockage de charge principalement pseudocapacitif. Ce phénomène se produit à l'interface VN, et est indépendant de la concentration en azote. Toutefois, dans les expériences utilisant des liquides ioniques, l'absence de réactions faradiques a conduit à l'élimination de la contribution pseudocapacitive.

Nous avons aussi constaté que l'augmentation de la teneur en azote diminue la caractéristique redox observée autour de $\approx -0,65\text{V}$, probablement en raison d'une densification du film. Pour les films avec une teneur en azote supérieure à 80%, une capacité spécifique modérée (autour de 1100 F.cm^{-3} pour 240 nm d'épaisseur) a été mesurée, similaire à des vitesses de balayage plus rapides et plus lentes. Cependant, ces films ont montré une excellente rétention de capacité sur un cyclage de plus de 10 000 cycles.

En termes de vieillissement, les films de VN avec une faible teneur en N_2 deviennent hautement résistifs après un mois de stockage à l'air, en raison de la formation à la surface d'une couche constituée d'oxydes de vanadium (V_2O_5 confirmé par Spectroscopie Raman) peu conducteurs. Par contre, les films de VN avec une haute teneur en N_2 ont affiché une durabilité remarquable, ne montrant aucun signe de vieillissement même après 13 mois.

Des analyses complémentaires par angle de contact ont révélé une évolution de la couche d'oxyde de vanadium à la surface des films de VN à haute teneur en N_2 , ce qui a rendu la surface plus hydrophile avec le temps. Cependant, pour ces taux d'azote, malgré la formation également d'une fine couche d'oxyde de vanadium à la surface, leurs performances électrochimiques n'ont pas été significativement affectées, avec une rétention de capacité $R_c > 97\%$ et efficacité coulombique $E_c \approx 98\%$ après 30 000 cycles à 50 mV.s^{-1} dans $\text{KOH } 1\text{M}$, même après un an de stockage à l'air libre. Contrairement, aux films de VN à faible teneur en N_2 , une oxydation rapide a entraîné une détérioration notable des performances électrochimiques en un mois. Ces observations soulignent l'importance de la teneur en N_2 dans la chimie de surface des films de VN.

En termes d'optimisation de pourcentage d'azote et de pression de travail, nous avons identifié que les conditions optimales pour le dépôt des électrodes VN sont une teneur en N_2 de 95% et une pression de $9,5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, compromis tenant compte de l'équilibre entre une bonne capacité, la résistance au vieillissement, la conductivité électrique, la position du deuxième système rédox (autour de -1V) en potentiel, les capacités à haut régime de cyclage, la stabilité de cyclage à long terme.

En outre, notre recherche a montré que la performance des électrodes de VN peut être optimisée en contrôlant l'épaisseur du film. Nos résultats ont montré que les films VN maintiennent une performance élevée, même à des vitesses de balayage plus rapides pour des épaisseurs variant de 70 nm à 32 micromètres .

En conclusion, notre étude démontre le potentiel exceptionnel du nitrure de vanadium comme matériau d'électrode pour les MSCs asymétriques. Il offre une capacité surfacique élevée de $1,4 \text{ F.cm}^{-2}$ et une stabilité en cyclage remarquable. Cependant, pour comprendre plus précisément l'origine de ces performances électrochimiques, en particulier cette stabilité exceptionnelle, il est nécessaire de se pencher davantage sur les phénomènes qui ont lieu à l'interface électrode/électrolyte. La partie suivante nous donnera un aperçu de cette analyse par le biais d'une étude XPS détaillée.

E. Mécanisme de stockage électrochimique de VN

Dans ce chapitre, nous présentons une étude approfondie de la configuration optimale VN(OC) en utilisant la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour déterminer sa composition de surface, ses liaisons chimiques, ses états d'oxydation *in fine* pour tenter de proposer un mécanisme de stockage. Nous examinerons également l'influence de la teneur en azote sur la composition de surface d'échantillons stockés pendant 13 mois à l'air libre, tout ceci en relation avec les performances électrochimiques. De plus, nous analyserons la chimie de surface et la réactivité des interfaces VN juste après stabilisation électrochimique en circuit ouvert (OCV), en mettant l'accent sur l'influence de l'épaisseur de l'électrode et l'équilibre entre les oxydes V^{3+} et V^{5+} . Enfin, le quatrième volet de cette étude abordera l'optimisation de la fenêtre de stabilité en potentiel (ESW) pour le matériau VN(OC), en se focalisant sur l'impact de la composition chimique en surface, bien que d'autres facteurs tels que la structure cristalline, la température et l'électrolyte puissent également affecter l'ESW. Il est important de noter que le contrôle de la composition de surface du VN est « plus facilement » réalisable pour des films déposés par pulvérisation (car nous pouvons contrôler avec précision les paramètres de dépôt pour obtenir la composition de surface souhaitée ⁴⁹⁶) que de contrôler la surface d'une électrode synthétisée à partir d'une poudre de VN.

La plupart des recherches, actuelles ou passées, se concentrent sur la morphologie du VN ou sur la synthèse d'électrodes composites à base de couche active VN pour améliorer la capacité et surtout la stabilité électrochimique ^{493,526}. Cependant, aucune étude, à notre connaissance, n'a rapporté une étude détaillée de la chimie de surface de films de VN pour des applications électrochimiques. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est d'examiner en détail la composition chimique de surface et les interactions électrochimiques du VN en tant que matériau d'électrode, en regard de ses performances et de contribuer au développement d'une électrode pseudocapacitive VN plus efficace et durable.

1. Caractérisation par XPS du nitrure de vanadium dans la configuration optimale (OC).

Dans ce volet, nous examinons les résultats de la caractérisation par XPS pour l'échantillon VN déposé dans la configuration optimale (OC) ($95 \% \text{N}_2$ à $9,6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) avec une épaisseur de $32 \mu\text{m}$. Cette configuration, qui a été présentée dans la partie précédente D, présente la plus haute capacité surfacique ($1,4 \text{ F.cm}^{-2}$) rapportée à ce jour ⁵²⁷.

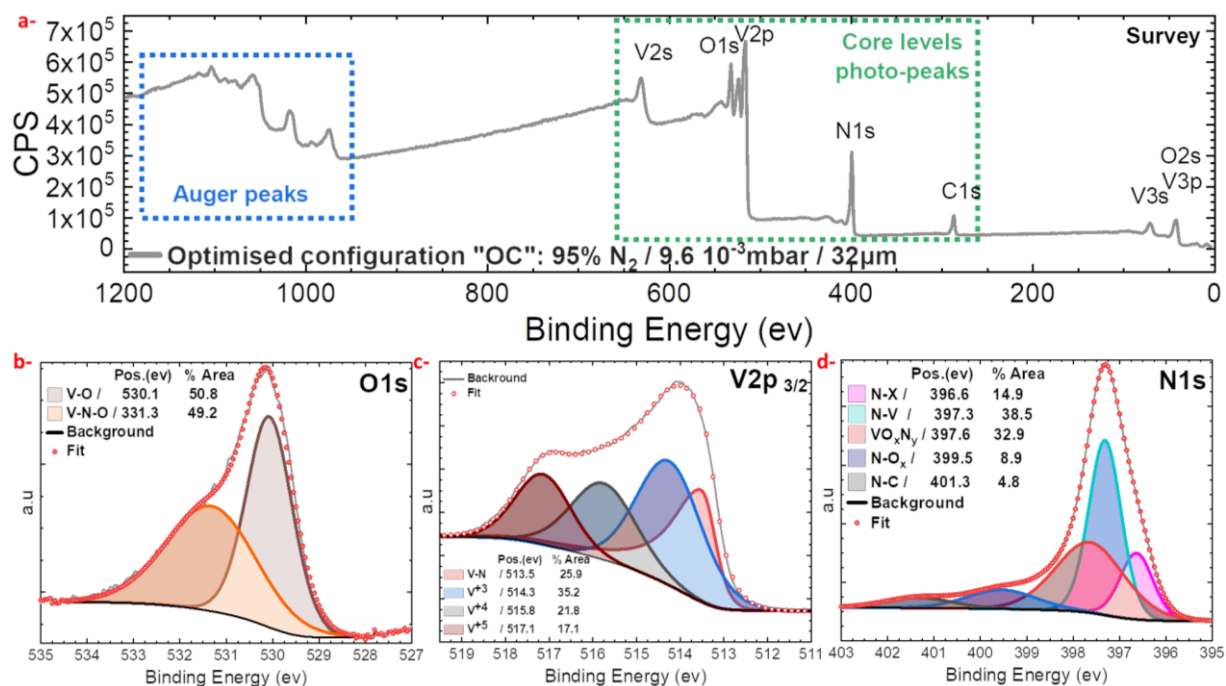


Figure III.27 : Spectre XPS pour l'échantillon VN(OC), incluant les graphiques suivants : a) spectre de survol, b) spectre haute résolution, sur la zone O1s, décomposé, c) spectre V2p_{3/2} décomposé, et d) spectre N1s décomposé. La décomposition de ces spectres met en évidence les liaisons chimiques et les états d'oxydation présents à la surface du film de VN.

Nous présentons la Figure III.27, qui contient quatre spectres : a) Survol, b) O1s, c) V2p_{3/2} et d) N1s. Le spectre XPS Survol (ou spectre de balayage) montre la présence de vanadium, d'azote, d'oxygène et de carbone à la surface des films de VN (analyse et traitement effectué par le logiciel CasaXPS⁵²⁸, pics identifiés en utilisant la base de données XPS NIST). Le carbone est attribué aux contaminants organiques présents en surface (quasi-systématiquement observés en XPS), tandis que l'oxygène provient de l'oxydation des films de VN lors du dépôt par pulvérisation et/ou du vieillissement (oxydation spontanée sous air). Ainsi, même avant le cyclage électrochimique, les colonnes de VN sont partiellement oxydées, comme cela a déjà été montré en EELS dans⁵²⁷. Cela se produit également pour la plupart des nitrures de métaux de transition^{308,321,464,495}.

L'analyse du spectre haute résolution O1s (Figure III.27b) révèle une couche d'oxyde à la surface du VN, avec deux composantes correspondant aux liaisons V-O et V-N-O (ou -OH)^{494,529,530}. Le spectre V2p_{3/2} (Figure III.27c) présente des pics caractéristiques aux énergies de liaison de 513,5, 514,3, 515,8 et 517,1 eV, correspondant respectivement aux liaisons V-N, V-O-N (ou V₂O₃), V-O (VO₂) et V-O (V₂O₅)^{494,531}. Ces résultats indiquent donc la coexistence des états de valence V³⁺, V⁴⁺ et V⁵⁺ dans une fine couche d'oxyde à la surface, similaire à^{531,532}. La formation de liaisons V-N est aussi confirmée par le spectre N1s, avec l'apparition d'un pic à 397,3 eV (Figure III.27d). La décomposition du spectre N1s montre la présence majoritaire de VN, VO_xN_y et NO_x^{311,533,534}.

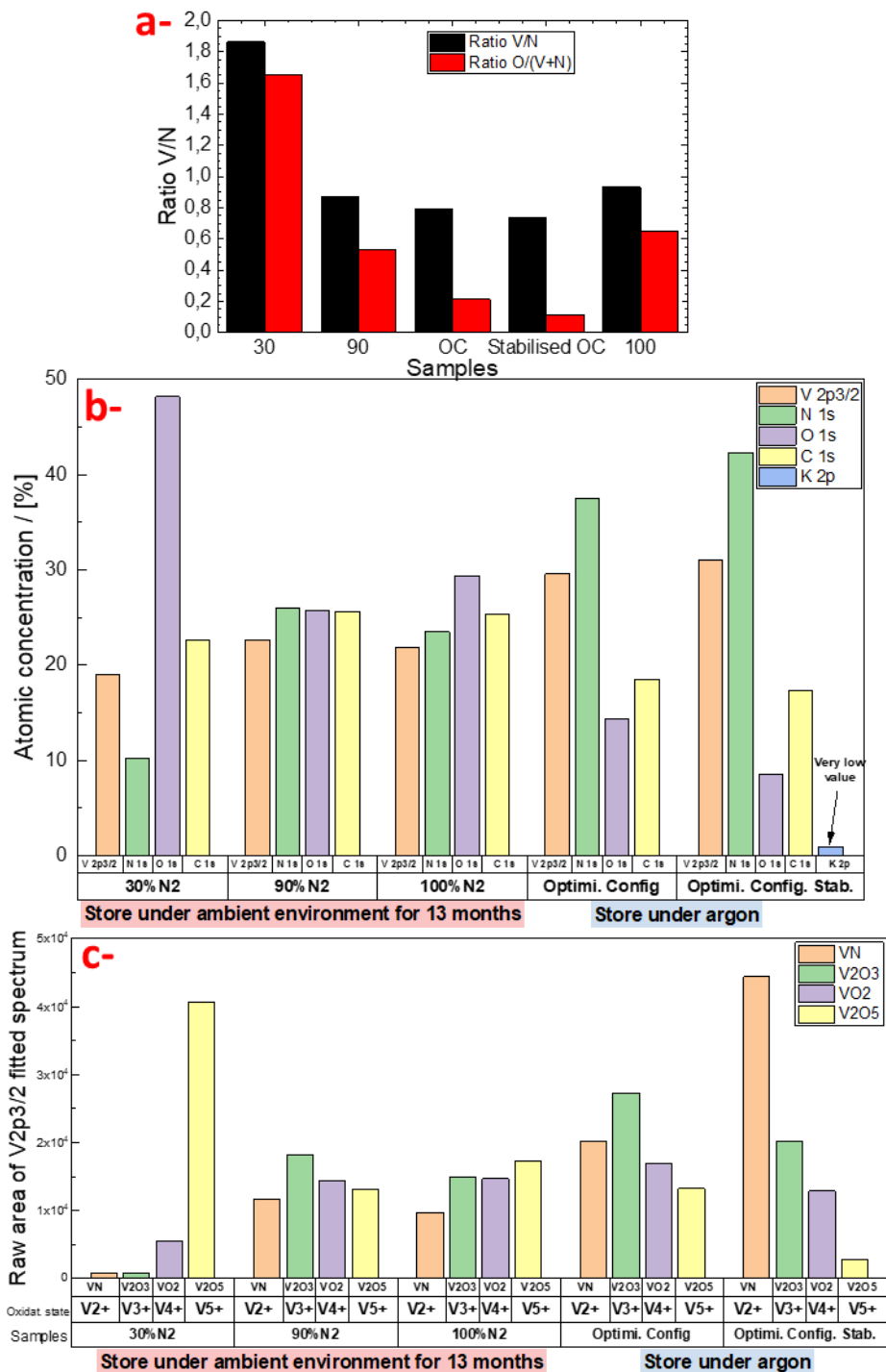


Figure III.28 : a) Histogramme représentant les rapports globaux V/N et O/(V+N) pour l'ensemble des films analysés. b) Histogramme illustrant la répartition des pourcentages atomiques pour les niveaux de cœur V 2p_{3/2}, N 1s, O 1s, C 1s et K 2p dans les films analysés. c) Histogramme présentant les aires brutes pour les niveaux de cœur V 2p_{3/2} dans les films analysés. Les films analysés par XPS comprennent : 30%N₂, 90%N₂, 100%N₂, VN(OC) et VN(OC) stabilisé.

Une évaluation précise des éléments constituant le film VN(OC) a été effectuée grâce au logiciel casaXPS. Cet examen a permis de quantifier les éléments présents sur le spectre de survol VN(OC). Le rapport atomique V/N a été déterminé de deux méthodes différentes. Initialement, une méthode de quantification totale a été employée, comme illustrée dans la Figure III.28a. Cette approche compare les spectres totaux de V2p et N1s (Figure III.27c et d respectivement), et le pourcentage atomique des éléments présents dans les différentes configurations est illustré Figure III.28b. La précision limitée de cette méthode est due à la prise en compte de toutes les composantes d'oxygène dans ces spectres,

entraînant un rapport global des spectres $\frac{V2p_{3/2}}{N1s}$ d'environ 0,8 (voir Figure III.28a). Dans une deuxième étape, une méthode de quantification plus précise a été utilisée. Elle est obtenue en faisant le rapport entre la composante V-N dans le spectre V2p_{3/2} (seulement cette composante) et la composante N-V dans le spectre N1s. Cette approche conduit à un rapport atomique en surface $\frac{V}{N} = \frac{(V-N)_{V2p}}{(N-V)_{N1s}} \approx 0,7$. Cette quantification, plus précise, du rapport V/N en surface est inférieure à celle attendue pour un VN stœchiométrique (1 : 1) de la phase cubique δ-VN idéale. A noter également qu'une augmentation du rapport V/N avec la profondeur est fort probable, comme rapporté dans ⁷. Ce constat est appuyé par les diffractogrammes obtenus par DRX, correspondant à la fiche PDF (JCPDS 00-035-0768), reflétant la stœchiométrie (1 : 1) de la phase cubique δ-VN (voir Figure III.7). En outre, ni la quantification de la stœchiométrie par XPS, ni les diffractogrammes DRX n'ont indiqué la formation d'une autre phase stable connue, telle que β-V ou β-V₂N. La quantification précise de l'oxyde en surface avec cette seconde méthode est plus complexe en raison de la présence de différents types d'oxydes sur la surface du film VN(OC). Par conséquent, la première méthode a été privilégiée, en comparant toujours les spectres totaux $\frac{O1s}{V2p_{3/2}+N1s}$, suffisante pour obtenir une tendance de l'ordre de grandeur de la quantité d'oxyde en surface. Pour le film VN(OC) stocké sous argon, la présence d'oxygène en surface est ainsi quantifiée à 21% de la composition totale en surface (voir Figure III.28a), ce qui est significatif pour un échantillon stocké sous argon. Cela confirme l'oxydation systématique, quasi impossible à éviter, de ce film, lors de son exposition à l'air (après dépôt et avant l'analyse XPS). Nous avons aussi la présence d'oxygène résiduel pendant le dépôt, dû au vide modéré dans la chambre lors de la pulvérisation (9,6 10⁻³ mbar). Cependant, la mesure de la quantité d'oxygène dans la chambre n'a pas été effectuée par spectrométrie de masse tout en sachant que le vide de base avant dépôt avoisinait 10⁻⁶ mbar.

2. Analyse des compositions de surface des films minces VN à différents pourcentages d'azote.

Dans cette partie, nous nous focalisons sur l'analyse et la comparaison des compositions de surface de trois films, qui ont été exposés à l'air pendant 13 mois, et qui présentent différents pourcentages d'azote (30%, 90% et 100% N₂) dans le flux partiel du plasma.

Il est à souligner que le type structural est influencé par l'augmentation du flux partiel d'azote dans la chambre lors du dépôt, passant de β-V à β-V₂N_x et δ-VN_x, comme indiqué partie C.2.a) de ce chapitre. Dans le cadre de notre étude, la phase cubique δ-VN_x est systématiquement observée quel que soit le taux d'azote dans le plasma. L'augmentation du taux de N₂ a entraîné comme attendu une augmentation de x, comme cela a été rapporté dans des travaux antérieurs ^{430,503}. Nous avons également observé une progression logique du pourcentage atomique de N₂ dans la composition du film mince, à l'aide d'une microsonde de Castaing, en spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde, ou 'Wavelength Dispersive Spectroscopy' (WDS) sur quatre films de 5, 20, 80 et 95%N₂. Cela a montré une évolution stœchiométrique allant de VN_{1,05} pour le film à 5%N₂ à VN_{1,28} pour le film à 95%N₂ (voir le Tableau VII-1 WDS en annexe). Néanmoins, il convient de souligner que la quantification par WDS pour être fiable, avec une marge d'erreur non-significative, doit être calibrée avec des échantillons de référence que nous ne possédions pas. Il est clair que la non-prise en compte de la part d'oxyde, qui représente environ 64% de la composition totale des éléments en surface pour un film à faible teneur en azote de 30%N₂ est un biais qui ne nous permet pas d'être quantitatif. La tendance nous semble cependant logique.

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a également été utilisée, mais sans grand succès également. Cette technique a tendance à surestimer la surface du pic d'azote, donnant un

rapport vanadium sur azote $V/N=0,55$ comme le montre la Figure VII.20 en annexe, alors que la spectroscopie de photoélectrons (XPS) indique un rapport de composante $\frac{(V-N)_{V2p}}{(N-V)_{N1s}}$ autour de 0,7 pour le même échantillon VN(OC) ⁵³⁵. Pour résumer, l'XPS est généralement considérée comme plus fiable pour la détermination des rapports élémentaires en surface, en raison de sa sensibilité accrue et de sa résolution supérieure. De son côté, l'EDX est connue pour présenter des limites pour certains éléments légers, notamment l'azote ^{536,537}. La technique WDS, bien que plus précise que l'EDX pour la quantification des éléments, peut également être limitée par l'absence de références fiables pour certains matériaux ¹⁴⁷. Ainsi, il est indispensable de combiner plusieurs méthodes d'analyse pour obtenir une compréhension plus précise et complète de la stœchiométrie et de la composition des matériaux étudiés.

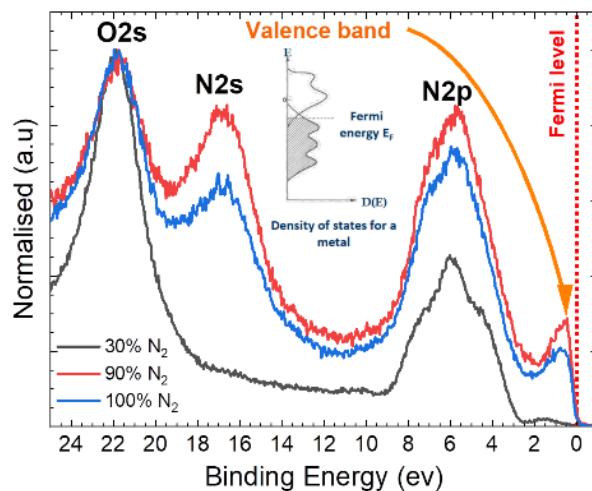


Figure III.29 : Spectre XPS de la bande de valence des échantillons 30, 90 et 100%N₂.

La Figure III.29 montre les spectres de la bande de valence pour les échantillons 30, 90 et 100%N₂. Si d'un côté, il y a peu de différence entre les spectres de la bande de valence entre 90 et 100%N₂, les spectres diffèrent fortement entre les échantillons avec un faible (30%N₂) et un fort taux d'azote (90 et 100%N₂). Une caractéristique importante des spectres de valence que nous obtenons est l'absence d'un pic à 2,5 eV en dessous du niveau de Fermi, pic qui est associé aux états induits par les lacunes d'azote ^{430,538,539}. Cette absence de pic à 2,5 eV dans le spectre indique qu'il n'y a pas de lacunes d'azote et que tous les sites sont remplis. Sur les spectres présentés (Figure III.29), le pic à 17 eV, qui est très faible dans l'échantillon 30%N₂, est attribué aux orbitales N2s (probablement une liaison VN), et le large pic à 6 eV est attribué aux états N2p hybridés avec les états V3d. Cependant, nous observons des états électroniques proche du niveau de Fermi ($BE = 0\text{ eV}$) dans la bande de valence. Des états électroniques proches du niveau de Fermi impliquent que l'on observe un matériau très conducteur, comme on peut le voir plus clairement pour les échantillons 90 et 100%N₂ : cet état de fait renforce le caractère bifonctionnel du matériau, étant à la fois une excellente électrode pseudocapacitive et un très bon collecteur de courant. En revanche, l'échantillon 30%N₂ montre un comportement plus résistif, avec une intensité plus faible au niveau de Fermi que le 90 et 100%N₂, ce qui est en accord avec les mesures de conductivité effectuées sur l'ensemble des échantillons, de 10 à 100%N₂, précédemment rapportées. La conséquence immédiate est donc la baisse des performances à haut régime de cyclage (typiquement $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Il a été démontré que le film VN à 90% N₂ présente une stabilité électrochimique supérieure sur des cyclages longs (> 10 000 cycles) par rapport au film VN à 30% N₂ (Figure III.14 dans le sous-onglet D.2), dont la stabilité électrochimique est médiocre, en raison de la dissolution continue du matériau actif, conduisant à la délamination du film VN de son substrat (Figure III.21 dans le sous-onglet D.5). Cette

dissolution est liée aux types d'oxydes présents en surface et à leurs ratios, comme nous le verrons plus tard dans la discussion.

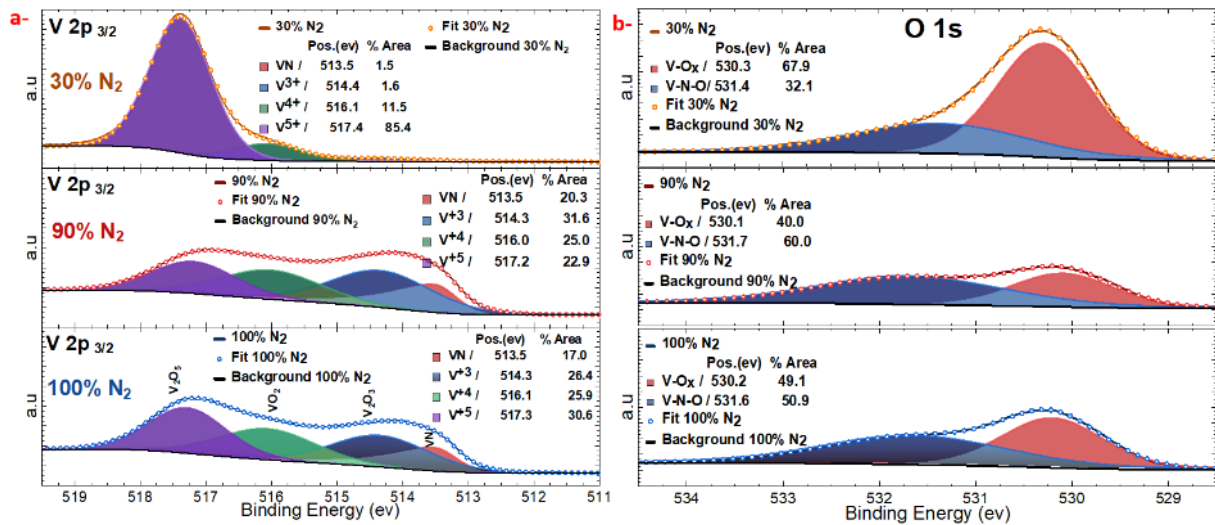


Figure III.30 : Comparaison des spectres XPS et leurs composantes décomposées pour les échantillons 30, 90 et 100%N₂. a) O1s, b) V2p_{3/2}

Le changement le plus notable dans les Figure III.28 et Figure III.30, est l'évolution de la stœchiométrie de surface (le ratio entre oxydes) entre les faibles taux d'azote et les forts taux. Dans la Figure III.28b, la présence du spectre d'oxyde O1s est beaucoup plus importante à 30%N₂ que pour les autres films 90 et 100%N₂ stockés sous air, ce qui est probablement lié aux conditions de dépôt et à la porosité élevée de cet échantillon. Cette présence d'oxyde en grande quantité est surtout due à la présence majoritaire de l'oxyde V₂O₅ avec l'état d'oxydation V⁵⁺ (observée également par spectroscopie RAMAN lors de la discussion sur le vieillissement de couche VN à faible %N₂). Nous pensons que cette présence "excessive" de V⁵⁺(V₂O₅) (comparée aux autres oxydes de surface) et/ou la quasi-absence de V³⁺ (V₂O₃) et VN (pour l'échantillon 30%N₂) pourrait expliquer, tout du moins en partie, à la fois la capacité spécifique élevée et la stabilité électrochimique dégradée (voir Figure III.14 de ce chapitre).

Dans une étude menée par B. Chen et ses collaborateurs⁴⁹⁶, ils ont examiné l'influence de la chimie de surface sur les films de VN pulvérisés. Leurs résultats ont démontré que l'augmentation de la proportion de V⁴⁺ dans les films entraîne une hausse de la capacité. Cependant, l'augmentation du V⁴⁺ ne suffit pas pour améliorer les propriétés pseudocapacitives des films VN. Ils ont ainsi souligné l'importance des éléments V²⁺ et V³⁺ sur la surface pour confirmer le comportement capacitif des films VN étudiés. De plus, ils ont constaté que la capacité spécifique des électrodes s'améliore avec l'augmentation de la teneur en oxygène, tandis que la stabilité en cyclage se détériore à mesure que la teneur en oxygène à la surface augmente. Par conséquent, il est conclu dans cet article⁴⁹⁶ que la capacité et la stabilité électrochimique du VN sont étroitement liées à sa composition, en particulier aux différents types ou espèces d'oxydes de vanadium présents à la surface, ainsi qu'au ratio relatif de ces oxydes.

La présence majoritaire de V⁵⁺ (V₂O₅) et l'absence des éléments VN et V³⁺ (V₂O₃) dans notre film 30%N₂ qui a vieilli sous air pendant 13 mois (Figure III.28c et Figure III.30a), avec une quantité d'oxyde beaucoup plus grande que de nitrure (VN), (Figure III.28a), explique donc en partie la rétention de capacité (stabilité) médiocre, la faible conductivité électrique intrinsèque du film et le vieillissement rapide qui impacte les performances électrochimiques de ce film 30% N₂ (en général les films présentant une faible teneur en azote). Par contre, pour les échantillons 90 et 100%N₂ stockés dans les mêmes conditions, les résultats montrent la présence de VN, V³⁺ (V₂O₃), V⁴⁺ (VO₂) et V⁵⁺ (V₂O₅) avec

une quantité plus ou moins similaire d'une espèce à l'autre (Figure III.28 & Figure III.30a). Comme déjà évoqué, les échantillons à fort taux d'azote sont caractérisés par une capacité spécifique modérée et une très bonne stabilité électrochimique (Figure III.21 dans le sous-onglet D.5) et présentent des performances électrochimiques qui sont peu affectées par le vieillissement. Cette observation est en fait en plein accord avec l'équilibre des mécanismes de surface décrits dans la littérature pour les électrodes de VN pulvérulent, en contact avec un électrolyte contenant du V_2O_5 dissout ³¹².

En effet, E. Haye et ses collaborateurs ³¹², expliquent que la dissolution du V_2O_5 dans l'électrolyte conduit à la formation d'ions vanadates VO_4^{3-} avec un état d'oxydation V^{5+} . Pendant le cyclage, un équilibre s'établit entre le V^{3+} de la surface de l'électrode et le V^{5+} de l'électrolyte, en dehors de l'équilibre thermodynamique. Les réactions redox se produisent de manière aléatoire à la surface de l'électrode, expliquant ainsi la distribution des potentiels observés dans les CV, typique des électrodes pseudocapacitives. Dans les conditions de travail, le VN (avec un état d'oxydation V^{+3}) a tendance à se dissoudre dans l'électrolyte KOH pour former des ions VO_4^{3-} (avec un état d'oxydation V^{+5}), car c'est l'espèce la plus stable d'après le diagramme de Pourbaix (Figure VII.14 en annexe). Cette dissolution se produit probablement en deux étapes successives : l'oxydation de surface du VN, puis la dissolution de l'oxyde. Cette hypothèse est soutenue par l'augmentation légère de la teneur en oxygène lors de la comparaison des profils de profondeur XPS de VN avant cyclage et après cyclage électrochimique dans 1 M KOH sans V_2O_5 . Chacune de ces étapes est caractérisée par une constante de vitesse et un équilibre. La présence d'ions vanadates dans l'électrolyte déplace l'équilibre de la dissolution de l'oxyde de surface selon le principe de Le Chatelier. Ainsi, l'étape précédente, à savoir l'oxydation de surface réversible, devient prédominante, et la dissolution de l'oxyde ne se produit plus, entraînant la formation d'un oxyde de surface épais et stable ³¹².

Le pentoxyde de vanadium V_2O_5 joue donc un rôle crucial dans le comportement pseudocapacitif et sur la stabilité de l'électrode VN en cyclage (bien sûr, dans la fenêtre de stabilité en potentiel adéquate). Cette stabilité du matériau dépend en partie de la stabilité pendant le cyclage de la couche d'oxyde à la surface ^{312,464,513}. Ceci confirme les performances électrochimiques en termes de stabilité de nos échantillons 90 et 100% N_2 , comparativement avec les films développés précédemment par Robert et al. ^{5,6} (voir Figure III.31). Nous reviendrons plus tard sur ce point.

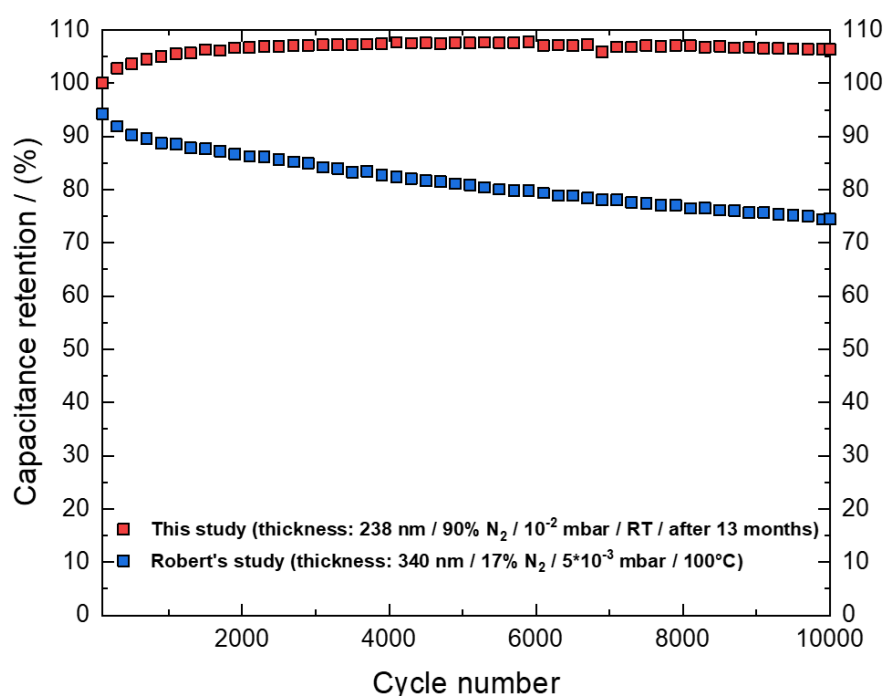


Figure III.31 : Comparaison de la rétention de capacité (stabilité) entre notre film VN à haut teneur d'azote 90%N₂ et la configuration de dépôt de Robert et al. ^{5,6}.

Il est intéressant de se poser la question d'un tel raisonnement sur l'échantillon 100%N₂. Dans ce cas, l'échantillon présente un équilibre dans les proportions des oxydes présents avec un léger avantage à la présence de V₂O₅ (Figure III.28c) et la part globale de l'oxyde présent dans le matériau hôte (Figure III.28b). Par contre, l'échantillon 90%N₂ montre une proportion plus importante d'oxyde V₂O₃. Et en se basant sur le raisonnement des paragraphes précédents et donc sur l'intérêt d'avoir des justes proportions de V⁵⁺(V₂O₅) et V³⁺(V₂O₃) ^{312,496} dans la formation et la stabilité de la couche d'oxyde et la capacité spécifique, respectivement, le 100%N₂ devrait être plus stable en cyclage long que le 90%N₂ et moins performant en capacité. C'est exactement ce que nous avons constaté (voir Figure III.21)

En résumé, les résultats obtenus pour les échantillons 30, 90, et 100%N₂ peuvent être interprétés en se basant sur la littérature mentionnée ci-dessus. L'échantillon 30%N₂ montre une rétention médiocre en raison de la quasi-absence de V³⁺ et VN en surface. Les échantillons 90 et 100%N₂ présentent une capacité spécifique modérée et une très bonne stabilité électrochimique en raison de la présence équilibrée de VN, V³⁺, V⁴⁺ et V⁵⁺.

3. Analyse de la relation entre chimie de surface et réactivité après stabilisation électrochimique.

La plupart des articles scientifiques examinant la chimie de surface des électrodes VN, notamment l'analyse XPS de la couche VN après cyclage électrochimique ^{312,321,496,513}, cherchent à comprendre la dégradation de la capacité des VN, liée à la dissolution ou à la diminution de la couche d'oxyde à la surface de ce matériau lors du cyclage ^{464,497,513}. La chimie de surface est influencée par plusieurs facteurs et paramètres qui affectent significativement la quantité et la nature des composants en surface de la couche VN, tels que l'ESW, la nature et la concentration de l'électrolyte, ainsi que le nombre de cycles effectués. Ainsi, il existe des variations importantes dans les résultats XPS rapportés, voire des contradictions entre les études. Nous pensons que cela pourrait être dû à une absence d'étude systématique sur la stabilisation de l'électrode lors de sa mise en contact avec l'électrolyte, avant de lancer le cyclage.

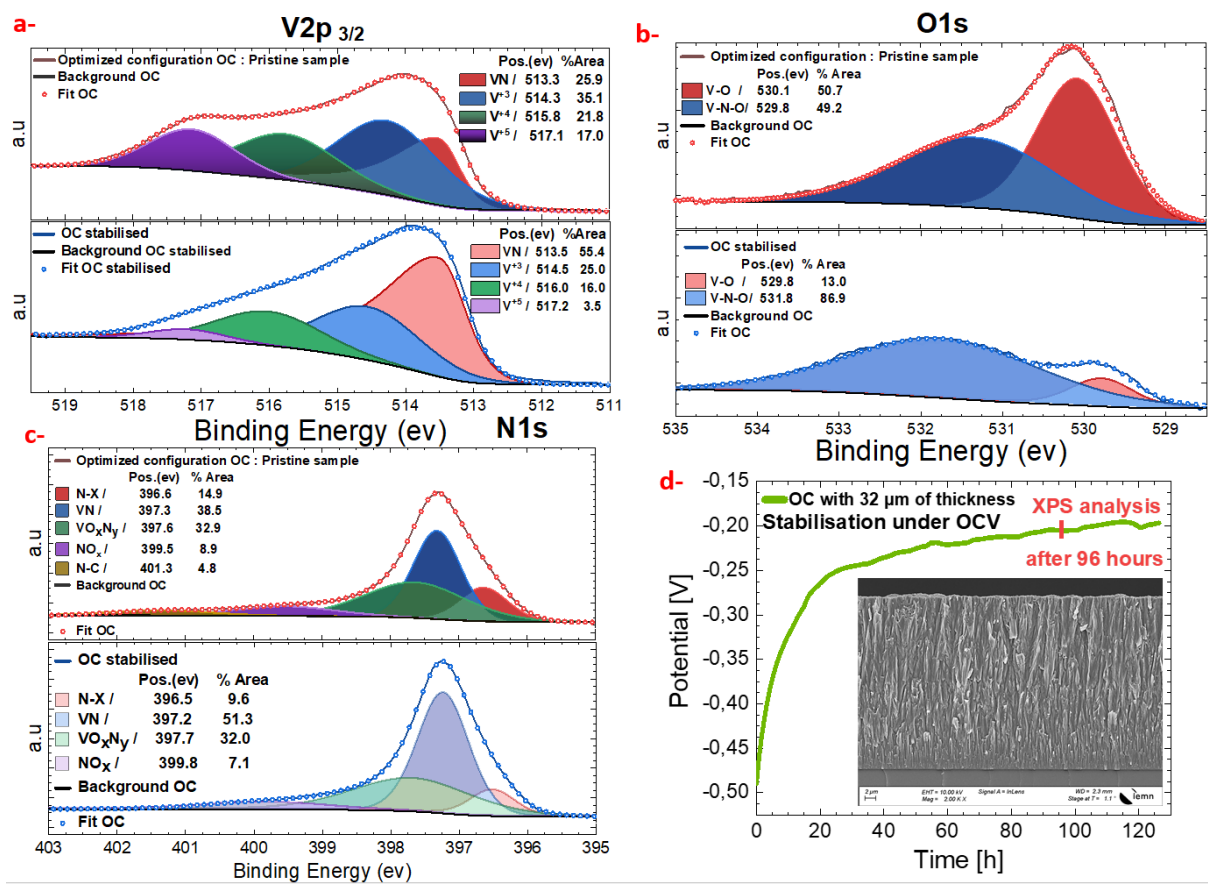


Figure III.32 : Comparaison des spectres XPS et de leur décomposition pour l'échantillon VN(OC) (95% N₂ à 9,6 × 10⁻³ mbar), optimisé en termes de configuration de dépôt, et pour le même échantillon stabilisé dans KOH 1M pendant 96 heures : (a) V2p_{3/2}, (b) O1s et (c) N1s. (d) Courbe montrant l'évolution du potentiel en fonction du temps à l'OCV pour l'échantillon OC, accompagnée d'une image MEB en coupe transversale illustrant l'épaisseur du film OC, qui est de 32 μm.

L'électrode VN(OC) (épaisseur = 32 μm) a été stabilisée électrochimiquement dans un électrolyte KOH 1M en maintenant un circuit de potentiel ouvert (Open Circuit Voltage, OCV) pendant 96 heures (Figure III.32d) avant l'analyse XPS. Cette stabilisation a permis de réduire spontanément le potentiel de l'électrode VN de -500 mV à environ -200 mV vs Hg/HgO sur une période relativement longue (5 jours) par rapport aux films plus minces, dont la stabilisation ne dure que quelques heures, voire quelques minutes (Figure VII.21 en annexe). En effet, l'épaisseur de l'électrode influence le temps de stabilisation et le potentiel avant stabilisation. Les couches épaisses présentent un potentiel avant stabilisation plus élevé que celui des couches minces, en raison probablement des différences de capacité d'absorption de l'électrolyte et des variations de la cinétique de formation de l'interface électrode/électrolyte en fonction de l'épaisseur de l'électrode⁹⁰. En d'autres termes une électrode plus épaisse peut entraîner un temps de diffusion plus long pour les ions de l'électrolyte (Image MEB montrant l'épaisseur de VN(OC) Figure III.32d)⁹⁰. Ce temps est d'autant plus long que l'électrode est dense. Cette stabilisation peut être illustrée par le mouillage (Mesure de l'angle de contact dans la Figure III.19) de l'électrolyte au sein de la matrice de l'électrode et indique que la cinétique pour la formation de l'intégralité de l'interface électrode/électrolyte est inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon. Il est donc essentiel de prendre en compte l'influence de l'épaisseur (ici 32 μm) de l'électrode sur le potentiel avant stabilisation (ici -500 mV) et sur le temps de stabilisation (ici 96 heures) lors de l'étude des performances électrochimiques de matériaux tels que le VN.

Pour mieux comprendre la réactivité des interfaces VN, VO_xN_y et VO_x (couche active) avec l'électrolyte KOH 1M_(aq), nous nous proposons d'examiner l'impact de l'immersion de la couche active pendant 96

heures, sans variation du potentiel, une approche qui, à notre connaissance, n'a pas été rapportée dans la littérature, l'idée étant de confirmer et élargir l'hypothèse de Morel et al. ³⁰⁴ que nous discuterons après. Les résultats XPS montrent que, pour l'échantillon VN(OC) stabilisé, on observe une légère diminution de l'intensité des pics V^{3+} , V^{4+} et une diminution plus marquée pour le V^{5+} (Figure III.28c et Figure III.32a), en comparaison avec l'échantillon VN(OC) non stabilisé. Cette diminution se reflète également dans le spectre O1s (Figure III.28b et Figure III.32b) pour la bande V-O, probablement V_2O_5 , et dans le rapport $\frac{O}{V+N}$ qui diminue par rapport à VN(OC) (non stabilisé) dans la Figure III.28a. En ce qui concerne le spectre XPS N1s, on observe également une légère diminution de la composante N-X (N-X incorporé dans la phase V_yO_x) (Figure III.32c), tandis que la quantité de VN augmente, comme le montrent les spectres $V2p_{3/2}$ (Figure III.32a) et N1s (Figure III.32c).

Les études de N. Ouldhamadouche et al. ⁵¹³, L. Zhang et al. ⁴⁹³ et E. Haye et al. ³¹² rapportent des résultats différents en XPS après le cyclage, avec des contradictions entre les études. Par exemple, N. Ouldhamadouche et al. ⁵¹³ et B. Chen et al. ⁴⁹⁶ constatent une diminution de l'intensité des pics de la couche d'oxyde à la surface supérieure de VN après le cyclage, tandis que L. Zhang et al. ⁴⁹⁶ et E. Haye et al. ³¹² observent une augmentation de l'intensité des pics des oxydes V^{4+} et V^{5+} . Il est à noter que nos propres observations concernant les échantillons stabilisés non cyclés, sont similaires à celles de N. Ouldhamadouche et al. ⁵¹³, à l'exception de la diminution légère du pic N-Ox.

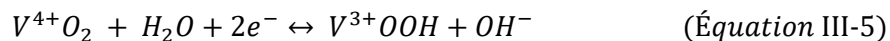
Notre étude suggère que la stabilité électrochimique remarquable observée pour VN(OC) est en adéquation avec l'hypothèse du mécanisme de surface, proposée par E. Haye et al. ³¹², où la première étape de dissolution de V_2O_5 conduit à la formation de vanadates VO_4^{3-} ions et établit un équilibre entre V^{3+} et V^{5+} . La diminution observée de V^{5+} lors de la stabilisation à l'OCV est en accord avec cette hypothèse (Figure III.28c bâtonnet jaune et Figure III.32a courbe mauve).

Alban Morel et al. ³⁰⁴ ont émis l'hypothèse que la perte de capacité significative (13% de perte) observée au cours des 500 premiers cycles pourrait être due à un processus se produisant lorsque l'électrode est en présence de l'électrolyte KOH 1M, qu'elle soit soumise à un cyclage ou pas. Ce qui les a conduits à préconiser une étape de pré-cyclage de 24 heures (stabilisation à OCV). Cette hypothèse suggère donc la présence d'un oxyde de surface « instable », qui contribue au processus de stockage de charge, et dont la dissolution dans l'électrolyte KOH 1M conduirait à une perte de capacité. Notre propre étude confirme et valide cette hypothèse. Comme expliqué précédemment, la phase de stabilisation préliminaire permet de maintenir l'équilibre entre V_2O_5 et les ions vanadate VO_4^{3-} , évitant ainsi la dissolution prématurée des oxydes de vanadium en surface. Par conséquent, cette phase de stabilisation dont la durée peut varier selon l'épaisseur du film est cruciale pour préserver la capacité de l'électrode durant les premiers cycles. Elle permet ainsi de maintenir une rétention de capacité plus élevée par rapport à une électrode non stabilisée. Ainsi, notre étude souligne l'importance de cette phase de stabilisation pour assurer la durabilité et les performances des électrodes à base de VN dans les MSCs.

En résumé, les contradictions apparentes, observées entre les différentes études, peuvent être attribuées à plusieurs paramètres, liés aux variations des conditions expérimentales, telles que l'ESW et le nombre de cycles. Notre étude, via une compréhension de la chimie de surface et la réactivité des interfaces VN, VO_xN_y (couche active) et l'électrolyte KOH 1M_(aq), met également en évidence l'importance de l'étape de stabilisation avant le cyclage. Ainsi, la détérioration de la capacité pourrait être liée à un déséquilibre entre les oxydes V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} , (comme constaté pour l'échantillon 30%N₂ et d'une manière générale pour tous les échantillons à faible %N₂) qui affecterait la stabilité du matériau hôte VN.

Si maintenant, à la lueur de cette hypothèse, on reprend les spectres XPS de surface obtenus par notre collègue Kevin Robert ⁷ en 2020, il apparaît que la composante V^{5+} (V_2O_5) est absente. Hors, cette absence de V^{5+} et donc par conséquent, un fort déséquilibre entre V^{5+} et V^{3+} , va nuire à la protection de la couche d'oxyde, et donc entraîner une moindre stabilité électrochimique, voir la Figure III.31.

Sur la base des résultats obtenus par Robert ⁷ sur les films de nitrure de vanadium à l'aide de techniques de caractérisation avancées (ToF SIMS/XPS, operando XAS, analyses TEM/EELS), il a été proposé que le mécanisme de stockage de charge des films de VN pulvérisés dans un électrolyte alcalin KOH suit la réaction (III-5) déjà explicité partie A.2 de ce chapitre, et montre un passage de l'état d'oxydation de vanadium de +3 à +4 :



Ce mécanisme diffère de celui proposé par A. Djire et al. ⁴⁶⁶, concernant de la poudre préparée à partir d'oxyde V_2O_5 par réaction en température avec NH_3 . La principale différence réside dans le changement du degré d'oxydation du vanadium de +2,2 à +3,2, comme expliqué, et donc un mécanisme de charge de type équation III-4. Ainsi, en dépit des différences observées dans la composition de surface entre le nitrure de vanadium (VN) déposé selon le protocole de Robert et notre VN(OC), les signatures électrochimiques et les profils de voltammétrie cyclique (CV) apparaissent similaires, ce qui suggère fortement que le mécanisme de stockage de charge n'a pas été modifié. De plus, comme déjà mentionné en référence au diagramme de Pourbaix (voir Figure VII.14 en annexe), une transition de l'état d'oxydation du vanadium de V^{+3} à V^{+4} ⁷ est attendue dans cette plage de potentiel [-1 ; -0,4V]. Notons que le degré d'oxydation +2 (i.e. la phase VO, instable à l'air) n'est pas présent dans la décomposition du spectre $V2p_{3/2}$, contrairement aux observations de Djire et al. ⁴⁶⁶ En considérant tous ces éléments, nous proposons que le mécanisme de charge dans nos échantillons implique l'équation III-8.

Nous allons poursuivre notre étude en examinant précisément l'impact de l'élargissement de la fenêtre de stabilité en potentiel ESW, qui est à l'origine d'une évolution significative de la densité d'énergie et de puissance.

4. Optimisation de la fenêtre de stabilité en potentiel (ESW)

La fenêtre de stabilité en potentiel (ESW) d'un matériau est cruciale en électrochimie, notamment pour les matériaux d'électrode utilisés dans les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries et les SCs. Dans ce qui précède, nous avons discuté de la composition chimique de surface et de son impact sur la stabilité électrochimique. Ici, nous nous intéressons à l'ESW du matériau VN(OC) en employant des techniques électrochimiques et en étudiant les possibles facteurs influençant la stabilité en potentiel, tels que la composition chimique, la structure cristalline, la température et l'électrolyte ⁵⁴⁰ (Pour plus de détails, veuillez-vous référer au chapitre 1). En optimisant l'ESW, nous pouvons améliorer la stabilité et les performances des matériaux d'électrode dans les dispositifs de stockage d'énergie en général. Ainsi, pour nos matériaux, un gain de 0,1V en potentiel, implique 36% d'augmentation de la densité d'énergie ($E = \frac{1}{2} \times C \times V^2$) et de la puissance ($P = \frac{E}{\Delta t}$). Pour optimiser l'ESW de VN(OC) avec précision, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique (CV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (PEIS) ^{205,541}, ainsi que des tests de cyclage à long terme pour évaluer la performance et la stabilité en potentiel de VN(OC) sur un grand nombre de cycles ⁵⁴². En combinant ces techniques avec d'autres méthodes d'analyse, telles que l'observation et l'analyse de l'état de l'électrolyte et du film avant et après expérience, nous avons pu étudier et optimiser l'ESW de VN(OC).

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude CV et PEIS pour élargir l'ESW en augmentant progressivement le potentiel de 0,25 V (50 cycles par fenêtres Figure VII.22a en annexe), en observant l'évolution de l'impédance EIS (Figure VII.22b en annexe). Ce test a été effectué à une faible vitesse de balayage ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) car c'est à cette vitesse que les réactions parasites et autres réactions sont susceptibles d'apparaître. Nous avons également effectué des tests de cyclage à long terme, à une vitesse de balayage relativement basse ($25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) pour déterminer les limites de l'ESW (Figure III.33a et c).

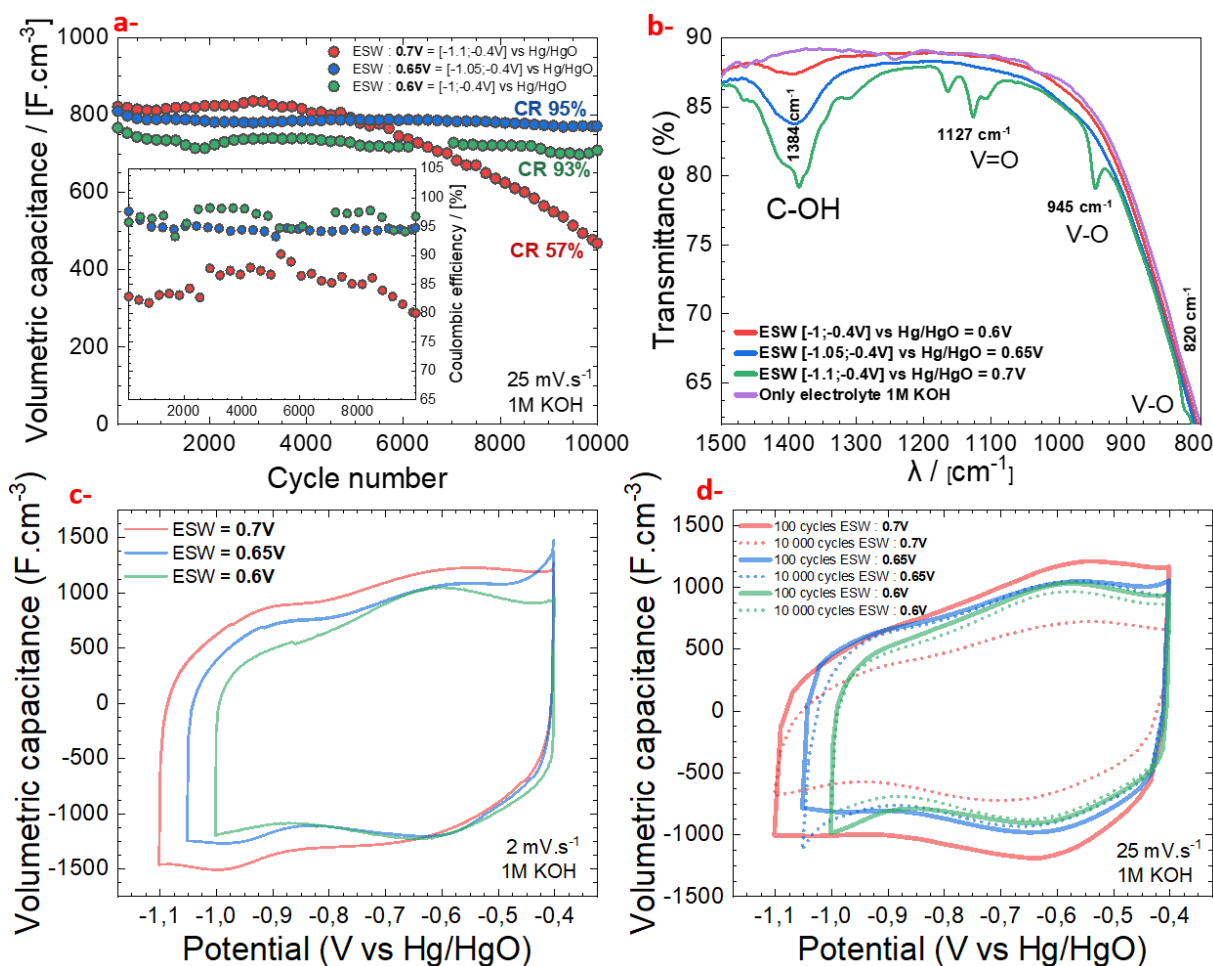


Figure III.33: Comparaison des résultats obtenus pour les trois fenêtres de stabilité différentes : 0,7 V, 0,65 V et 0,6 V. a) Graphique montrant l'évolution de la capacité volumique et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon VN(OC). b) Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de l'électrolyte 1 M KOH non cyclé et cyclé à 10 000 cycles. c) Voltammétrie cycliques (CV) à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. d) Évolution des CV entre 100 et 10 000 cycles.

Dans la Figure III.33a, nous comparons trois ESW avec un écart de 0,05 V dans le sens des potentiels les plus faibles. Après de nombreux tests de répétabilité, à différentes valeurs de la fenêtre en potentiel (Figure VII.22c-f en annexe), et d'analyse de l'électrolyte par spectroscopie infrarouge (FTIR), il est apparu que la stabilité de VN(OC) dans l'ESW [-1,1 ; -0,4 V] vs Hg/HgO n'était pas reproductible (Figure VII.22c en annexe). Plusieurs facteurs ont été envisagés pour expliquer ce manque de répétabilité : i) un électrolyte vieillissant (solution : synthétiser un nouvel électrolyte frais, utiliser un électrolyte commercial), ii) la présence d'oxygène dissout dans l'électrolyte (correction : en faisant buller de l'azote dans l'électrolyte pendant la mesure)³⁰⁴, iii) un problème de serrage des vis assurant l'étanchéité (solution : vérification du couple de serrage avec une clé dynamométrique, ou utilisation d'une cellule avec un système de fermeture magnétique, très reproductible). Ainsi, l'analyse FTIR a révélé que la dissolution du pentoxyde de vanadium V_2O_5 dans l'électrolyte après 10 000 cycles ne se

produit que dans la fenêtre élargie à 0,7 V (Figure III.33b). La signature de la transmittance (inverse de l'absorbance) montre un mode d'élongation -OH à 3300 cm^{-1} et un autre mode de flexion -OH à 1635 cm^{-1} ^{543,544} (voir Figure VII.23 en annexe). De plus, dans la zone spectrale $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, sur tous ces spectres, nous constatons la présence du pic à 1384 cm^{-1} correspondant au mode de vibration d'étirement du C-OH ⁵⁴⁵. En revanche, sur le prélèvement de l'électrolyte correspondant au film cyclé dans la fenêtre la plus large, plusieurs « nouveaux » pics sont présents, principalement à 1127 , 945 et 820 cm^{-1} attribuables respectivement aux modes de vibration des liaisons V=O, V-O et V-O ^{512,533}. Ceci indique donc sans ambiguïté la présence d'ions vanadates dans la solution résiduelle (en grande concentration probablement) résultant de la dissolution du V_2O_5 , et peut expliquer le manque de répétabilité des résultats de cyclage à long terme ainsi que la moins bonne stabilité obtenue. En effet, comme expliqué par E. Haye et al. ³¹² cette présence de vanadates pourrait être due à un processus continu de dissolution de l'oxyde de surface V_2O_5 , suivi de l'oxydation du matériau hôte VN en V_2O_5 . Cette oxydation se poursuit jusqu'à l'oxydation et la dissolution/délamination totale de la couche VN(OC). Le déséquilibre créé par la réaction d'oxydation provoque probablement une capacité non restituée, qui se traduit par une baisse de l'efficacité Coulombique (EC) entre 80 et 90% (Figure III.33a) pour l'ESW de 0,7 V. En revanche, pour les ESW inférieurs, l'EC est d'environ 96%. Cette oxydation du VN en V_2O_5 étant irréversible, les performances se dégradent au fur et à mesure du cyclage ^{464,494,546,547}. Cette analyse relativement simple par Infra-Rouge montre qu'au-delà de s'intéresser seulement aux électrodes avant et après cyclage, il est également utile de focaliser une partie de celles-ci sur l'analyse de la composition de l'électrolyte, qui peut également fournir des informations précieuses. A ce titre, développer un banc de mesure FTIR pour faire de l'analyse operando pendant un nombre suffisant de cycle semble une perspective intéressante pour étudier les mécanismes de vieillissement des électrodes en couches minces élaborées à Lille.

En résumé de cette partie, en étudiant les facteurs influençant la stabilité en potentiel du matériau VN(OC) et en optimisant l'ESW, nous avons pu démontrer que l'analyse post-mortem de l'électrolyte est cruciale pour détecter la dissolution du V_2O_5 et donc expliquer la baisse de l'efficacité Coulombique. Finalement, l'élargissement de la fenêtre de potentiel est de « seulement » 0,05 V (c'est-à-dire entre $[-1,05 ; -0,4\text{V}]$ au lieu de $[-1,10 ; -0,4\text{V}]$ vs Hg/HgO = (Figure III.33a et d)), ce qui représente un gain relatif de 8% en ESW et 16% en densité d'énergie et de puissance. Ces résultats soulignent l'importance d'explorer tous les aspects du système, y compris l'électrolyte, pour une compréhension approfondie et une optimisation des performances des électrodes.

5. Conclusion

L'analyse des compositions de surface des échantillons de VN avec différents pourcentages d'azote montre que la capacité et la stabilité électrochimique dépendent de la composition (%N₂) et de la proportion des oxydes de vanadium en surface (le ratio de chaque oxyde). L'analyse comparative de la chimie de surface et de la réactivité des interfaces VN après stabilisation électrochimique dans KOH 1M, soulignent l'influence de l'épaisseur de l'électrode et l'importance de l'équilibre entre les oxydes V^{3+} et V^{5+} . La configuration optimale du nitrure de vanadium (VNOC) analysée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), révèle donc une fine couche de matériau à la surface, présentant des états de valence V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} (oxydes, nitrures ou oxynitrures, la différenciation entre ces trois types n'étant pas possible). Ainsi, cette fine couche de matériau oxydé, amorphe, représente en fait le matériau réellement actif électrochimiquement qui est donc « en surface » d'un squelette de VN, bon conducteur électronique. C'est cette combinaison « matériau avec un équilibre V³, V⁴, V⁵ + squelette de VN) qui est en fait le « secret » de l'excellente stabilité de VN(OC), tout en gardant une capacité surfacique très correcte. Ceci confirme ainsi le potentiel de couches minces de VN déposées par pulvérisation magnétron, comme matériau d'électrode, à la négative, pour les applications de micro-stockage électrochimique de l'énergie, i.e des micro-supercondensateurs.

IV. Étude préliminaire de nitrure de molybdène MoN_y

A. MoN_y : une électrode potentielle pour les MSCs

Le développement de micro-supercondensateurs asymétriques (AMSC) incorporant deux électrodes pseudocapacitives ayant des fenêtres de potentiel complémentaires et des capacités élevées, présente une potentialité considérable pour améliorer la densité énergétique par l'augmentation simultanée de la tension de cellule, comme souligné précédemment au chapitre C. Il existe de nombreuses recherches publiées qui décrivent la création de tels dispositifs utilisant des matériaux pseudocapacitifs ^{392,548}.

Comme exposé dans le chapitre précédent, le nitrure de vanadium a été étudié en détail et ses conditions de synthèse optimisées pour maximiser la tenue en cyclage et limiter son vieillissement dans le cadre de ma thèse. Ce matériau a déjà prouvé sa valeur en tant qu'électrode négative dans des micro-dispositifs symétriques ou asymétriques ^{5,7,549}. Cela est dû principalement à sa capacité spécifique importante, sa haute conductivité électrique, la bonne stabilité électrochimique et ses larges fenêtres de fonctionnement. De ce fait, plusieurs associations d'électrodes positives avec VN comme électrode négative ont déjà été examinées, résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-1 : Comparaison des performances des différents couples d'électrodes pour AMSCs.

Paire d'électrodes	Technique de dépôt pour l'électrode positive (électrode négative)	Électrolytes / Plage de stabilité de potentiel ESW / Configuration de l'électrode	Performance électrochimique globale du dispositif	Références
VN // hRuO ₂	Oxyde de ruthénium hydraté (hRuO ₂) obtenu par dépôt électrochimique (et méthode de pulvérisation pour le film mince de VN)	Solution aqueuse de H ₂ SO ₄ à 0,5 M / 1,15 V / Configuration à électrode unique	- 20 μWh.cm ⁻² à une densité de puissance de 3 mW.cm ⁻² - Rc ≈ 90% sur 25 000 cycles	325
VN // Mo ₂ N	Nitrure de molybdène pulvérisé (γ-Mo ₂ N) (et VN)	Solution aqueuse de 1 M Na ₂ SO ₄ / 1,4 V / Configuration à électrode unique	- 85,5 F.g ⁻¹ , 23,3 Wh.kg ⁻¹ , 2800 Wk.g ⁻¹ de densité de puissance à 0,5 mA.cm ⁻² - Rc ≈ 95,35% sur 5 000 cycles	550
VN // TiNbN	Nitrure de titane et niobium pulvérisé (TiNbN) (et VN)	H ₂ SO ₄ 0.5 M aqueous / 1,6 V / Configuration à électrode unique	- 74,9 mWh.cm ⁻³ à une densité de puissance de 8,8 W.cm ⁻³ - Rc ≈ 98% sur 20 000 cycles	551
VN // Co(OH) ₂	Nanofleurs de Co(OH) ₂ synthétisées par des méthodes en vrac et déposées par technique d'impression à jet d'encre (de même pour les nanofeuilles de nitrure de vanadium)	Électrolyte en gel KOH/PVA / 1,5V / Motif interdigité	- 21 mF.cm ⁻² (or 39,7 F cm ⁻³) à 0,2 mA.cm ⁻² - 12,4 mWh.cm ⁻³ et 1750 mW.cm ⁻³ - Rc ≈ 84% sur 10 000 cycles	552

Dans l'objectif de mettre au point un MSC asymétrique, nous avons fixé notre choix d'électrode complémentaire à VN sur le nitrure de molybdène (MoN_y). Selon la littérature, ce composé présente une activité électrochimique élevée, une bonne stabilité chimique et une conductivité électrique suffisante, et résisterait efficacement à la décomposition électrochimique dans différents types d'électrolytes ^{302,553-557}. Comme pour le VN, Les mécanismes de stockage de l'énergie impliquent à la fois de la capacité de double couche électrique EDL et de la pseudocapacité Faradique ⁵⁵⁸. Le MoN_y électroactif, tel que le γ-Mo₂N, possède une structure cristalline en couches qui permet une capacité de stockage de charge efficace ⁵⁵⁹⁻⁵⁶². Par ailleurs, le MoN_y en couches a été étudié en tant que matériau d'anode pour les batteries au lithium-ion, en montrant une intercalation/déintercalation réversible du lithium dans une solution organique ^{559,563}. Il convient également de noter que de

nombreux travaux scientifiques documentent l'utilisation d'une électrode MoN_y composites, associés à un réseau de nanotube de nitrure de titane ou polymère conducteur qui sert de substrat conducteur pour la couche active de MoN_y ^{553,554,564}. Cependant, ce qui nous intéresse dans notre étude est l'utilisation de l'électrode MoN_y pseudocapacitive pour application MSC avec une solution aqueuse d'électrolyte.

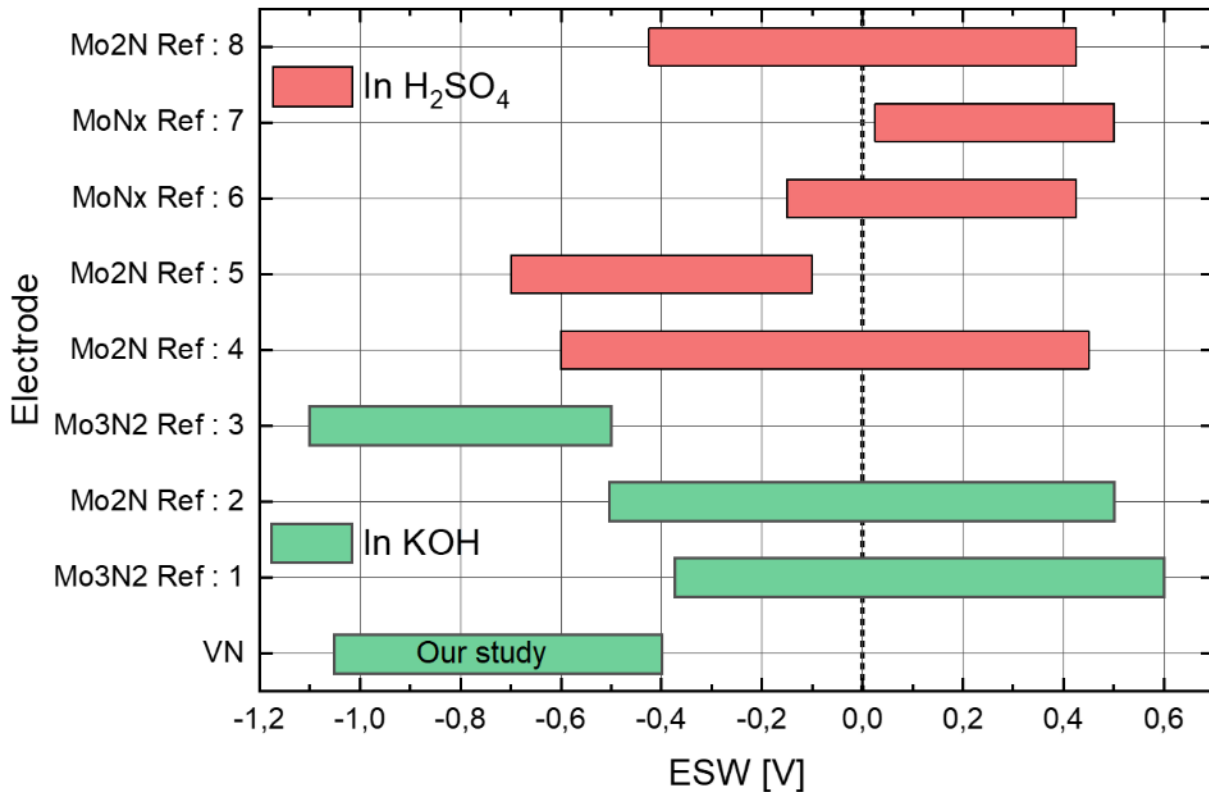


Figure IV.1 : Histogrammes horizontaux illustrant l'étendue de la fenêtre de stabilité en potentiel (ESW) pour différentes électrodes de MoN_y , telles que rapportées dans la littérature, dans des milieux d'électrolyte aqueux tels que KOH et H_2SO_4 . Les numéros 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 correspondent aux références bibliographiques respectives^{301,554,561,562,565-568}.

Il apparaît donc que MoN_y présente de nombreux atouts potentiels pour les applications que nous projetons. Cependant, comme illustré dans la Figure IV.1, selon les études, il n'y a pas de consensus sur la fenêtre de stabilité en potentiel, notamment en milieu KOH , et renforce d'autant plus notre intérêt pour ce matériau. En effet, l'absence de consensus clair sur la ESW du MoN_y nous incite à entreprendre une étude préliminaire, avec l'espoir que les fenêtres de stabilité en potentiel de VN et de MoN_y soient complémentaires et présentent des performances significatives en milieu KOH , en vue d'augmenter la densité d'énergie et de puissance d'un microdispositif asymétrique.

B. Optimisation des paramètres de dépôt et préparation des substrats

1. Optimisation des paramètres de dépôt pour des films de MoN_y

Dans le prolongement de notre travail précédent sur les films de VN (voir Le chapitre III), nous avons appliqué une méthodologie similaire pour optimiser les paramètres de dépôt pour les films de MoN_y , en utilisant la pulvérisation par magnétron à courant continu. La compatibilité de cette technique avec une cible de molybdène métallique de même conception que celle utilisée pour nos nitrures de vanadium, combinée à la faible abondance de travaux scientifiques sur les films pulvérisés de MoN_y pour des applications électrochimiques (voir la Figure 0.2b dans l'introduction générale), nous a conduit à utiliser les paramètres de dépôt du VN comme point de départ. Afin de limiter le phénomène de "resputtering", nous avons maintenu la puissance à 150 Watts pour une cible de 4

pouces, identique à notre étude avec les films de VN. Notre objectif était de maintenir un régime de dépôt diffusif pour obtenir des films poreux, bénéfiques pour notre application électrochimique.

Comme pour le VN, nous avons structuré cette étude préliminaire en optimisant successivement trois paramètres expérimentaux importants : le flux d'azote, la pression de dépôt et le temps de dépôt. Les paramètres généraux tels que la distance cible-substrat, la température de dépôt, la polarisation du substrat et la puissance appliquée à la cible ont été conservés identiques à ceux utilisés pour le VN.

- Première étape : Flux d'azote

Lors de cette première étape, nous avons modifié le pourcentage de flux d'azote dans le mélange gazeux, de 10 à 100%. Contrairement au VN, nous avons observé les résultats électrochimiques les plus prometteurs avec une plage de flux d'azote comprise entre 30 et 60% (Ces observations seront approfondies et détaillées ultérieurement dans ce chapitre).

- Deuxième étape : Pression de dépôt

Dans la deuxième étape, la pression de dépôt a été variée pour le film déposé avec 40% de N_2 dans le flux total de gaz car il a montré les meilleures performances. Nous avons utilisé quatre valeurs de pression : 10^{-2} , $1,3 \cdot 10^{-2}$, $1,6 \cdot 10^{-2}$ et $1,9 \cdot 10^{-2}$ mbar, ce qui a donné lieu à quatre configurations de dépôt. Suite à ces expériences, nous avons identifié une pression optimale de 10^{-2} mbar comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre.

- Troisième étape : Temps de dépôt

Contrairement aux films de VN, nous avons rencontré des problèmes liés au stress interne du film lors du dépôt de films de MoN_y , limitant ainsi notre temps de dépôt maximal à 10 heures. Nous reviendrons sur cette problématique de stress interne ultérieurement pour l'expliquer en détail.

2. Préparation et protection des substrats

La préparation des substrats pour les films de MoN_y a été réalisée de la même manière que pour les films de VN (voir la partie III.B.2). Les substrats en silicium ont été préparés de la même manière, et une couche de protection de nitrure de silicium (Si_3N_4) a également été utilisée pour les caractérisations électrochimiques, comme illustré précédemment dans la Figure III.4.

C. Caractérisation morphologique, structurale et physico-chimique, en fonction du flux partiel d'azote, de la pression de travail et de l'épaisseur.

1. Caractérisation morphologique

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) réalisées sur les films de MoN_y à différents taux d'azote ($\%N_2$) sont illustrées à la Figure IV.2 (en vue de dessus) et Figure IV.3 (en section transversale). L'examen des images en vue de dessus révèle une évolution morphologique distincte par rapport aux films de VN discutés dans l'onglet 1. En effet, on observe une transition morphologique partant d'une structure de type "chou-fleur" (à faible teneur en $\%N_2$) vers une structure pyramidale multifacettes (de 30 à 60% de N_2), pour finalement revenir à une structure de type chou-fleur (à forte teneur en $\%N_2$).

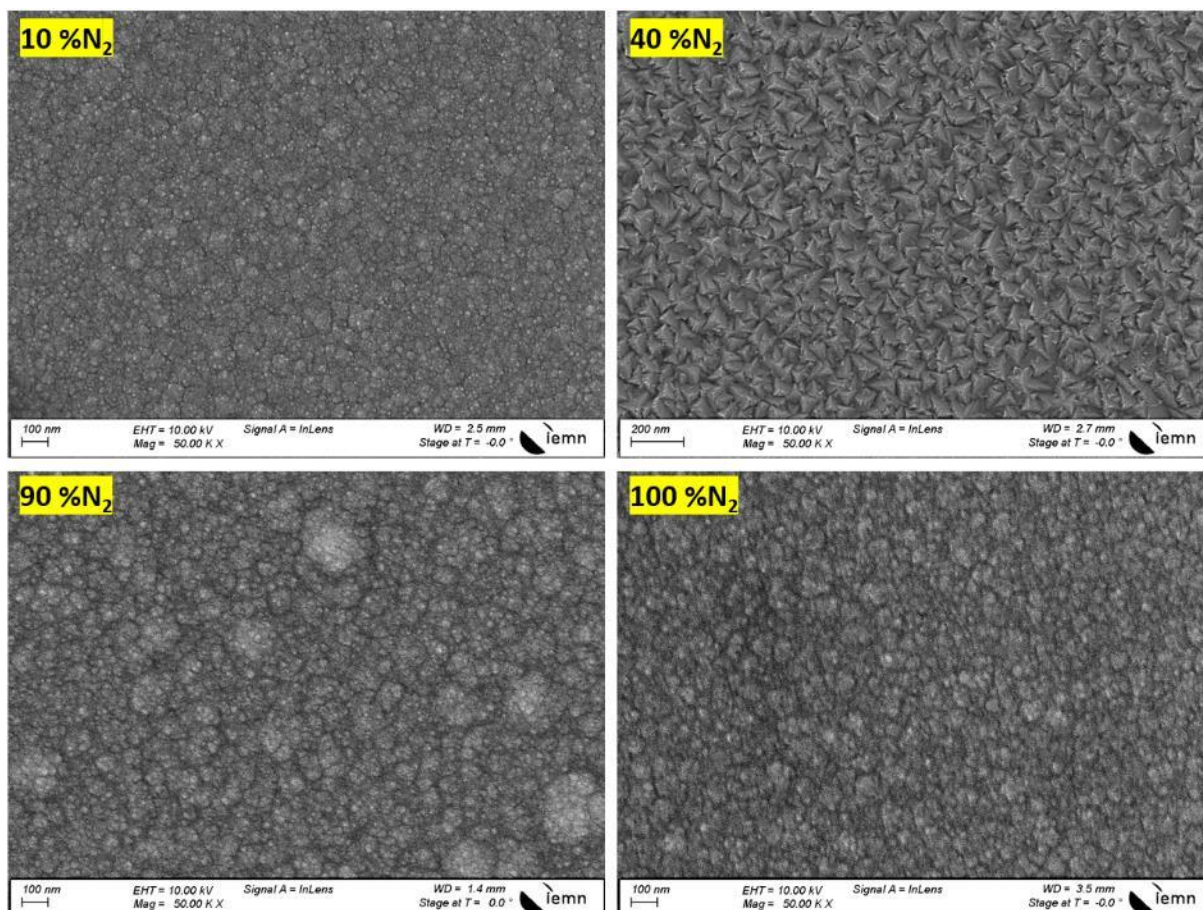


Figure IV.2 : Représentation de la morphologie de surface de quatre films MoN_y, 10, 40, 90 et 100N₂.

En ce qui concerne les vues en coupe présentées à la Figure VI.3, elles laissent apparaître une croissance colonnaire de ce dépôt, typique du procédé de dépôt PVD³⁰⁸. Cette morphologie présente un large espacement entre les colonnes et des vides à la fois entre et à l'intérieur des colonnes pour des pourcentages de N₂ de 30 à 60% (porosité intra et intercolumnaire). En revanche, une augmentation de la teneur en N₂ au-delà de 60% entraîne un processus de densification des films de MoN_y, résultant probablement de la nitruration de la cible de molybdène métallique.

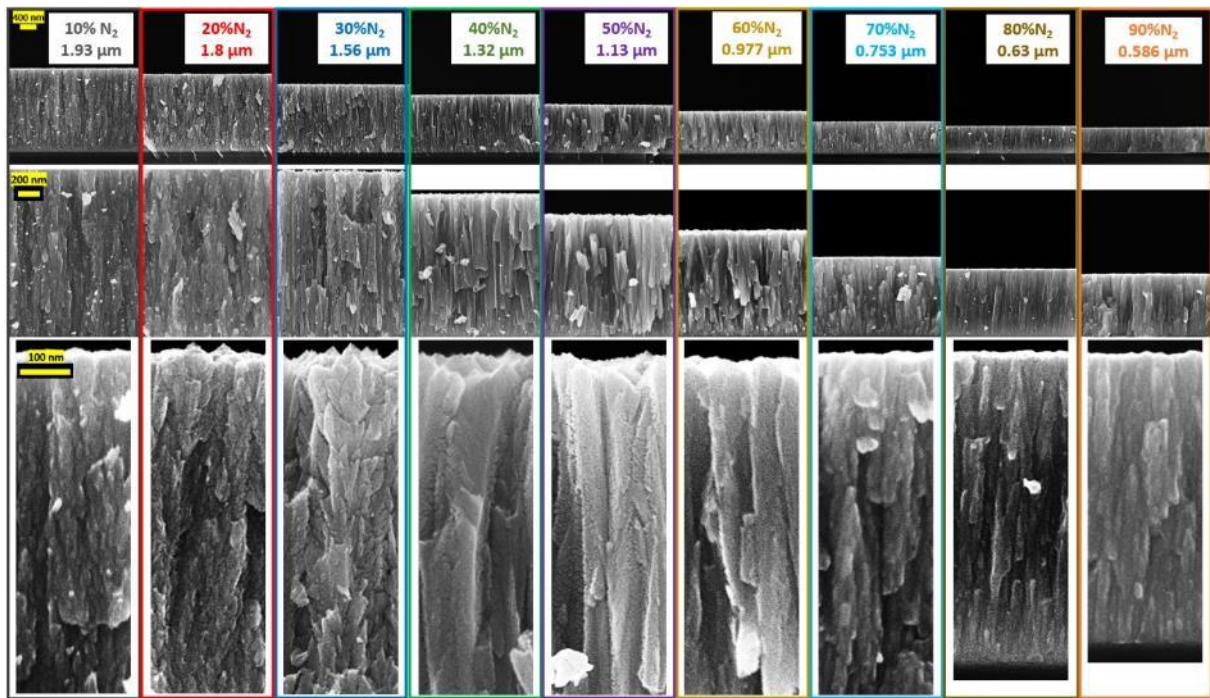


Figure IV.3 : Représentation de la morphologie transversale des divers dépôts de films MoN_y , obtenus à des concentrations de 10 à 90% de N_2 , sous une pression de 10^{-2} mbar et pour un même temps de dépôt de 60 min.

Nos observations sur la morphologie sont en bon accord avec les deux études précédemment publiées sur ce sujet, examinant l'influence du $\% \text{N}_2$ sur des films de MoN_y déposés par pulvérisation cathodique [569,570].

Ensuite, nous avons étudié l'impact de différentes pressions de travail (10^{-2} , $1,3 \cdot 10^{-2}$, $1,6 \cdot 10^{-2}$ et $1,9 \cdot 10^{-2}$ mbar) sur les échantillons $40\% \text{N}_2$. Il est important de noter que cette composition s'est avérée plus tard offrir les meilleures performances électrochimiques, un aspect que nous examinerons en détail ultérieurement dans ce chapitre. Contrairement à l'étude de la variation de pression de la chambre pour les films de VN, où nous n'avons pas observé un changement notable sur la morphologie, et surtout le développement visible de la porosité inter et intra-colonnaire, comme il est visible dans le cas de MoN_y à travers la Figure VI.4.

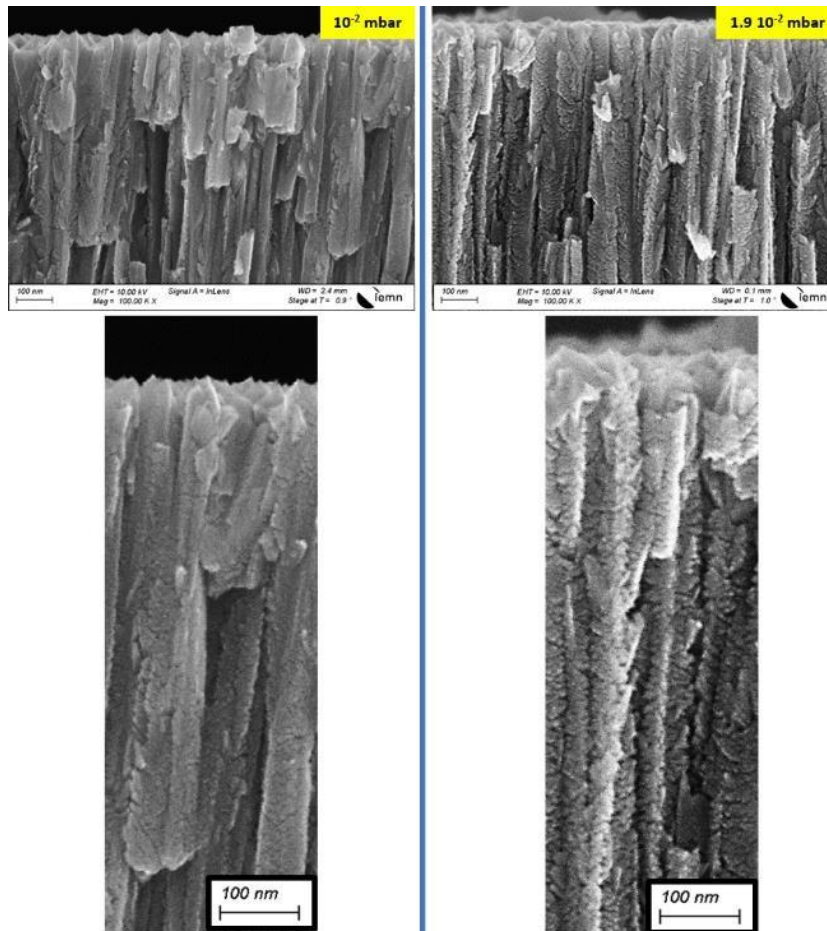


Figure IV.4 : Représentation de la morphologie en coupe du film avec 40% N₂ à deux pressions extrêmes : 10⁻² et 1,9 10⁻² mbar.

L'épaisseur de dépôt maximale obtenue est de 13,62 μm pour l'échantillon à 40% de N₂ et à une pression de 10⁻² mbar, après un temps de dépôt de 10 heures. La morphologie en coupe et les motifs en surface de ce film sont donnés Figure VI.5.

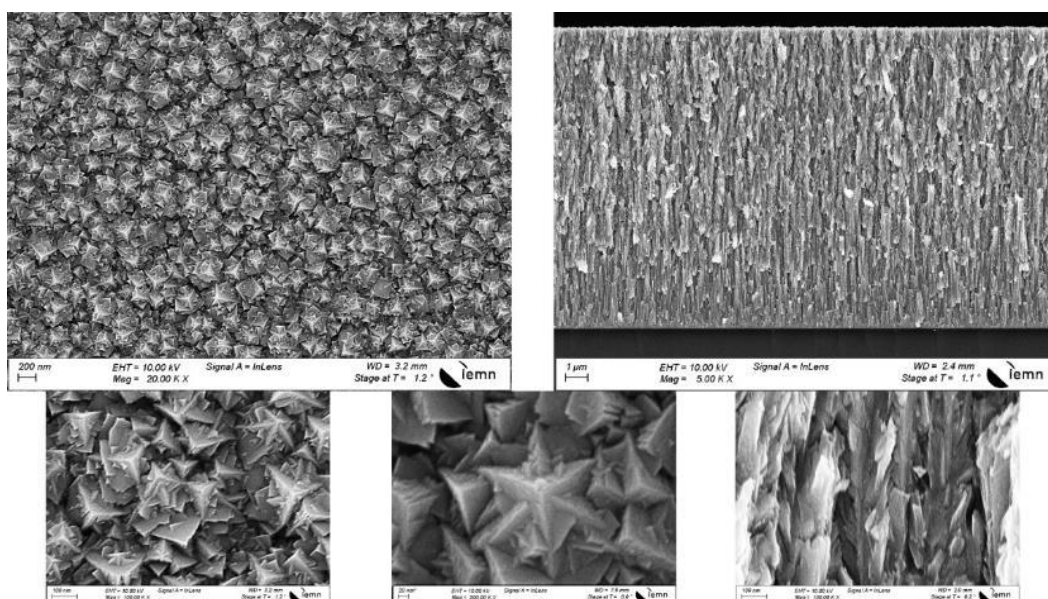


Figure IV.5 : Image MEB, en coupe transversale et en surface du film à 40% N₂, à une pression de 10⁻² mbar et un temps de dépôt de 10 heures, à différents degrés de grossissement.

2. Caractérisation structurale

a) *État de l'art et structures des nitrures de molybdène*

Les nitrures de molybdène constituent une classe intéressante de matériaux qui présentent une diversité de structures et de stœchiométries. Selon Jehn et collaborateurs, outre la solution solide de l'azote dans le molybdène, désignée sous le nom de phase α , trois phases de nitrure de molybdène sont stables en équilibre thermique ⁵⁷¹. Parmi celles-ci, la phase γ -Mo₂N_{1±x} se stabilise à haute température avec une structure cubique de type NaCl-B1, caractérisée par un arrangement cubique face centrée des atomes de Mo, où les atomes d'N occupent aléatoirement la moitié des interstices octaédriques ⁵⁷¹. Il convient également de noter une autre structure pour cette même phase, signalée par Tagliazucca et al., qui est caractérisée par un réseau ordonné de lacunes ⁵⁷². La phase β -Mo₂N_{1±x} est stable à basse température, possédant une structure tétragonale centrée sur la face des atomes métalliques avec un réseau ordonné d'atomes d'azote. Cette structure est souvent perçue comme une modification tétragonale de la phase γ -Mo₂N_{1±x} ^{571,573}. Il est crucial de souligner que ces deux phases, β et γ , présentent une large gamme de stœchiométries, la transition entre elles étant fortement influencée par cette stœchiométrie ⁵⁷¹. La phase δ -MoN quant à elle cristallise dans une maille hexagonale, à la composition stœchiométrique en équilibre thermique. Diverses formes de cette structure hexagonale ont été décrites en détail, notamment δ_1 -MoN avec une structure de type WC, δ_2 -MoN avec une structure de type NiAs, et δ_3 -MoN caractérisée par des clusters (ou motifs) trigonaux de molybdène, ce qui double les paramètres de maille dans les directions a et b par rapport à δ_2 -MoN, qui est largement étudiée ⁵⁷⁴. Par ailleurs, il existe une phase de stœchiométrie Mo₂N qui cristallise également en maille hexagonale ⁵⁷⁵. Enfin, il est essentiel de mentionner une phase MoN stœchiométrique de structure cubique de type NaCl-B1 qui est thermodynamiquement instable. Toutefois, certaines techniques permettant des stabilisations de phases hors équilibre ont été employées pour stabiliser cette structure ⁵⁷⁶⁻⁵⁷⁸. Saito et al. ont ainsi rapporté une transformation continue de la phase γ -Mo₂N à la phase B₁-MoN en augmentant l'incorporation d'azote dans la structure ⁵⁷⁹.

Il est utile de souligner que, dans la majorité des études utilisant la diffraction des rayons X, il n'est pas aisé de distinguer les différentes phases des nitrures de molybdène, en particulier de différencier γ -Mo₂N de β -Mo₂N. Les figures de diffraction présentent des réflexions intenses proches les unes des autres à de faibles angles de Bragg. De plus, la petite taille des cristallites engendre un élargissement des pics. En raison de la superposition des pics provenant des oxydes de molybdène et des nitrures de molybdène, la structure précise des nitrures de molybdène est très difficilement déterminée sans équivoque. De plus, il est bien établi que les phases cristallines dans les films minces ont tendance à montrer des orientations préférentielles, rendant seulement quelques pics de diffraction détectables par la DRX conventionnelle, ce qui complique l'analyse structurale. Ainsi, dans la suite, la structure de la phase Mo₂N est uniquement précisée lorsqu'elle est déterminée de manière univoque.

La pulvérisation réactive d'une cible de molybdène dans un gaz de N₂ pur ou des mélanges de gaz Ar-N₂ en mode DC, radiofréquence (RF), ou magnétron est couramment utilisée dans la plupart des travaux. En raison de la présence de gaz réactif, la composition chimique des films déposés diffère de celle du matériau cible. Par conséquent, la stœchiométrie des composés ainsi que le degré de cristallisation, la variété structurale et l'orientation des cristallites sont étroitement liées à la pression partielle d'azote. Les valeurs des paramètres de maille des films minces de Mo₂N sont généralement supérieures à la valeur en 'bulk' correspondante, égale à 4,1613 Å (Tableau IV-2). De plus, les paramètres de maille augmentent avec la pression partielle croissante d'azote. Finalement, notons que la température du substrat influence également la cristallisation des films.

Tableau IV-2 : Comparaison des paramètres de maille 'a' pour la phase γ -Mo₂N selon différents types de matériaux (théorique, poudre 'bulk', et film mince) et leurs références associées.

Morphologies	Structure / Groupe d'espace	Paramètres de maille 'a' (Å)	Références
γ -Mo ₂ N théorique (DFT)	Cubique	a = 4,162	580
γ -Mo ₂ N poudre 'bulk'		a = 4,1613	581
γ -Mo ₂ N film mince	Cubique à faces centrées / Fm-3m	a = 4,16–4,19	578
		a = 4,16	582
		a = 4,124	579
		a = 4,2	577
		a = 4,165	573
		a = 4,215–4,303	570
		a = 4,21–4,25	583
		a = 4,19–4,29	556
		a = 4,18–4,29	584

Plusieurs études ont examiné l'influence de la pression partielle d'azote sur la structure et la microstructure de films minces de Mo₂N. Selon Anitha et al. ⁵⁷⁰, l'orientation des cristallites change en fonction de la pression d'azote. En effet, à une faible pression d'azote, les cristallites sont aléatoirement orientées, alors qu'à des pressions d'azote plus élevées, une orientation préférée (200) est observée. Ces résultats coïncident avec ceux de Aouadi et al. ⁵⁸⁵ qui ont trouvé une orientation forte dans la direction cristallographique (200) à une pression partielle d'azote de 4×10^{-2} Pa. Wang et al. ⁵⁸³ ont également noté une orientation aléatoire des cristallites de Mo₂N à faible pression d'azote, avec une taille des cristallites qui diminue avec l'augmentation de la pression d'azote. D'une manière similaire à ⁵⁷⁰, les films deviennent amorphes à 50% de N₂, attribué à un excès d'azote dans la structure. Stöber et al. ⁵⁸⁴ ont également observé une amorphisation des films à 50% N₂, tout en notant des tailles de cristallites beaucoup plus petites, entre 3 et 8 nm. Enfin, Kattelus et al. [9] ont constaté que le film est amorphe à faible pression d'azote et que la première phase cristalline de nitrure de molybdène apparaît à partir de 26% de N₂. Ces études montrent clairement que la pression d'azote a un impact significatif sur la microstructure et l'orientation des cristallites. Ces tendances, que l'on retrouve dans la littérature, se manifestent également dans nos propres données, détaillées ci-dessous.

b) *Influence du taux d'azote et de la pression de travail*

La Figure IV.6 illustre les diffractogrammes DRX de nos films minces ($\approx 1\mu\text{m}$) de MoNy déposés à différents pourcentages de N₂, allant de 10% à 100%. Ces diffractogrammes, représentés en vue éclatée 3D, permettent de mettre en évidence plusieurs tendances notables concernant la nature et la cristallinité des phases formées.

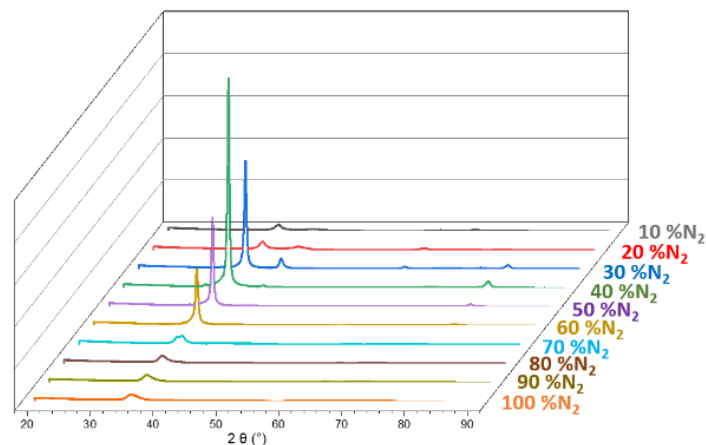


Figure IV.6 : Diffractogrammes DRX en vue éclatée 3D des films de MoNy, en fonction du pourcentage en N₂.

Il est essentiel de souligner que la pertinence de cette comparaison (Figure IV.6 et Figure IV.7d) de cristallinité entre les films minces à différents pourcentages d'azote est renforcée par le fait que nous avons scrupuleusement employé le même protocole de mesure DRX pour tous les échantillons. Cette uniformité dans le processus de mesure inclut la constance dans la taille des échantillons pour toute la série. Ainsi, les films obtenus à des pourcentages de 30%, 40%, 50% et 60% N₂ montrent des intensités de pics nettement plus élevées par rapport aux autres. Ces pics plus intenses suggèrent une cristallinité plus élevée pour ces échantillons comparativement à ceux préparés avec des concentrations de N₂ plus faibles ou plus élevées. Cette progression de la cristallinité avec la concentration de N₂ valide à la fois notre analyse et les travaux publiés dans ce sens^{556,570,586}.

Il est également à noter que les films de MoN_y sont presque amorphes à des pourcentages élevés et faibles en N₂ (Figure IV.6 et Figure IV.7d). Cette amorphisation à des concentrations extrêmes de N₂ peut être attribuée à plusieurs facteurs. Par exemple, la faible énergie de formation du Mo₂N comparée à d'autres composés binaires tels que TiN et TiC pourrait être l'une des raisons⁵⁷⁰. La présence significative d'impuretés comme l'oxygène et le carbone pourrait également influencer la taille des cristallites et par conséquent la cristallinité⁵⁷⁰. Ces résultats mettent en exergue l'impact des conditions de préparation et de la composition sur les propriétés structurales des films.

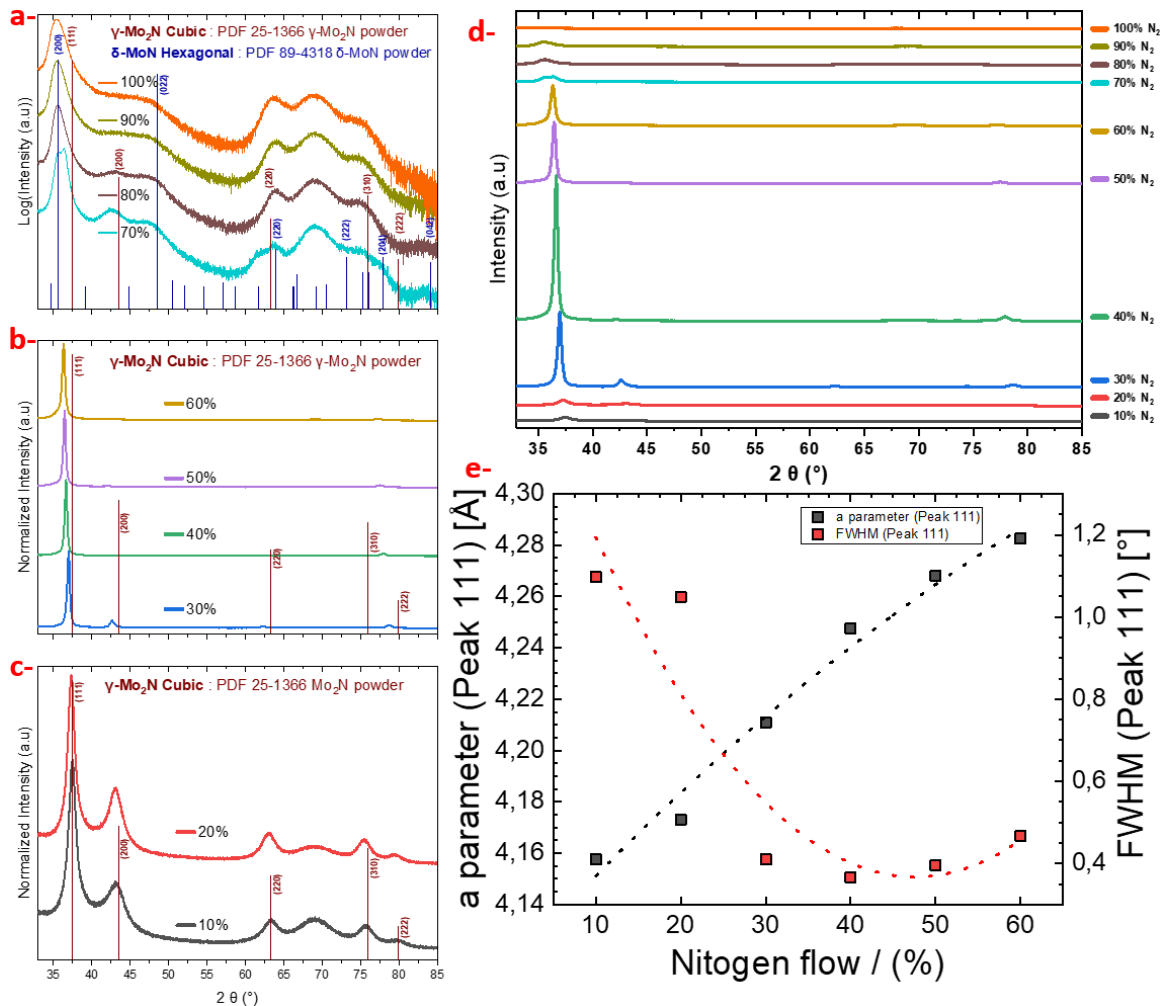


Figure IV.7 : a) b) et c) : Superposition des diffractogrammes obtenus à divers pourcentages d'azote, de 10 à 100%N₂, avec normalisation des intensités, la bosse à $2\theta=69^\circ$ correspond au substrat monocristallin de Si (100) qui est désorienté de 2° . En (a), l'axe des ordonnées est en échelle logarithmique, tandis que pour (b) et (c), il est linéaire. d) : Superposition des diffractogrammes originaux sans normalisation. e) : Illustration de l'évolution du paramètre de la maille et de la largeur à mi-hauteur en fonction du pourcentage d'azote pour la phase γ -Mo₂N.

Selon la littérature, les phases cubiques de MoN_y se distinguent principalement par la présence d'azote dans les sites octaédriques du réseau des cations Mo, entraînant ainsi une variation croissante du paramètre de maille avec la concentration d'azote. Concernant notre série étudiée de films MoN_y , la superposition des diffractogrammes DRX (illustrée dans la Figure IV.7a, b, c) montre que, pour des concentrations allant de 10 à 60% N_2 , seule la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (PDF : 25-1366) est détectée (Figure IV.7b et c). Un déplacement des pics vers les bas angles indique une croissance du paramètre de maille 'a' de 4,16 à 4,28 Å (Figure IV.7e). Une réduction de la largeur à mi-hauteur est également observée dans nos mesures, suggérant une augmentation des tailles des cristallites de 7,5 à 22,8 nm (Figure IV.7e). Cela peut sembler contradictoire avec les observations antérieures de Wang et al.⁵⁸³ qui ont noté une diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la pression d'azote. Toutefois, il convient de noter que la pulvérisation cathodique à magnétron en atmosphère réactive est sensible à une multitude de paramètres opérationnels. Des variations dans la distance cible-substrat, le volume de la chambre, le bias appliqué, la puissance, la pression globale de la chambre, le rapport de pression partielle d'azote par rapport à l'argon, l'épaisseur de couche déposée, et même la température, peuvent entraîner des différences notables dans les propriétés microstructurales des films déposés. Notre configuration expérimentale et nos conditions de dépôt pourraient donc avoir généré des tendances différentes de celles reportées dans la littérature. Cette observation souligne l'importance des paramètres spécifiques du processus et des équipements dans l'interprétation des résultats obtenus en DRX. Cependant, à des concentrations supérieures à 70% N_2 , les premières traces de la phase hexagonale $\delta\text{-MoN}$ (référéncée PDF : 89-4318 dans la base ICDD) sont identifiées, coexistant avec la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, comme en témoigne le doublet observé autour de $2\theta=37^\circ$. Passé ce seuil, la phase $\delta\text{-MoN}$ devient majoritaire. Ces transitions et évolutions sont conformes à celles reportées dans l'état de l'art^{570,583}.

En étudiant l'effet de la pression de la chambre sur l'échantillon à 40% N_2 – concentration optimale identifiée pour des performances électrochimiques supérieures, comme il sera démontré ultérieurement – dans l'intervalle de 10^{-2} à 1.9×10^{-2} mbar, aucune transition de phase ni d'orientation préférentielle n'est observée. La structure demeure distinctement en phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. Néanmoins, un léger décalage vers les hauts angles de diffraction est observé, comme illustré dans la Figure VII.24 en annexe.

3. Caractérisation physico-chimique

a) Stœchiométrie : apport des analyses XPS et RAMAN

L'un des éléments clés pour comprendre les propriétés d'une couche mince est sa stœchiométrie. Dans le contexte des couches minces de MoN_y , la stœchiométrie est intrinsèquement liée au pourcentage d'azote réactif introduit dans le plasma pendant le dépôt par pulvérisation. Pour quantifier cette stœchiométrie, l'analyse par spectrométrie de photoélectrons (XPS) s'avère être une technique de choix. Bien qu'elle soit une analyse de surface, elle permet d'obtenir une approximation du pourcentage atomique d'azote présent dans le film de MoN_y .

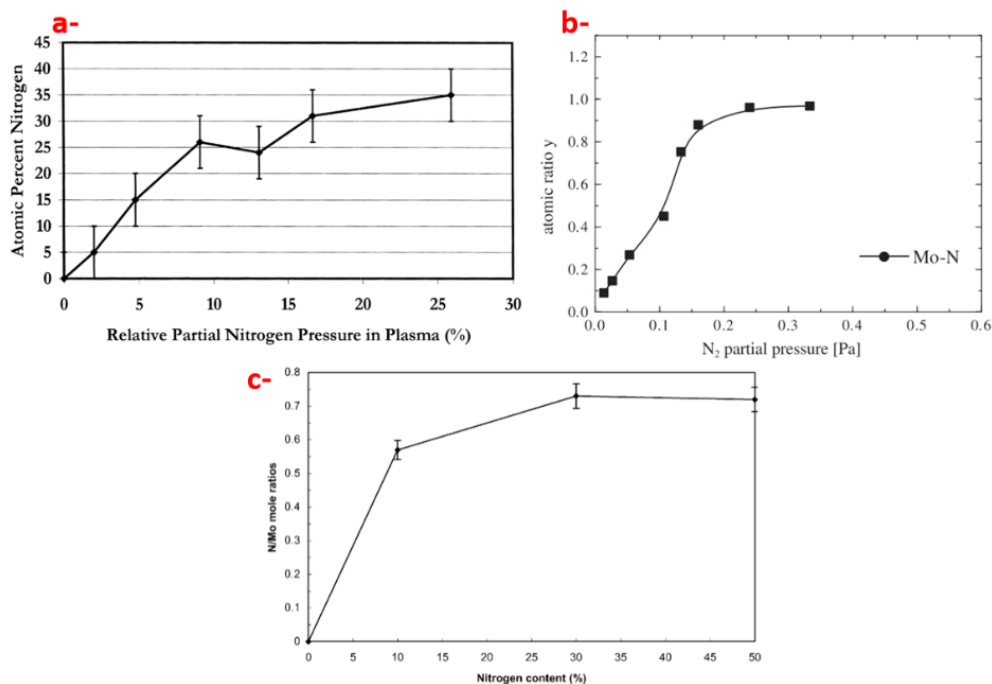


Figure IV.8 : a) Variation de la concentration en azote dans les films en fonction de la pression partielle relative d'azote durant la pulvérisation, mesurée par spectrométrie de rétrodiffusion ionique. Adaptée de la référence ⁵⁸⁶. b) Composition chimique des films déterminée par microsonde de Castaing. Précision de la mesure : ± 1 at.%. Adaptée de la référence ⁵⁸³. c) Rapports molaires N/Mo des films minces Mo-N déposés, déduits des spectres XPS. Adaptée de la référence ⁵⁸³.

Avant de discuter de nos résultats, il est essentiel d'examiner les travaux antérieurs. Plusieurs études ont déjà tenté de tracer des courbes d'étalonnage pour le rapport atomique N/Mo en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma lors du dépôt. Comme illustré dans la Figure VII.7, différentes méthodes ont été employées pour déterminer cette relation stœchiométrique :

- La Figure VII.7.a présente des résultats obtenus par la technique de spectrométrie de rétrodiffusion d'ions (ion backscattering spectrometry) ⁵⁸⁶.
- La Figure VII.7.b dévoile une courbe établie microsonde de Castaing (Electron probe microanalysis) ⁵⁸³.
- Enfin, la Figure VII.7.c illustre des données recueillies par XPS ⁵⁵⁶.

Bien que toutes ces courbes montrent une tendance croissante du rapport N/Mo en fonction du pourcentage de N₂, elles varient considérablement selon les conditions et paramètres de dépôt utilisés. De plus, la formule et l'unité de calcul pour le pourcentage de N₂ ne sont pas uniformes à travers ces études, rendant ainsi toute interpolation (ou déduction précise) du rapport N/Mo pour nos échantillons extrêmement complexes. C'est cette hétérogénéité qui nous a incités à réaliser une analyse XPS sous nos propres conditions de dépôt, en particulier pour les échantillons à 10%, 40% et 90% de N₂. Étant donné la transition de phase observée à 70% de N₂, de γ -Mo₂N à δ -MoN, il nous semblait important de déterminer le plus précisément possible la stœchiométrie de notre échantillon optimal à 40%N₂.

La quantification précise des échantillons contenant différentes proportions de nitrure de molybdène (MoN) par XPS s'est cependant avérée être un défi complexe. Malgré nos efforts pour décomposer les spectres XPS en se basant uniquement sur nos échantillons (10%, 40% et 90% de N₂), nous n'avons pas été en mesure de donner des interprétations qui nous semble fiables. Cette problématique est d'autant plus complexe qu'il existe très peu d'articles dans la littérature abordant en détail cette décomposition spectrale dans le cas de nitrures et/ou oxynitrures ^{339,554,556,564,565,587,588}.

Afin de résoudre cette problématique et tenter d'obtenir des données plus précises, nous avons décidé de procéder à des analyses XPS sur des échantillons témoins pour nous permettre d'étalonner nos mesures. Ces échantillons comprennent de la poudre de molybdène métallique, du MoN sous forme de poudre à structure hexagonale (synthétisés par ammonolyse par le professeur Franck Tessier de l'ISCRennes), ainsi que du MoO₂ et du MoO₃. Ces échantillons témoins nous offriront une base solide pour comprendre et interpréter nos résultats XPS. Les spectres XPS obtenus de survol sont présentés dans Figure IV.9. Nous n'avons malheureusement pas pu aller au bout de cette étude qui sera, nous l'espérons, détaillée dans un proche futur. Il est également à noter qu'une analyse complémentaire par spectroscopie d'absorption X (XAS) demeure en cours, dans les deux milieux, KOH et H₂SO₄. Une série d'expérience sur la ligne Rock du synchrotron Soleil a été menée ex-situ et operando. Cependant, par manque de temps, et également par manque de résultats XPS pour calibrer nos mesures en parallèle, nous n'avons pas pu finaliser cette étude (l'interprétation précise du XAS dépend en grande partie d'une quantification précise par XPS et vice versa...). Ainsi, ces deux techniques analytiques sont complémentaires et essentielles pour faire progresser notre étude, à ce stade encore très préliminaire.

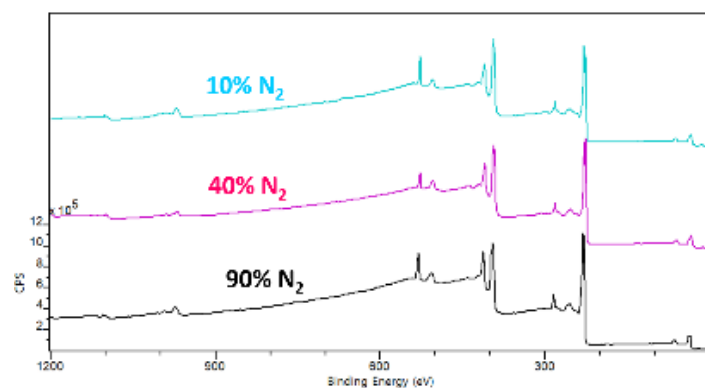


Figure IV.9 : Superposition des spectres de survol 'Survey' pour les échantillons à 10%, 40%, et 90% de N₂, en attente d'une décomposition précise après l'analyse des échantillons témoins.

Une analyse par spectroscopie Raman, présentée dans la Figure IV.10, a été entreprise pour nos échantillons couvrant une gamme de 10 à 100%N₂. Malgré une littérature abondante sur les nitrures, oxynitrures et oxydes, il ne nous a pas été possible d'attribuer de manière univoque les modes de vibration observés à des liaisons spécifiques, que ce soit Mo-Mo, Mo-N ou Mo-O. Une caractéristique frappante de tous les spectres acquis est l'absence de pics bien définis, se manifestant plutôt sous forme de "bosses élargies", diffuses, qui compliquent particulièrement leur interprétation. Les tentatives de comparaison avec les signatures Raman des poudres témoins, notamment Mo métal (probablement légèrement oxydé en surface), MoO₂, MoO₃ et MoN, ainsi que différentes régions de la cible, n'ont pas permis d'établir de correspondances claires. Toutefois, une constante demeure : les spectres Raman de tous les échantillons montrent une grande similitude, suggérant une composition de surface homogène pour l'ensemble de la série étudiée.

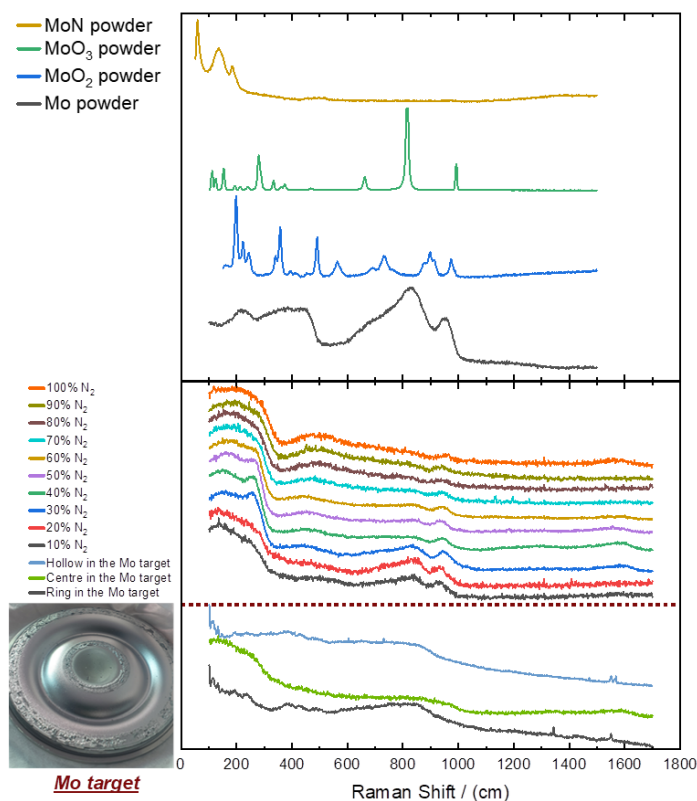


Figure IV.10 : Superposition des spectres Raman obtenus par excitation laser vert pour les échantillons de 10 à 100%N₂, la poudre de Mo, et le spectre de la cible.

b) Conductivité, densité et vitesse de dépôt en fonction du %N₂.

La caractérisation physico-chimique des films de MoN_y a été réalisée en suivant le même protocole que celui employé pour les films VN, décrit en détail partie III.C.3. La Figure IV.11 illustre l'évolution conjointe de la conductivité, de la densité, et de la vitesse de dépôt en fonction du taux d'azote variant de 10 à 100%N₂. S'agissant de la conductivité électrique, mesurée par la méthode des courants de Foucault, l'ensemble de nos échantillons présente une conduction de type métallique, les valeurs dépassant systématiquement 580 S.cm⁻¹. Une décroissance de la conductivité est observée dans l'intervalle 10-60%N₂, avec une inflexion que l'on peut attribuer à la transition de la phase γ -Mo₂N vers la phase δ -MoN, de la même façon qu'en diffraction X (voir superposition des diffractogrammes Figure IV.7). Toutefois, les valeurs de conductivité mesurées demeurent inférieures à celles rapportées dans la littérature – entre 1100 et 2000 S.cm⁻¹ –, ce qui pourrait être attribué à la porosité significative de nos échantillons et/ou à l'incorporation d'oxygène résultant de la pression de dépôt relativement élevée (10⁻² mbar) par rapport aux pressions de 10⁻⁵ et 10⁻⁴ mbar utilisées dans la littérature^{570,586}. D'une manière générale, il convient également de mentionner que ces conductivités sont systématiquement plus faibles que dans le matériau massif, qui se situe autour de 50 000 S.cm⁻¹⁵⁸⁹.

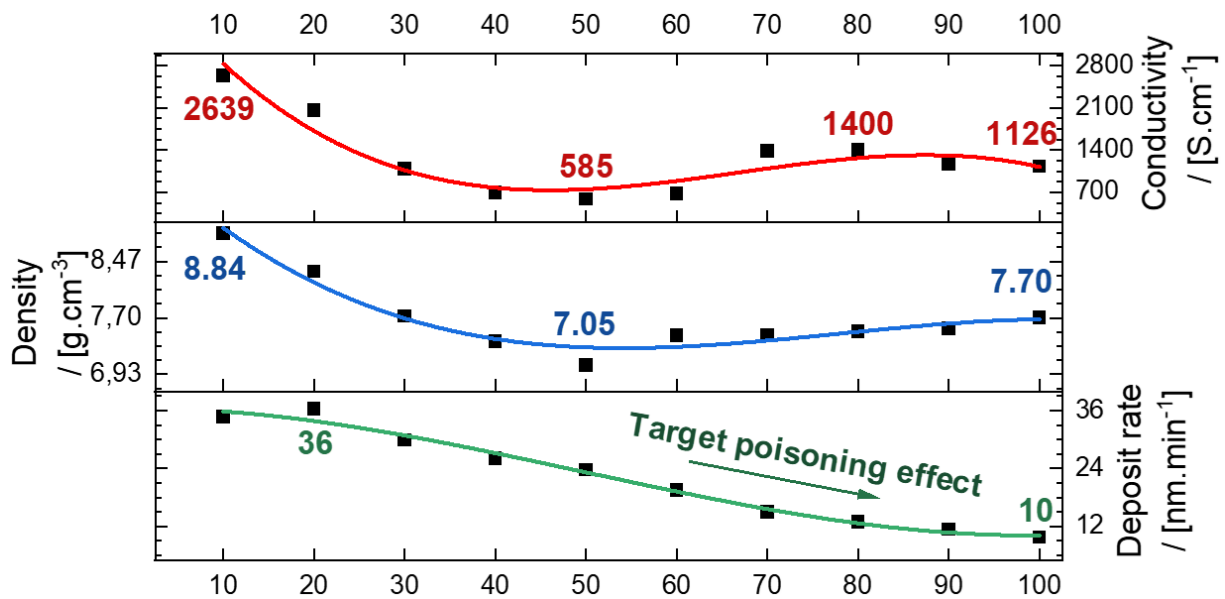


Figure IV.11 : Variation de la densité, de la conductivité et de l'épaisseur pour un temps de dépôt constant (1 heure) en fonction du %N₂ pour les films MoN_y.

La densité des films, quant à elle, présente une tendance globalement similaire à celle de la conductivité. Néanmoins, les densités enregistrées demeurent systématiquement inférieures à celles des poudres stœchiométriques de MoN ($\rho_{\text{MoN}} = 9,05 \text{ g.cm}^{-3}$) et Mo₂N ($\rho_{\text{Mo}_2\text{N}} = 9,5 \text{ g.cm}^{-3}$), mais systématiquement supérieures aux densités des oxydes de molybdène, MoO₂ ($\rho_{\text{MoO}_2} : 6,5 \text{ g.cm}^{-3}$) et MoO₃ ($\rho_{\text{MoO}_3} : 4,69 \text{ g.cm}^{-3}$)^{590,591}.

Enfin, le ralentissement de la vitesse de dépôt, qui se traduit par une diminution de l'épaisseur pour un temps de dépôt constant, est essentiellement imputable au phénomène bien documenté d'empoisonnement de la cible, conséquence de la nitruration de sa surface. Cette observation, qui avait été préalablement discutée dans les sections II.B.1, III.C.1 et III.C.3, trouve également écho dans plusieurs travaux scientifiques sur des matériaux similaires^{570,586}.

4. Conclusion

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à la caractérisation morphologique, structurale et physico-chimique des films de MoN_y.

- **Caractérisation morphologique :**

- ✓ Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré une évolution morphologique des films en fonction du taux d'azote (%N₂), passant d'une morphologie de type chou-fleur à une morphologie pyramidale multifacettes, pour finalement, revenir à la morphologie initiale.
- ✓ Une croissance colonnaire est observée, typique du procédé de dépôt PVD. Notamment, entre 30 à 60% de N₂, une porosité à la fois intra et inter-colonnaire est apparente. Au-delà de 60% de N₂, on note un processus de densification des films. Nous rappelons ici que nous cherchons à réaliser des électrodes de MSC très poreuses mais conductrices.
- ✓ L'influence de la pression de travail (étudiée sur l'échantillon 40%N₂), montre une modification de la morphologie et une augmentation de la porosité inter et intra-colonnaire.

- **Caractérisation structurale :**

- ✓ Les diffractogrammes RX des films déposés montrent une tendance concernant la cristallinité des phases formées : ils sont relativement bien cristallisés pour des taux de N₂ compris entre 30% et 60%, tandis qu'en dehors de cette gamme, ils sont mal cristallisés, voire amorphes.

- Seule la phase γ -Mo₂N (cfc) est détectée pour des concentrations allant de 10 à 60%N₂. À des concentrations plus élevées (au-delà de 70%N₂), la phase δ -MoN (hexagonale) devient prévalente. Il est important de noter que les diffractogrammes à haut et bas taux d'azote indiquent une tendance vers l'amorphisation, observable par la diminution de l'intensité des pics de diffraction de Bragg, comme le montre la Figure IV.6 et la Figure IV.7d.
- **Caractérisation physico-chimique :**
 - ✓ La stœchiométrie de MoN_y est fortement influencée par le %N₂. Des analyses par spectrométrie de photoélectrons (XPS) et spectrométrie Raman ont été menées pour tenter de déterminer la composition des films, sans réel succès...
 - ✓ Bien que les spectres Raman montrent une certaine homogénéité entre les échantillons, leur interprétation précise est incertaine, principalement en raison de la nature diffuse des pics.

Les résultats obtenus s'alignent en grande partie avec les études précédentes, bien que certaines spécificités puissent être attribuées aux conditions et paramètres de dépôt spécifiques utilisés dans cette étude.

D. Caractérisation et performances électrochimiques

1. Identification de la fenêtre de stabilité en potentiel (ESW)

Comme rappelé dans la section A de ce chapitre, le manque de consensus clair concernant la fenêtre de stabilité électrochimique du MoN_y nous a motivé à initier cette étude préliminaire des couches minces de MoN_y déposées par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive. Les tous premiers essais que nous avons réalisés avec un film mince de MoN_y (1 μ m) déposé à 20 %N₂, dans des conditions non encore optimisées, ont montré que ce matériau, dans KOH 1M, cycle dans une ESW identique à celle du VN, à savoir de -1 à -0.4 V vs Hg/HgO (voir Figure IV.12).

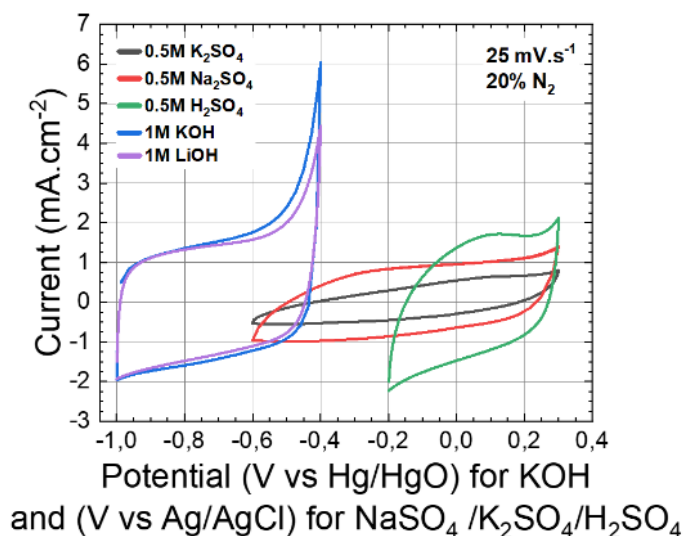


Figure IV.12 : Voltammogrammes cycliques obtenus pour le film mince de MoN_y (1 μ m) déposé par pulvérisation cathodique dans divers électrolytes.

Nous avons ensuite examiné son comportement dans plusieurs autres électrolytes aqueux, tant acides que basiques, afin d'identifier non seulement les ESW possibles, mais également l'allure et la surface d'enveloppe des voltammogrammes cycliques (CV). Il est reconnu que la surface de la CV est proportionnelle à la densité d'énergie.

En examinant le diagramme de Pourbaix (voir Figure IV.13), il apparaît clairement que le pH joue un rôle déterminant sur le comportement redox du molybdène. Les flèches colorées illustrent les fenêtres de stabilité électrochimique associées aux différents électrolytes testés. Ainsi, notre approche a visé à

moduler les espèces redox du Mo en adaptant le pH, en sélectionnant divers électrolytes, et en exploitant les plages de potentiels correspondantes. La gamme des états d'oxydation du Mo, de Mo^0 à Mo^{+6} , est clairement mise en évidence sur ce diagramme. Cela met en avant l'importance de l'électrolyte choisi pour maximiser la capacité redox du MoN_y et, en conséquence, optimiser ses performances électrochimiques

La Figure IV.12 illustre que les électrolytes contenant l'anion OH^- présentent les CVs avec la plus grande aire intégrée, contrairement aux électrolytes à base de SO_4^{2-} , qui montrent des CVs moins étendues. Parmi ces derniers, K_2SO_4 et Na_2SO_4 offrent une ESW particulièrement large (environ 0,9V vs Ag/AgCl) avec une variation du degré d'oxydation du Mo, allant de +0 à +6, comme illustré par le diagramme de Pourbaix donné dans la figure Figure IV.13.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces performances distinctes :

- La taille de l'anion hydraté SO_4^{2-} ($r_H = 3,79$ nm) est supérieure à celle de OH^- ($r_H = 3$ nm), comme le montre le Tableau IV-3. Cette différence de taille en faveur de l'ion hydroxyle peut conduire à une meilleure accessibilité au sein de la structure du matériau.
- La conductivité ionique du SO_4^{2-} est moins élevée que celle de OH^- , influençant ainsi l'accessibilité ionique à l'électrode, la résistance interne du dispositif et l'efficacité des échanges de charge. Cette différence est particulièrement visible, les surfaces des voltammogrammes cycliques (CVs). Les valeurs de la conductivité ionique sont rapportées dans le Tableau IV 3 en annexe.
- L'anion OH^- pourrait jouer un rôle majeur dans le mécanisme de stockage de charge, en supposant un mécanisme analogue à celui observé pour le VN ⁴⁶⁵.

À ce stade, l'hypothèse de réalisation d'un AMSC de configuration VN / KOH 1M / MoN_y , initialement envisagée, est remise en question. Néanmoins, cela ne nous a pas dissuadés de poursuivre notre étude préliminaire en affinant les paramètres de dépôt, en mettant notamment l'accent sur le taux d'azote dans le plasma et en retenant seulement les électrolytes KOH et H_2SO_4 pour les raisons suivantes :

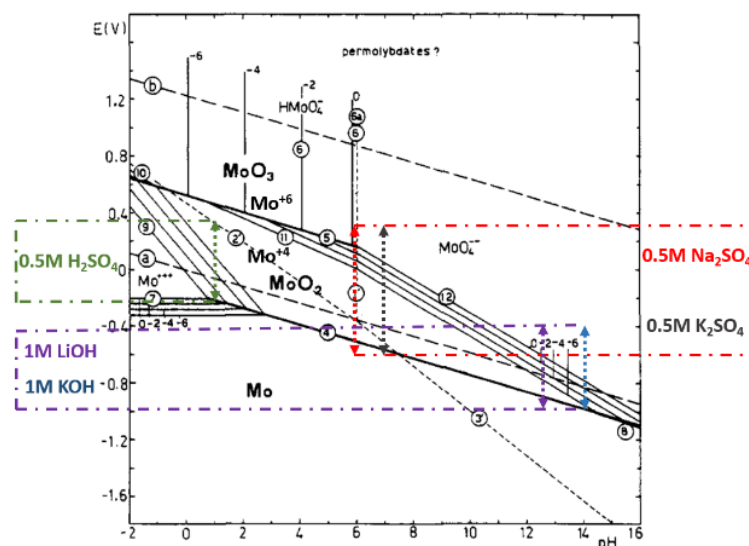


Figure IV.13 : Diagramme de Pourbaix (Potentiel-pH à 25°C pour le système Mo- H_2O), avec un marquage des fenêtres de stabilité électrochimique (ESW) en fonction du pH des électrolytes, mesurées à l'aide d'un pH-mètre. Les étendues des ESW sont mises en évidence par des flèches colorées ⁵⁹².

Pour KOH, le profil du cyclo-voltammogramme obtenu (Figure IV.12), va nous permettre une comparaison directe de performances avec le VN dans un même électrolyte et pour une épaisseur

identique. Quant à H_2SO_4 , bien que présentant une CV plus ouverte que Na_2SO_4 et K_2SO_4 , une conductivité ionique pour le cation H^+ près de cinq fois supérieure à celle des cations Na^+ et K^+ trouvés dans les électrolytes Na_2SO_4 et K_2SO_4 (Tableau VII-2 en annexe), il présente une fenêtre en potentiel qui pourrait être complémentaire d'un autre matériau actif (électrode positif ou négatif), ouvrant la possibilité d'un dispositif asymétrique.

Tableau IV-3 : Présente une compilation des rayons hydratés r_H , des rayons de Stokes r_s et des rayons cristallins r_x associés à divers cations et anions ⁵⁹³.

TABLE I
COMPARISON OF CRYSTAL, STOKES AND HYDRATED RADII
AT 25°

Ion	r_x , Å. ^a	r_s , Å.	r_H , Å.	Ion	r_x , Å. ^a	r_s , Å.	r_H , Å.
(Me) ₆ N ⁺	3.47 ^b	2.05	3.87	Pb ⁺⁺	1.32 ^c	2.83	4.01
(Et) ₄ N ⁺	4.00 ^b	2.82	4.00	Al ⁺⁺	0.50	4.39	4.75
(n-Pr) ₄ N ⁺	4.52 ^b	3.04	4.52	Cr ⁺⁺	.64	4.12	4.61
(n-Bu) ₄ N ⁺	4.94 ^b	4.72	4.94	Fe ⁺⁺	.60	4.06	4.57
(n-Pe) ₄ N ⁺	5.29 ^b	5.26	5.29	La ⁺⁺	1.15	3.96	4.52
H ⁺	...	(0.28)	(2.82)	Ce ⁺⁺	1.1 ^c	3.96	4.52
Li ⁺	0.60	2.38	3.82	Tm ⁺⁺	0.9	4.22	4.65
Na ⁺	0.95	1.84	3.58	Co(NH ₃) ₆ ⁺⁺	2.55 ^c	2.71	3.96
K ⁺	1.33	1.25	3.31	OH ⁻	1.76	(0.46)	(3.00)
Rb ⁺	1.48	1.18	3.29	F ⁻	1.36	1.66	3.52
Cs ⁺	1.69	1.19	3.29	Cl ⁻	1.81	1.21	3.32
Ag ⁺	1.26	1.48	3.41	Br ⁻	1.95	1.18	3.30
Tl ⁺	1.44	1.23	3.30	I ⁻	2.16	1.19	3.31
NH ₄ ⁺	1.48	1.25	3.31	NO ₃ ⁻	2.64 ^c	1.29	3.35
Be ⁺⁺	0.31	4.09	4.50	ClO ₃ ⁻	2.88 ^c	1.42	3.41
Mg ⁺⁺	.65	3.47	4.28	BrO ₃ ⁻	3.08 ^c	1.65	3.51
Ca ⁺⁺	.99	3.10	4.12	IO ₃ ⁻	3.30 ^c	2.22	3.74
Str ⁺⁺	1.13	3.10	4.12	ClO ₄ ⁻	2.92 ^c	1.35	3.38
Ba ⁺⁺	1.35	2.90	4.04	IO ₄ ⁻	3.19 ^c	1.68	3.52
Ra ⁺⁺	1.52 ^e	2.76	3.98	MnO ₄ ⁻	3.09 ^c	1.50	3.45
Mn ⁺⁺	0.80	3.68	4.35	ReO ₄ ⁻	3.30 ^c	1.66	3.52
Fe ⁺⁺	.75	3.44	4.28	CO ₃ ⁺⁺	2.66 ^c	2.66	3.94
Co ⁺⁺	.72	3.35	4.23	SO ₄ ⁺⁺	2.90 ^c	2.30	3.79
Ni ⁺⁺	.70	2.92	4.04	SeO ₄ ⁺⁺	3.05 ^c	2.43	3.84
Cu ⁺⁺	.72 ^d	3.25	4.19	MoO ₄ ⁺⁺	3.23 ^c	2.47	3.85
Zn ⁺⁺	.74	3.49	4.30	CrO ₄ ⁺⁺	3.00 ^c	2.22	3.75
Cd ⁺⁺	.97	3.41	4.28	WO ₄ ⁺⁺	3.35 ^c	2.65	3.93
				Fe(CN) ₆ ⁻⁴	4.35	3.32	4.22

2. Optimisation du taux d'azote et de la pression dans la chambre

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur l'optimisation des paramètres de dépôt tels que le pourcentage d'azote (%N₂) et la pression de travail pour nos films minces de MoN_y.

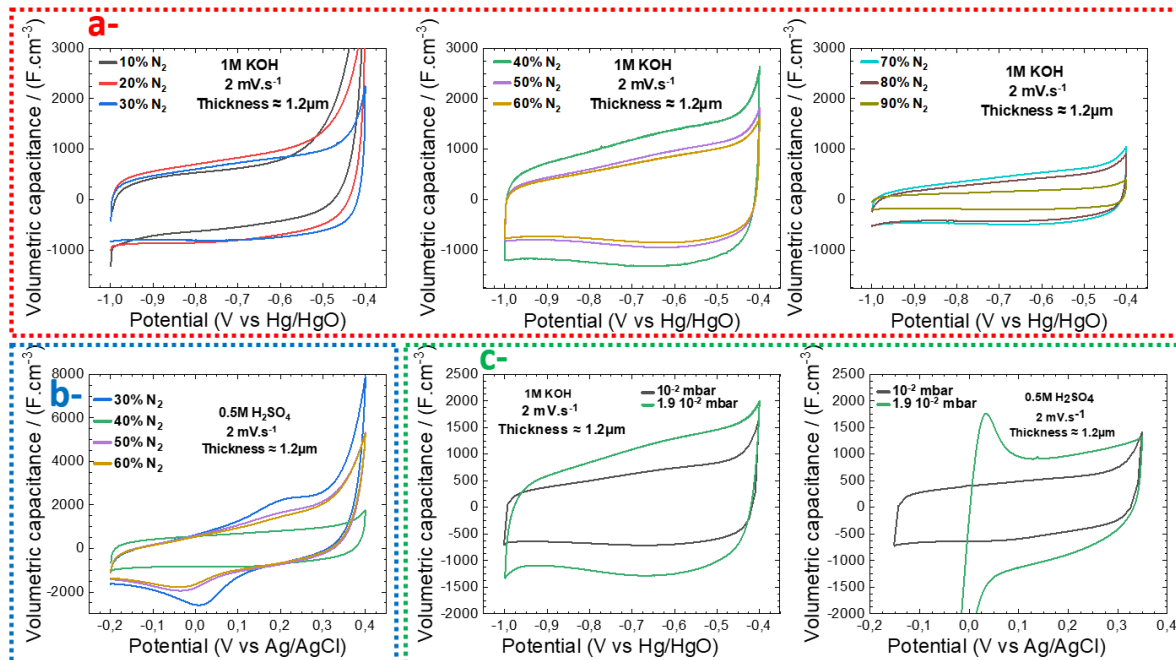


Figure IV.14 : a) CV à 2 mV.s⁻¹ des films minces MoN_y à différents pourcentages d'azote dans KOH 1M : Phase γ-Mo₂N (10 à 30%N₂), Phase γ-Mo₂N (40 à 60%N₂), Phase δ-MoN (70 à 90%N₂). b) CV à 2 mV.s⁻¹ des films MoN_y de 30% à 60%N₂ dans H₂SO₄ 0,5M. c) CV à 2 mV.s⁻¹ dans KOH 1M et H₂SO₄ 0,5M à deux pressions de chambre de dépôt : 10⁻² mbar et 1.9 10⁻² mbar.

Dans la Figure IV.14a, nous observons un pic d'oxydation irréversible prononcé à environ -0,4V vs Hg/HgO pour les échantillons synthétisés à 10%, 20%, et 30%N₂, avec une diminution de ce pic à mesure que le taux d'azote augmente. Ce pic suggère une réaction d'oxydation du matériau actif en cours de cyclage, ce qui est confirmé par des tests de stabilité (Figure VII.25c et d en annexe) montrant une détérioration plus marquée pour les échantillons de 10% et 20%N₂. Nous avons également vérifié que ce pic ne correspondait pas à l'oxydation de l'électrolyte, mais bel et bien à l'oxydation du matériau. En effet, contrairement à ce qu'on observe en allant vers des potentiels positifs, aucune bulle d'oxygène n'apparaît à ce potentiel (Figure VII.25a et b en annexe).

Dans la même Figure IV.14a, nous constatons que les CV correspondant à la phase γ -Mo₂N (de 10 à 60%N₂) ont une plus grande surface que celles de la phase δ -MoN (70 à 90%N₂), ce qui est cohérent avec la littérature indiquant que γ -Mo₂N est plus électrochimiquement actif que δ -MoN⁵⁵⁹⁻⁵⁶². Plus précisément, l'échantillon 40%N₂ présente un couple redox autour -0,65 vs Hg/HgO, et la courbe CV avec la plus grande surface, ce qui est confirmé par le calcul de la capacité volumique à différentes vitesses de balayage (Figure IV.15a). Cette observation est très probablement étroitement liée à la grande surface spécifique (porosité) que nous avons précédemment montrée par microscopie électronique à balayage (Figure IV.2).

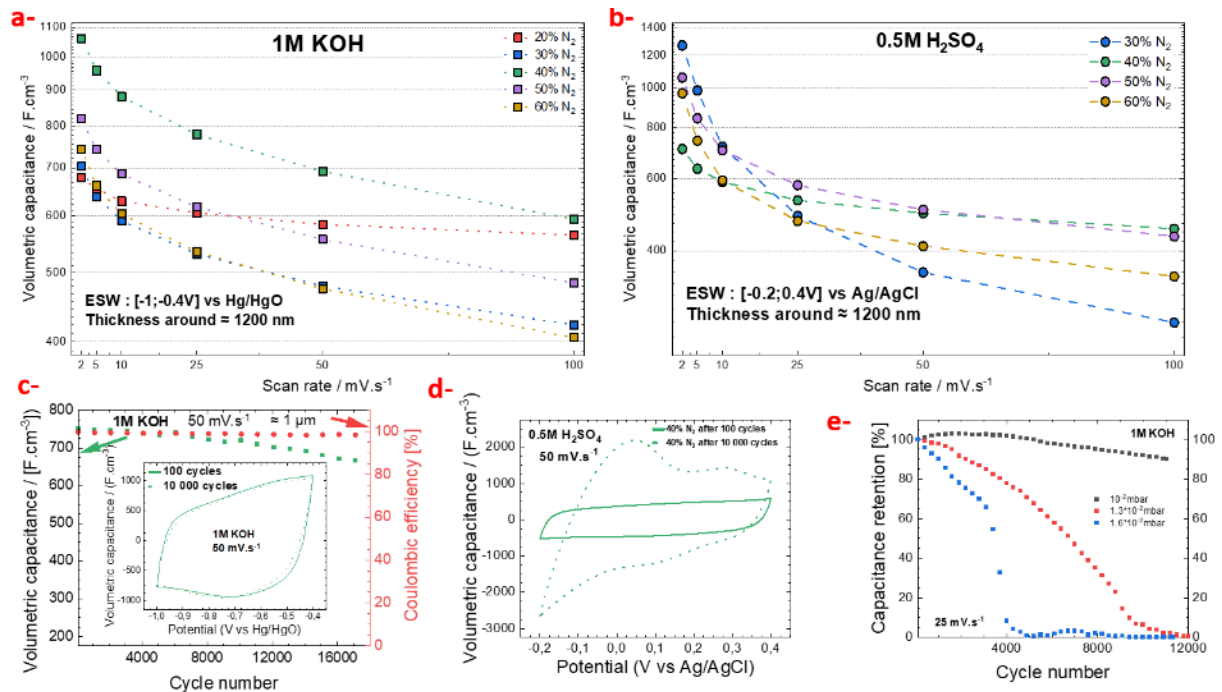


Figure IV.15 : Évaluation de la capacité volumique. a) Capacité volumique en fonction de la vitesse de balayage pour les échantillons 20% à 60%N₂ dans KOH 1M. b) Capacité volumique en fonction de la vitesse de balayage pour les échantillons 20% à 60%N₂ dans H₂SO₄ 0,5M. c) Capacité volumique et efficacité Coulombique en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon 40%N₂ à 10⁻² mbar dans KOH 1M, avec illustration de l'allure de CV à 100 et 10 000 cycles. d) Allure de CV à 100 et 10 000 cycles pour l'échantillon 40%N₂ à 10⁻² mbar dans H₂SO₄ 0,5M. e) Rétention de capacité pour les films à 40%N₂ dans KOH 1M à différentes pressions de la chambre de dépôt : 10⁻² mbar, 1,3 10⁻² mbar et 1,6 10⁻² mbar.

Si maintenant on s'intéresse à l'influence de la pression dans la chambre de dépôt (Figure VII.26a et c en annexe), on remarque une augmentation de la porosité du film quand on augmente progressivement la pression, (Figure IV.4), ce qui explique les performances électrochimiques plus élevées. Cependant, au-dessus de 10⁻² mbar, nous constatons une dégradation de la rétention de capacité pendant le cyclage (Figure IV.15e). Ainsi, notre choix optimal présentant le meilleur compromis capacité/ stabilité dans KOH 1M est la configuration 40%N₂ à 10⁻²mbar.

Passant maintenant à l'analyse et le comportement électrochimique des films préparés à différents taux d'azote allant de 30% à 60%N₂, en milieu acide H₂SO₄ 0,5M, voir Figure IV.14b, nous observons la présence surprenante d'un couple redox très prononcé, associé à un pic d'oxydation irréversible marqué, à ~ 0,4 V vs Ag/AgCl pour les échantillons de 30%, 50%, et 60%N₂. En revanche, cet effet est moins apparent pour l'échantillon à 40%N₂. Cette observation soulève des questions sur la nature du mécanisme d'oxydoréduction, qui semble donc différent pour l'échantillon à 40%N₂. Malheureusement, à ce stade de l'étude, nous n'avons pas encore pu expliquer ce phénomène de manière complète sur le plan électrochimique.

En basant notre raisonnement sur la capacité irréversible liée à ce pic d'oxydation (plus prononcée à des vitesses de cyclage faibles, voir Figure IV.15b), sur la forme des CV (Figure IV.14b), sur les valeurs des capacités obtenues à différents taux de balayage (Figure IV.15b), nous avons sélectionné l'échantillon à 40 %N₂ comme étant optimal pour notre application.

Si maintenant on s'intéresse à l'influence de la pression de dépôt (Figure VII.26 b et d en annexe), on remarque qu'à 1,9 10⁻² mbar (Figure IV.14c), la signature en CV est inhabituelle et surtout qu'elle ressemble à celle d'un platine électrodéposé^{594,595}. Cette signature particulière, montrant l'apparition d'une réaction parasite se produit également lors des tests de stabilité à long terme, comme le montre l'allure des CVs à 100 et 10 000 cycles pour le film Mo₂N_y (40 %N₂ à 10⁻² mbar), Figure IV.15d. Cependant, elle disparaît lorsque nous réduisons la fenêtre de potentiel du côté des courants cathodiques (Figure VII.27a en annexe). Cette problématique de platine électrodéposé est confirmée par l'observation des images MEB, des analyses EDX, et des diffractogrammes (Figure VII.27 en annexe). En effet, dans ces conditions électrochimiques, nous déposons le platine de notre contre électrode de mesure ! Bien que cette réaction complique notre analyse électrochimique dans la configuration 3 électrodes que nous utilisons pour tester nos demies cellules, elle ne devrait pas poser de problème dans l'assemblage final d'un dispositif complet à 2 électrodes. En résumé, il est impossible de poursuivre les tests de stabilité de Mo₂N_y en H₂SO₄ 0,5M dans ces conditions, et nous nous limiterons donc à l'analyse des CVs des 30 premiers cycles, où aucun cycle redox indiquant l'électrodépôt de platine n'apparaît.

3. Optimisation de l'épaisseur des films minces Mo₂N_y et comparaison avec VN

Une fois que nous avons optimisé le pourcentage de N₂ et la pression de dépôt (40% N₂ et 10⁻² mbar), l'étape suivante est l'étude de l'influence de l'épaisseur du film déposé, l'objectif étant d'atteindre les performances maximales en termes de capacité surfacique tout en maintenant une rétention de capacité et une efficacité coulombique satisfaisantes à cette épaisseur maximale. Cependant, lors de nos essais, nous avons constaté qu'au-delà de 10 heures de dépôt, le film présentait des signes de fissuration. Une des origines habituelles de l'apparition de telles fissures est l'apparition d'une contrainte mécanique qui, au-dessus d'un certain seuil, ne peut plus être accommodée de façon élastique par le film et entraîne l'apparition de fissures. Ce stress interne peut être évalué en mesurant le rayon de courbure du substrat avant et après dépôt en utilisant la formule de Stoney Les détails concernant la formule de Stoney (pour calcul de stress), la méthode de mesure du stress, le type de stress, et l'équipement de mesure seront exposés dans le chapitre 0 suivant, et pour l'instant, il est important de noter la croissance du stress interne du Mo₂N_y, passant de 0,9 MPa pour une épaisseur de 300 nm à 13,7 MPa pour une épaisseur de 1200 nm (voir Tableau IV-4). Ainsi, dans cette configuration, avec les conditions de dépôt et sur ce type de substrat, il nous est impossible de déposer des films de Mo₂N_y plus épais que 10 µm.

Tableau IV-4 : Mesure du stress interne à trois épaisseurs du film Mo₂N_y.

Film mince Mo ₂ N _y	Module de Young E _s [MPa]	Coefficient de Poisson ν _s	Épaisseur du film h _s [m]	Épaisseur du substrat h _f [m]	Rayon de courbure du substrat avant dépôt [m]	Rayon de courbure du substrat après dépôt [m]	Contrainte σ [MPa]
300 nm	130 x 10 ³	0,28	300 x 10 ⁻⁹	260 x 10 ⁻⁶	588	642	0,97
600 nm			600 x 10 ⁻⁹		287	711	7,04
1200 nm			1200 x 10 ⁻⁹		99	495	13,7

Compte tenu de cette limitation en épaisseur, nous avons comparé un film Mo₂N_y à un film VN d'une épaisseur de 9 μm, comme illustré dans la Figure IV.16. Cette figure présente les CVs de VN et de Mo₂N_y dans KOH, sur la même plage de potentiel [-1 à -0,4 V] par rapport à Hg/HgO. Elle révèle une similitude à la fois dans la forme des courbes (système redox à la même position, -0,65 V par rapport à Hg/HgO) et dans les capacités volumiques et surfaciques des deux électrodes. De même, la rétention de capacité (R_c) et l'efficacité coulombique (E_c) lors de cycles prolongés (Figure IV.16c et d) montrent des comportements similaires à VN, avec une très bonne stabilité électrochimique au-delà de 20 000 cycles à 50 mV.s⁻¹. Ces résultats démontrent que les électrodes VN et Mo₂N_y présentent un comportement et des performances comparables. Cependant, comme précédemment mentionné, l'inconvénient significatif du Mo₂N_y réside dans le stress interne du film, limitant l'épaisseur maximale que nous pouvons déposer à 10 μm, en contraste avec le VN pour lequel nous avons réussi à atteindre une épaisseur de 32 μm.

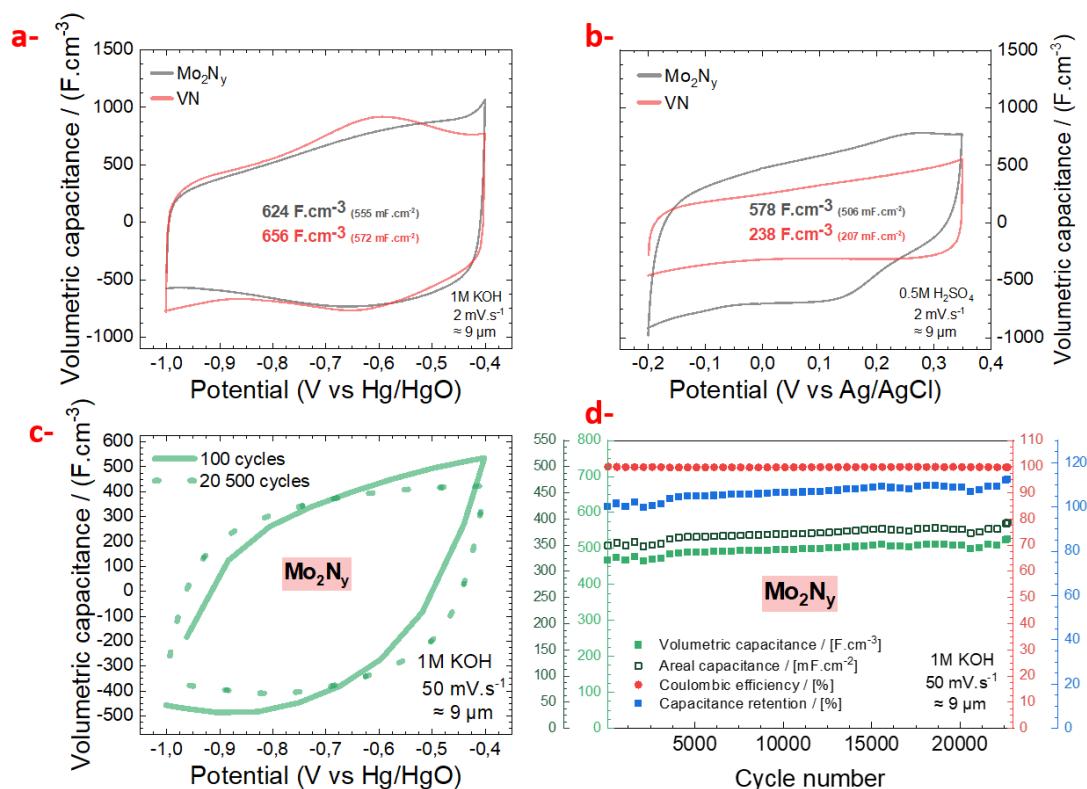


Figure IV.16 : a) Comparaison des courbes de voltammétrie cyclique (CV) entre Mo₂N_y et VN dans KOH 1M à 2 mV.s⁻¹. b) Comparaison des courbes de voltammétrie cyclique (CV) entre Mo₂N_y et VN dans H₂SO₄ 0,5M à 2 mV.s⁻¹. c) Évolution des CV de VN et de Mo₂N_y après 20 500 cycles à 50 mV.s⁻¹ dans KOH 1M. d) Graphique illustrant la capacité volumique (vert clair), la capacité surfacique (vert foncé), l'efficacité coulombique (rouge) et la rétention de capacité (bleu) pour des cycles prolongés à 50 mV.s⁻¹ dans KOH 1M en tant qu'électrolyte.

En ce qui concerne les performances en électrolyte acide 0,5 M H₂SO₄, il est intéressant de noter une différence significative dans la forme des CV, ainsi qu'une capacité (volumique et surfacique) du Mo₂N_y plus de deux fois supérieure à celle du VN. Cependant, en raison du phénomène d'électrodépôt de

platine sur l'électrode de travail (VN ou Mo₂N_y), nous ne pouvons pas conclure sur la stabilité de ce nitrure de molybdène dans cette configuration à trois électrodes.

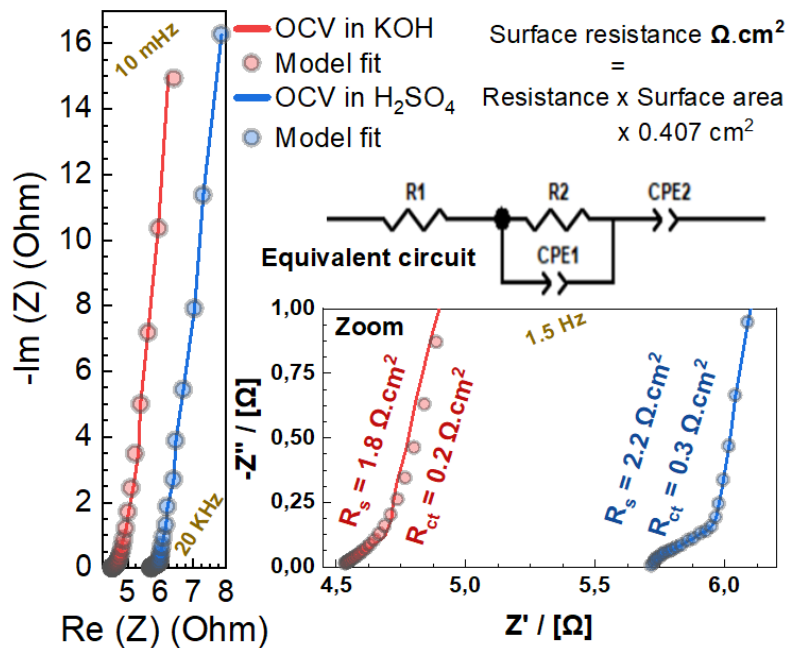


Figure IV.17 : Mesure de la spectroscopie d'impédance électrochimique évaluée dans 1 M KOH et 0,5 M H₂SO₄ à la tension de circuit ouvert après stabilisation. Le modèle de fit utiliser pour ajuster le tracé est représenté dans la figure.

Nous avons également étudié les films de Mo₂N_y déposés à 40%N₂ sous 10⁻² mbar par spectroscopie d'impédance complexe, et modélisé son évolution en utilisant un modèle de circuit équivalent proche de celui utilisé pour le VN (Figure III.25f). L'allure générale de l'impédance en circuit ouvert (OCV) du Mo₂N_y dans les électrolytes KOH et H₂SO₄ (Figure IV.17) présente des ressemblances fortes avec celle du VN dans le KOH, ce qui suggère des comportements électrochimiques similaires. En examinant les valeurs de résistance en série (R_s), nous notons pour Mo₂N dans KOH (et dans H₂SO₄), possède une résistance en série légèrement supérieure à celle du VN, mais toujours relativement faible, un aspect essentiel pour garantir une performance optimale en tant que matériau électrochimique bifonctionnel. De plus, la résistance de transfert de charge, un paramètre également critique pour évaluer l'efficacité potentielle d'un matériau en tant que collecteur de courant, montre des résultats quasi identiques à ceux du VN. Cette observation suggère que, malgré de légères variations de la résistance en série, Mo₂N_y à 40%N₂ conserve une excellente capacité de transfert de charge, un élément fondamental pour les performances en tant que matériau pseudocapacitif. Dans l'ensemble, ces résultats d'impédance renforcent la conviction que le Mo₂N à 40%N₂, déposé à 10⁻² mbar, représente un matériau prometteur à la fois en tant que collecteur de courant et matériau pseudocapacitif pour les supercondensateurs à base d'électrode Mo₂N_y.

4. Conclusion

Au cours de cette étude préliminaire sur le nitrure de molybdène en couches minces, nous avons procédé à la caractérisation électrochimique de l'électrode pseudocapacitive Mo₂N_y en nous concentrant particulièrement sur la détermination de sa fenêtre de stabilité électrochimique (ESW). Au départ, nous étions motivés par le désir de comparer le comportement du Mo₂N_y avec celui du nitrure de vanadium VN, en identifiant la plage de potentiel dans laquelle ces deux matériaux pouvaient fonctionner de manière optimale. Cependant, nos investigations initiales dans un électrolyte KOH 1M ont révélé que le Mo₂N_y et le VN partagent la même fenêtre de potentiel ([-1 à -

0,4 V] par rapport à Hg/HgO), excluant cette possibilité. Ceci nous a cependant incités à explorer d'autres électrolytes pour différencier ces matériaux.

Ainsi, nous avons examiné le comportement de Mo_2N_y dans un électrolyte H_2SO_4 0,5M, qui montre une fenêtre en potentiel également identique à celle du VN. Dans Na_2SO_4 0,5M, l'ESW est de 1,05 V par rapport à Ag/AgCl, mais avec une capacité surfacique environ dix fois inférieure à celle mesurée pour les mêmes épaisseurs de films VN et Mo_2N_y dans KOH et H_2SO_4 (Figure VII.28d en annexe).

Compte tenu de l'allure des courbes en CV, de la capacité volumique à différents taux de cyclage, et de la stabilité électrochimique (dans le cas de l'électrolyte KOH), nous avons pu identifier les paramètres de dépôt optimaux pour le Mo_2N_y , à savoir un pourcentage de 40% de N_2 et une pression de 10^{-2} mbar, dans les deux électrolytes KOH et H_2SO_4 .

Un problème inattendu s'est manifesté au cours de cette étude est le phénomène d'électrodépôt de platine sur l'électrode de travail, qui nous a empêché d'évaluer la stabilité à long terme dans l'électrolyte H_2SO_4 .

Par ailleurs, l'évolution du stress interne dans les couches de Mo_2N_y nous a limités en termes d'épaisseur de dépôt, ne permettant pas de dépasser 10 μm . Cette contrainte mécanique devra être prise en compte dans la conception des AMSC.

Enfin, nous avons observé des performances électrochimiques similaires entre VN et Mo_2N_y dans l'électrolyte KOH, ce qui les place « en concurrence directe » pour le rôle d'électrode négative dans la fenêtre [-1 à -0,4 V] par rapport à Hg/HgO.

Dans l'électrolyte H_2SO_4 0,5M, Mo_2N_y semble plus performant que le VN, où il présente des performances notables sur la fenêtre [-0,2 à 0,35 V] par rapport à Ag/AgCl. Cela suggère que le Mo_2N_y pourrait être un candidat prometteur pour un AMSC fonctionnant dans ce milieu.

L'étape suivante consistera donc à identifier un matériau candidat adéquat qui puisse être associé au Mo_2N_y en configuration à deux électrodes. Cette configuration permettra de tester à la fois la stabilité à long terme et la densité d'énergie et de puissance de cet AMSC, ouvrant la voie à des avancées significatives dans le domaine des MSCs à base de nitrure de molybdène.

V. Mise en place préliminaire d'une méthode de cartographie à l'échelle d'un wafer complet pour la caractérisation de films minces

A. Introduction

Comme déjà évoqué, l'impulsion incessante vers la miniaturisation et l'autonomie dans le domaine des technologies électroniques a ouvert la voie à une demande croissante de micro-dispositifs efficaces pour le stockage d'énergie. L'évolution des micro-batteries (Li-ion & Na-ion) ou des MSCs à base de films minces s'avère être une avenue prometteuse pour alimenter les capteurs connectés, étant donné que leur méthode de fabrication est compatible avec les techniques prévalentes dans l'industrie microélectronique. Ces dispositifs de stockage d'énergie électrochimique miniaturisés peuvent donc être intégrés sans effort dans des systèmes électroniques embarqués. Toutefois, le passage de la phase de recherche en laboratoire à la production industrielle (l'upscaling) requiert une analyse approfondie de l'homogénéité et de la reproductibilité des films minces sur des substrats de grande taille, un prérequis essentiel pour la fabrication collective de centaines, voire de milliers de micro-dispositifs sur un seul wafer.

Dans ce contexte, notre équipe de recherche a engagé une étude préliminaire visant à élaborer une stratégie de cartographie exhaustive pour la caractérisation des électrodes sur un wafer complet de 4 pouces, au lieu de regarder, comme habituellement en laboratoire, un seul échantillon (« petit », en général une taille de l'ordre du cm^2). Cette démarche vise ultimement à établir un protocole robuste en vue d'un transfert technologique vers l'échelle industrielle, où des wafers de diamètres supérieurs sont couramment employés pour minimiser les coûts de production tout en maximisant le rendement des dispositifs.

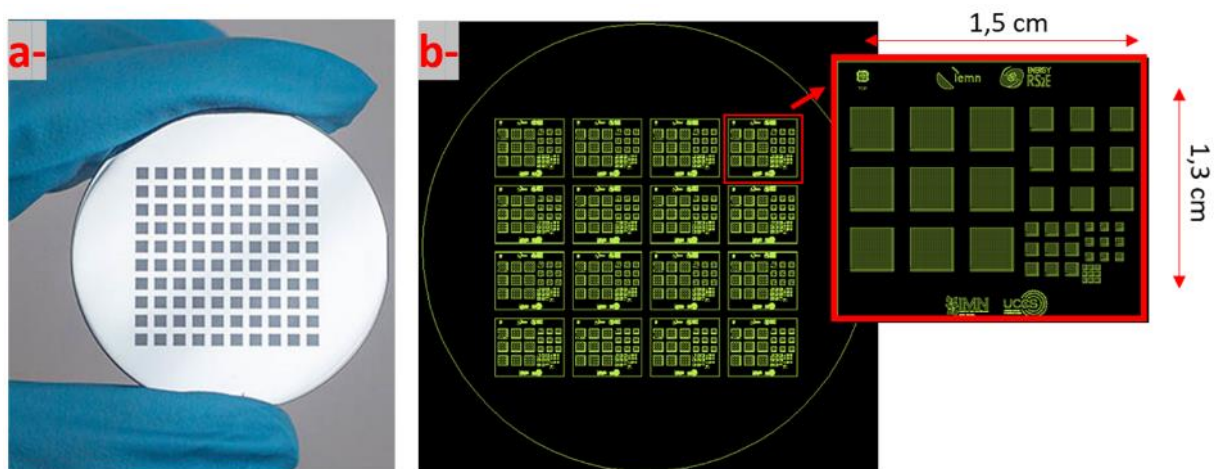


Figure V.1 : a) Image de micro-dispositifs élaborés sur un wafer de silicium. b) Schéma du masque utilisé pour la fabrication de nos micro-dispositifs (NB: sur ce masque dédié à un autre développement, plusieurs dimensions de dispositifs sont gravées).

En microélectronique, la fabrication de dispositifs, notamment des MSCs dans notre cas, se réalise en batch sur des wafers de silicium, comme illustré en Figure V.1 par une photo (a) d'un wafer et en (b) les plans destinés à la fabrication de masques pour la préparation de nos MSCs. Des dépôts hétérogènes pourraient entraîner des distributions de propriétés et des performances inégales entre chaque micro-dispositif fabriqué, variant selon la position sur le wafer. Il est donc impératif d'explorer l'homogénéité de nos dépôts à l'échelle du wafer dans son ensemble.

Notre investigation a été structurée autour de plusieurs axes de caractérisation essentiels, exploitant une diversité de techniques de cartographie afin de sonder l'homogénéité ou l'inhomogénéité de nos films sur une échelle étendue. Cette démarche a inclus la cartographie électrochimique via la

voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance, la cartographie de la conductivité ou de la résistivité électrique, la cartographie structurale via la diffraction des rayons X (DRX) pour évaluer l'orientation préférentielle des cristallites, la cartographie Raman pour l'analyse des liaisons chimiques et des phases cristallines, ainsi que la cartographie du stress interne ou des déformations dans les films de VN et Mo₂N_y à différentes épaisseurs.

Ces techniques de cartographie ont été déployées pour englober l'intégralité de la surface du wafer de 4 pouces, fournissant ainsi un panorama précis de l'homogénéité des propriétés des films minces. Cette étude préliminaire marque la première étape vers la compréhension approfondie des défis et des potentialités associés au transfert de la technologie de dépôt par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive de nos films minces vers une production à grande échelle. Les données recueillies serviront de fondement pour l'élaboration de stratégies d'optimisation visant à garantir l'uniformité et la reproductibilité des propriétés des films minces, des paramètres clés pour la réussite de l'upscaling industriel de cette technologie prometteuse.

B. Caractérisation préliminaire de la couche mince de nitrure de vanadium déposée sur un wafer de 4 pouces

Pour cette étude, nous avons utilisé la configuration optimale de dépôt déterminée dans le Chapitre III, et choisi de travailler sur un film d'épaisseur $\approx 10 \mu\text{m}$ (la Figure V.2). Contrairement aux essais précédents où des petits fragments de substrat de silicium étaient utilisés pour trouver les conditions optimales, nous avons travaillé sur un wafer de silicium complet de 4 pouces sans revêtement de Si₃N₄.

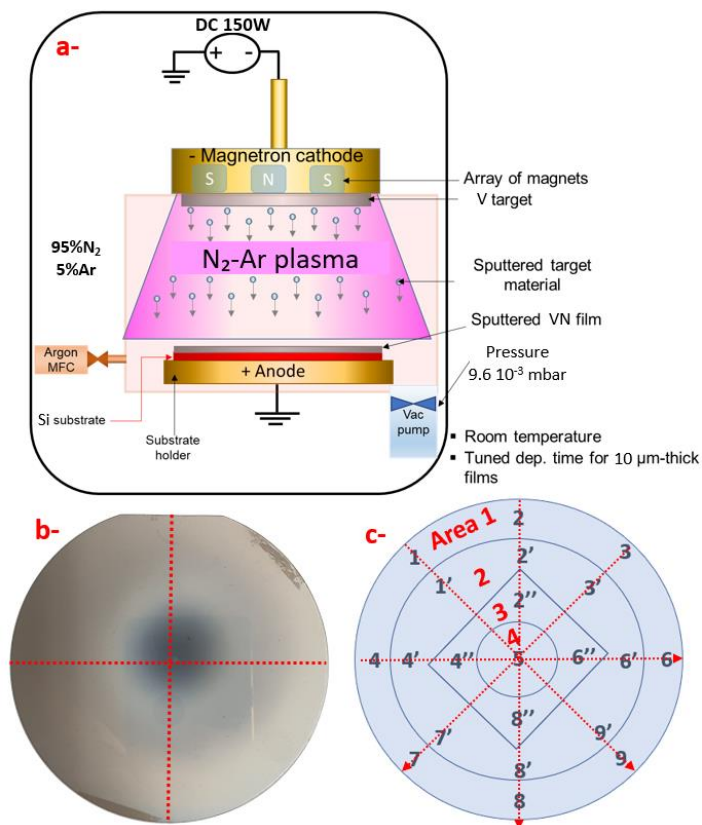


Figure V.2 : a) Illustration schématique de la configuration de dépôt, incluant les paramètres exploités. b) Photographie du film de VN déposé sur un wafer de silicium de 4 pouces (les deux marques visibles sur les bords correspondent à des résidus d'adhésif du ruban utilisé pour fixer le wafer, qui n'ont pas pu être totalement éliminés). c) Schéma représentatif des zones de mesure définies sur le wafer, accompagnées de leurs numérotations respectives.

Il est important de noter que pour tout dépôt d'une durée supérieure à 1 heure, nous adoptons systématiquement une approche méthodologique spécifique pour assurer la qualité du film. Cette méthode consiste en un cycle alterné de dépôt de 30 minutes suivi d'une période de repos de 30 minutes, comme établi lors de nos expérimentations précédentes. Cette alternance est cruciale pour réguler la température pendant le dépôt, évitant ainsi les surchauffes susceptibles de provoquer des fissures dans la cible, et garantit que le processus se déroule à une température proche de la température ambiante.

La Figure V.2b présente une photo en microscopie optique de la couche mince VN obtenue sur le wafer de silicium (substrat Si (100)). Une inspection visuelle révèle une hétérogénéité de teinte manifeste, illustrée par une variation de couleur du gris foncé au centre à un gris plus clair vers la périphérie de la tache observée. Cette hétérogénéité pourrait émaner de divers facteurs inhérents aux variations microstructurales, à la topologie de surface ou au stress interne du film. Il est possible par exemple que ces variations résultent de la distribution thermique inégale sur la surface du wafer au cours du dépôt, induisant ainsi des différences de stress interne, susceptibles d'altérer la microstructure et la topologie de la surface du film.

De plus, il est observé que le centre de la tâche n'est pas parfaitement aligné avec le centre du wafer, bien que le porte-substrat utilisé soit spécifiquement conçu pour un wafer de 4 pouces, assurant un positionnement précis. Cette discordance pourrait être attribuée à un léger décalage dans la position des aimants du système magnétron, où la cible est fixée. Cette configuration pourrait engendrer une concentration des flux de pulvérisation légèrement excentrée, influençant ainsi la distribution des matériaux déposés sur la surface du wafer.

La complexité et l'interaction de ces paramètres soulignent l'importance cruciale d'une compréhension approfondie des mécanismes régissant le processus de pulvérisation cathodique en atmosphère réactive, ainsi que l'impact de ces conditions sur l'homogénéité des couches minces obtenues. Ces observations préliminaires serviront de base pour les analyses détaillées et les caractérisations des propriétés du film, qui seront explorées dans les sections suivantes de ce chapitre.

Dans le but de simplifier et optimiser la caractérisation à grande échelle, nous avons dans un premier temps subdivisé le wafer en plusieurs zones circulaires, numérotées de 1 à 4 (voir Figure V.2.c). Chacune de ces zones comporte des points de mesure spécifiques, permettant ainsi une analyse structurée et systématique sur l'ensemble du wafer. Au total, pour certaines techniques de caractérisation, nous examinons 21 points de mesure distincts. Cette approche nous permet de recueillir des données précises sur l'homogénéité ou l'hétérogénéité des propriétés du film sur toute la surface du wafer, facilitant ainsi une analyse exhaustive des paramètres clés qui influent sur la qualité et la performance de nos films minces VN.

C. Analyse de la conductivité, de la microstructure et de la structure à l'échelle du wafer

Nous avons dans un premier temps entrepris une cartographie de la résistivité/conductivité d'un wafer complet en employant la technique de courant de Foucault exposée précédemment dans la partie II.A.6. Les résultats bruts sont donnés dans la Figure V.4a. Cependant, la donnée intrinsèque qui nous intéresse, la conductivité, est corrélée à l'épaisseur de matériau à tester. Il est donc avant toute conclusion, indispensable de mesurer avec précision l'épaisseur de notre film de VN, et d'examiner la présence éventuelle d'un gradient (significatif ou pas) d'épaisseur à l'échelle du wafer. Pour réaliser cette mesure, le clivage de l'échantillon suivi d'une observation au microscope électronique à balayage (MEB) s'est avéré nécessaire. Comme illustré dans la Figure V.3a, le wafer a été clivé en 21 parties passant toutes par le centre de la tâche, puis l'épaisseur a été mesurée au MEB,

et les résultats sont reportés dans l’histogramme Figure V.2b. Un gradient d’épaisseur est observé, avec une épaisseur maximale au centre de la tache et une diminution de 20 et 33% respectivement, sur chaque bord du wafer. Cette variation d’épaisseur n’est pas symétrique, en lien avec le décentrage de la tâche mentionné précédemment. Nous avons répété cette mesure avec différentes cibles plus ou moins usées, et ce gradient s’avère être plus prononcé lorsque la cible est davantage consommée (Figure V.2b), probablement en raison de l’effet du magnétron, voir Tableau V-1.

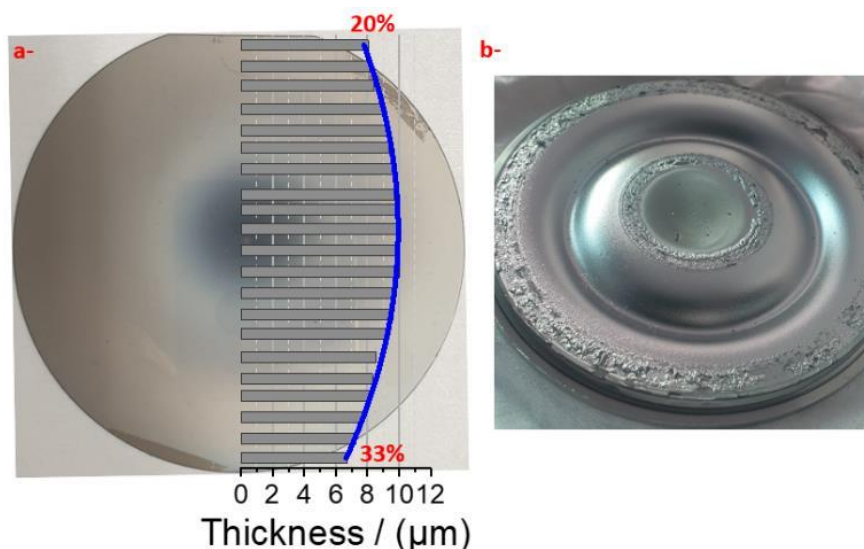


Figure V.3 : a) Illustration du wafer agrémenté d'un histogramme superposé, indiquant les épaisseurs mesurées par MEB suite au clivage du wafer en fonction de la position respective sur celui-ci. b) Photo d'une cible utilisée et consommée.

Tableau V-1 : Variation de l'épaisseur des films en fonction de la position sur le wafer (centre versus bord) pour différents matériaux déposés, états de la cible (neuve ou usée), et conditions de dépôt. Les pourcentages de perte d'épaisseur aux bords ainsi que la perte d'épaisseur moyenne sont également présentés.

Matériau déposé	Etat de la cible	Épaisseur au centre (nm)	Épaisseur sur le bord (nm)	Perte d'épaisseur sur le bord (%)	La moyenne de perte d'épaisseur sur le bord (%)
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_y$ (10%N ₂)	Très usé	866	565	35%	34.5%
		1680	1110	34%	
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_y$ (10%N ₂)	Etat normal	325	293	9.8%	14.2%
		630	507	19.5%	
		1280	1106	13.5%	
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_y$ (40%N ₂)	Etat normal	389	310	20.3%	21.5%
		774	613	20.8%	
		1648	1293	21.5%	
		4894	3738	23.6%	
VN (OC)	Très usé	9759	6149	37%	35.5%
		10100	6700	33.6%	
	Etat normal	307	246	19.8%	22.2%
577	435	24.6%			

Une fois ce gradient d'épaisseur à travers le wafer évalué, et en considérant que cette mesure sur une ligne représente une symétrie radiale, nous avons procédé à une correction des données brutes (Figure V.4a) pour nous permettre une analyse fiable de la conductivité à l'échelle du wafer. La cartographie de la conductivité, considérant une épaisseur constante de 10 μm, seule donnée fournie par l'appareillage a donc été recalculée sur 5 zones différentes avec des épaisseurs inférieures, en relation

avec les mesures MEB (Figure V.3a), permettant ainsi d'obtenir des valeurs de conductivité correctes. Cette analyse souligne l'importance de la connaissance de l'épaisseur du film dans la détermination de la résistivité, valeur qui nous est pour le moment difficile d'obtenir à l'échelle du wafer complet sans le découper. Grâce à notre division du wafer en plusieurs anneaux selon des intervalles d'épaisseur d'un micron, nous remarquons une variation de la conductivité de notre film allant de 95 S.cm^{-1} (au centre du wafer) à 230 S.cm^{-1} (au bord du wafer), comme le montre la Figure V.4b, avec une barre d'erreur estimée de 15 S.cm^{-1} . Il est à noter que d'autres études ayant employé le même équipement (SEMILAB WT 2000 PVN) pour réaliser des cartographies de conductivité, attestent de la pertinence de cette approche ^{596,597}.

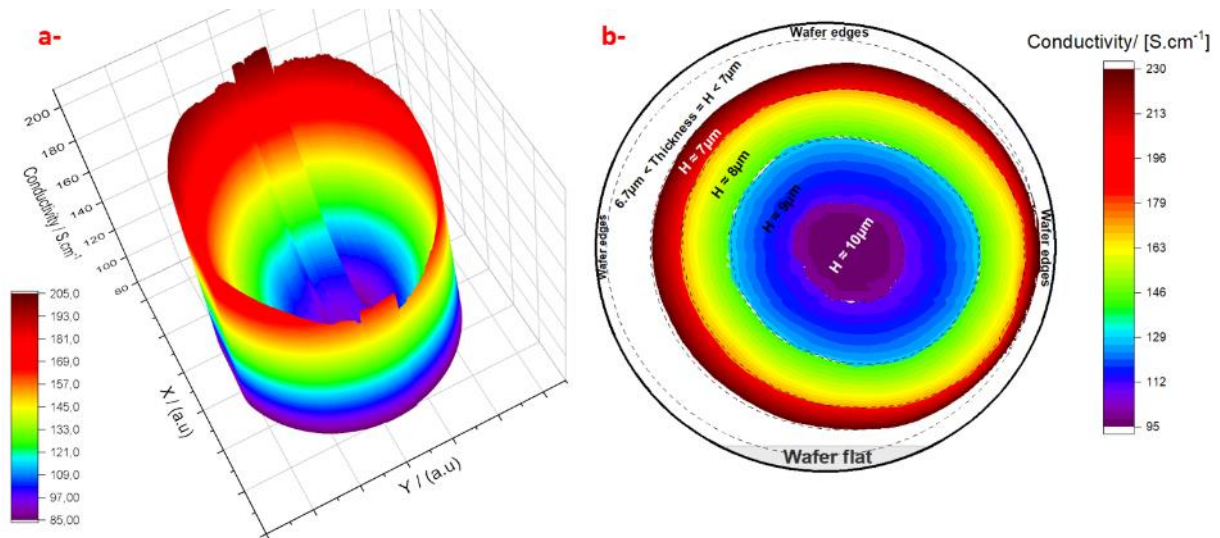


Figure V.4 : a) Cartographie 3D de la conductivité sur le wafer, basée sur une épaisseur constante de $10\mu\text{m}$. b) Cartographie 2D de la conductivité du film VN sur le wafer, avec prise en compte des variations d'épaisseur, permettant une estimation plus précise de la conductivité.

La conductivité, comme nous l'avons analysée, est étroitement liée à l'épaisseur du film de VN déposé sur le wafer. Les variations observées dans la conductivité en fonction de la position sur le wafer peuvent également être le reflet des variations microstructurales au niveau local. Ainsi, pour obtenir une compréhension holistique des propriétés électriques du film, il est impératif d'examiner également la microstructure. Une cartographie de la microstructure peut révéler des informations précieuses sur la distribution des phases, la taille des grains, la densité des défauts, les orientations préférentielles et d'autres paramètres microstructuraux qui peuvent influencer directement les propriétés. En ce sens, une cartographie détaillée de la microstructure du film à l'échelle du wafer est présentée dans la partie suivante, permettant ainsi d'établir des corrélations entre conductivité et microstructure, et de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents régissant les propriétés électriques du film de VN.

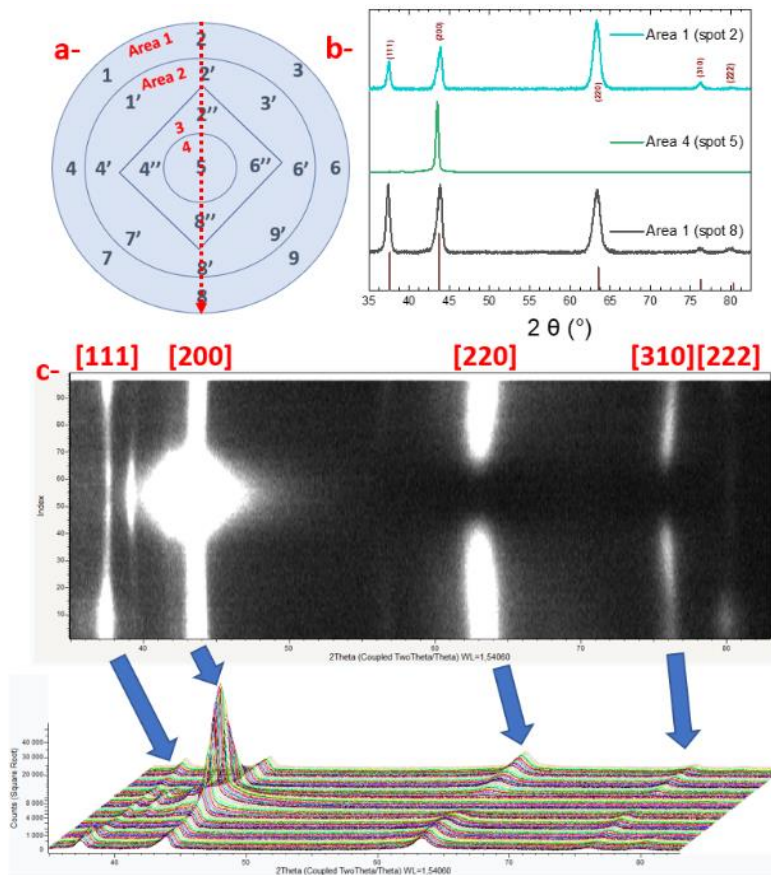


Figure V.5 : a) Schéma illustrant le segment en pointillés rouges pour l'analyse DRX sur le wafer. b) Trois diffractogrammes DRX représentés pour les surfaces 1, zone 2; surface 4, zone 5; et surface 1, zone 8. c) Superposition des intensités des diffractogrammes en représentation 2D et 3D pour tous les points du segment analysé en DRX.

Dans l'objectif d'évaluer de manière approfondie la microstructure du film de VN déposé sur le wafer, nous avons dans un premier temps réalisé une analyse par micro-diffraction (taille du spot = 400 μm) d'une ligne telle qu'illustrée sur la Figure V.5a. Le long de cette ligne, un point de mesure (un diffractogramme de 15 min) est enregistré par pas d'un millimètre. Cette stratégie a permis d'identifier des variations très significatives des diffractogrammes, indiquant des orientations préférentielles au sein du film très différentes selon la position sur le wafer. Par exemple, la Figure V.5b donne la superposition 2D des diffractogrammes DRX, des zones distinctes ont été mises en exergue le long du segment analysé. Notamment, un changement notable dans l'orientation préférentielle est observé, caractérisé par la disparition des orientations (111) et (220), accompagnée d'une intensification notable du pic (200) au centre du wafer, soit la zone 4, comme illustré dans les représentations 2D et 3D de la Figure V.5c. Ces observations suggèrent une transition dans l'orientation cristalline favorisée.

Pour une compréhension exhaustive de ces phénomènes à l'échelle du wafer, une cartographie complète a été réalisée, englobant plus de 500 points d'analyse sur l'ensemble de la surface du wafer, comme détaillé dans la Figure V.6. Si maintenant, sur ces 500 diffractogrammes, on extrait l'intensité intégrée de chaque pic de Bragg et que l'on trace en 2D la répartition des intensités en fonction de la position sur le wafer, on reconstruit des cartographies d'intensité. On voit clairement, par exemple pour la famille de plan (h00) que le maximum d'intensité se trouve quasiment au centre du wafer (à mettre en regard de l'aspect optique qui montrait une trace plus sombre au centre). On pourrait à première vue attribuer cette variation d'intensité à la variation d'épaisseur, mais, les rapports d'intensité varient de 1 à 286, très loin des $\sim 25\%$ de variations d'épaisseurs observés précédemment. Il y a clairement un changement d'orientation préférentielle en fonction de la position sur le wafer.

Cette variation d'orientation est également visible pour les autres familles de plan (hhh) et (hh0). Dans une moindre mesure, des variations des largeurs à mi-hauteur sont observées, comme le présente la Figure VII.29 en annexe.

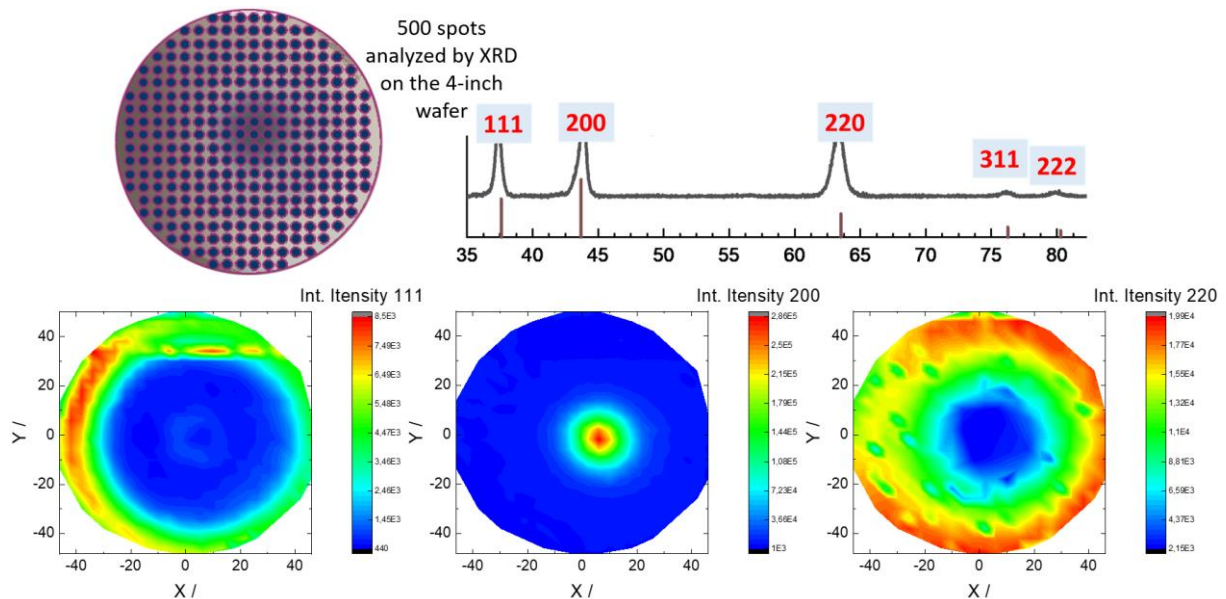


Figure V.6 : Cartographie complète du wafer à partir de plus de 500 points d'analyse sur toute la surface. Représentation 2D de l'intensité des plans de diffraction (111), (200) et (220).

Il est clair à cette étape, qu'il existe des variations importantes de la microstructure des matériaux déposés, très dépendant de la position du wafer. Avant de corrélérer ces changements de microstructure aux propriétés électrochimiques, il est important également de vérifier si, d'un point de vue plus « liaison chimique », de telles variations existent. Nous avons donc entrepris une cartographie par spectroscopie Raman.

D. Cartographie Raman : Une caractérisation précise de l'homogénéité à l'échelle locale

La cartographie Raman, de par sa sensibilité et sa capacité à fournir une analyse spatialement résolue, s'est établie comme un outil indispensable dans la caractérisation des matériaux à l'échelle nanométrique. Par exemple, cette technique se révèle cruciale dans l'évaluation des films minces à base de dichalcogénures de métaux de transition et de graphène, des matériaux 2D qui trouvent des applications prometteuses dans divers domaines tels que la nanoélectronique et l'optoélectronique. L'examen des vibrations spécifiques des atomes au sein de ces matériaux permet l'identification précise des phases et l'évaluation de l'uniformité et de l'épaisseur sur des zones larges ^{598,599}. La cartographie Raman peut également servir à déterminer l'épaisseur de films de WS_2 , en se basant sur les différences de fréquence entre les pics caractéristiques des modes de vibration ^{599,600}. Les informations obtenues par cette technique contribuent à l'amélioration des procédés de croissance des films, ce qui est crucial pour l'application de tels films de WS_2 dans des dispositifs nanoélectroniques. Par ailleurs, elle offre une approche répétable et précise pour caractériser les films à différentes étapes de la fabrication, en offrant une visualisation spatiale des variations structurales sur de grandes surfaces ⁵⁹⁹. Dans le domaine du graphène, la cartographie Raman est employée pour caractériser l'épaisseur des couches, la qualité cristalline et l'uniformité du matériau sur une grande échelle. La corrélation entre les intensités des bandes Raman caractéristiques permet de révéler la quantité de couches de graphène et d'identifier les défauts cristallins, des informations cruciales pour l'optimisation des procédés de synthèse et le contrôle qualité ⁶⁰¹. Notamment, elle fournit des données

précieuses pour l'optimisation de la production de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en aidant à l'identification des zones de différence d'adhésion entre le graphène et le substrat, ce qui est important par exemple pour le développement de capteurs de gaz pour la détection d'hydrogène ⁶⁰¹.

Dans le contexte de notre recherche, nous avons cherché à vérifier l'homogénéité de nos échantillons à travers la superposition des spectres. Notre but initial était de procéder à une analyse ponctuelle en différents endroits du wafer comme le montre la Figure VII.30 en annexe. Cette approche préliminaire n'a montré aucun changement flagrant de signature Raman sur les 9 points analysés. Par conséquent, nous avons envisagé de passer au mode cartographie sur l'ensemble du wafer. Toutefois, la complexité de réaliser une cartographie complète à l'échelle du wafer est ressortie, notamment en raison de la limitation sur le pas entre chaque mesure qui ne peut excéder, avec la machine nous nous sommes équipés, quelques dizaines de microns. Ceci est dû aux contraintes associées à l'ajustement de la distance entre l'objectif (x100) de l'autofocus et la surface du film, en évitant tout risque d'endommagement de l'objectif (lentille) dû au contact avec la surface du film.

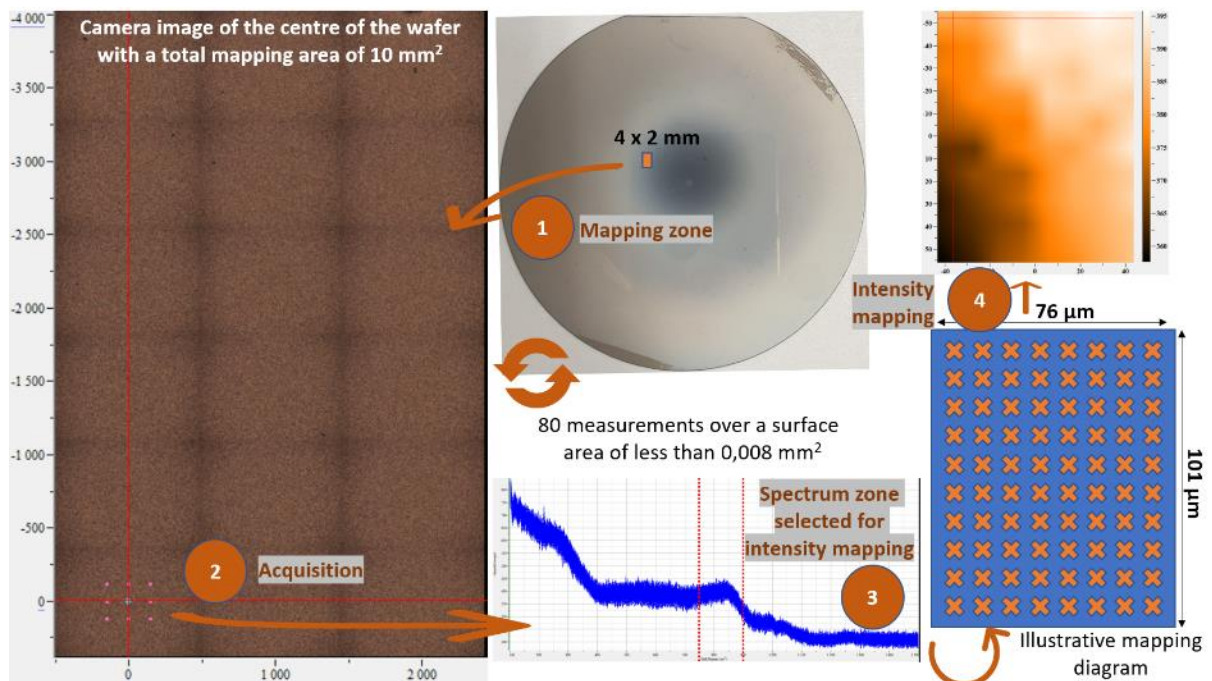


Figure V.7 : Illustration des étapes et des dimensions de micro-cartographie Raman sur l'échantillon VN après dépôt, montrant la superposition des 80 spectres Raman obtenus sur une zone 8.10^{-3} mm^2 , et la cartographie intensité d'un pic de la superposition des spectres. L'analyse a été effectuée avec un laser vert d'une énergie de 2.33 eV.

En tenant compte de ces défis, nous avons opté pour des micro-cartographies localisées de 10 mm^2 , subdivisées en 1250 petites surfaces de 8.10^{-3} mm^2 que nous pouvons afficher et analyser avec le logiciel LabSpec comme explicité dans la Figure V.7. Bien que cette méthode automatisée soit très chronophage, elle nous permet d'éviter les risques associés à une cartographie complète du wafer. Actuellement, nous sommes en train de réaliser ces micro-cartographies localisées sur différents endroits du wafer. Cependant, en se basant sur les 80 spectres analysés présentés dans la Figure V.7, une homogénéité de composition des phases présentes en surface a été observée. Nous avons également analysé le wafer VN $10 \mu\text{m}$ avant et après l'analyse électrochimique, et comme le montre la Figure V.8, la signature de l'échantillon après analyse électrochimique (que nous exposons la partie suivante) est légèrement différente, avec des pics légèrement prononcés indiquant probablement la présence de V_2O_5 ^{492,513} (nous reviendrons sur ce point plus tard).

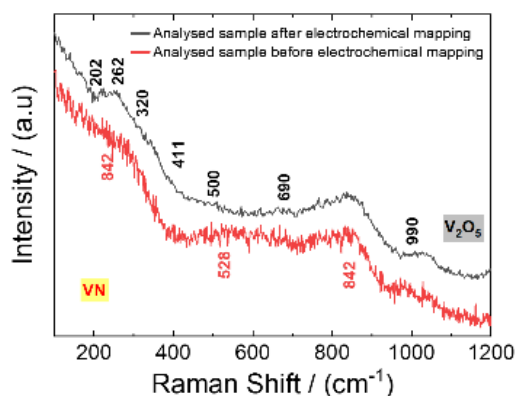


Figure V.8 : Comparaison des spectres Raman avant et après l'analyse électrochimique.

Ainsi, la cartographie Raman s'avère être un outil utile dans notre étude, bien que son application soit entravée par des contraintes techniques. Elle reste néanmoins importante pour la compréhension de la composition et de la structure de nos échantillons, et pour la réalisation de comparaisons pertinentes avant et après les analyses électrochimiques. Ainsi, contrairement aux cartographies en micro-diffraction, nous n'avons pas observé de changement radical de signature Raman en fonction de la position sur le wafer, ce qui traduit une homogénéité chimique à cette échelle, que ce soit sur les couches 'pristine', ou après cyclage électrochimique.

E. Cartographie électrochimique et spectroscopie d'impédance sur wafer VN

Afin d'élaborer une cartographie électrochimique à l'échelle du wafer sans le cliver, un banc de mesure électrochimique a été développé en collaboration avec K. Robert, ingénieur de recherche à l'IEMN, comme illustré à la Figure V.9. Cette installation comprend une platine motorisée XYZ, sur laquelle un porte-échantillon en téflon spécialement usiné pour des wafers de 4 pouces est monté. Un châssis situé au-dessus comporte deux micro-positionneurs. L'un est équipé d'une cellule abritant un réservoir d'électrolyte et en téflon et une électrode de référence, tandis que l'autre maintient une aiguille en tungstène sur le wafer pour établir le contact électrique sur l'électrode de travail. Grâce à cette conception, nous avons été en mesure de cartographier intégralement le wafer et d'analyser 21 points distincts sans avoir à cliver notre wafer.

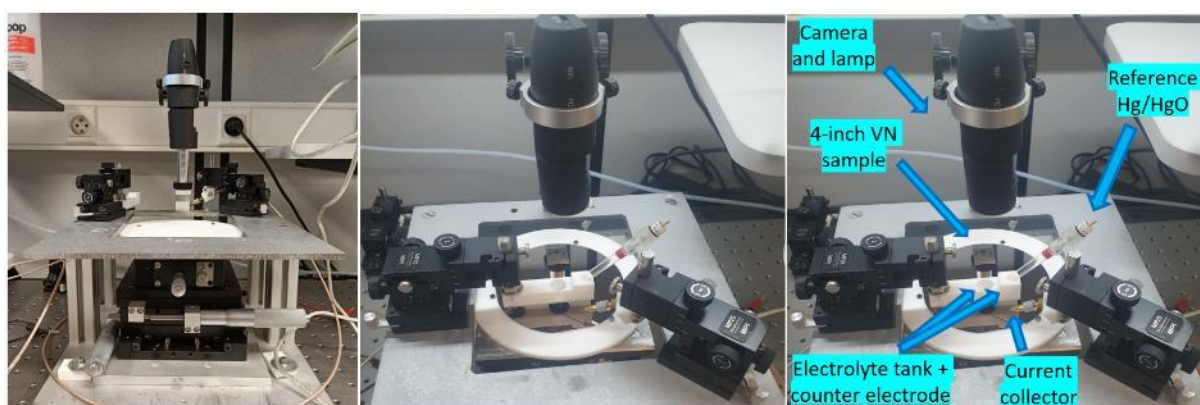


Figure V.9 : Photos de la station d'analyse électrochimique sous pointe, conçue pour la cartographie électrochimique à l'échelle du wafer 4 pouces, montrant la platine manuelle XYZ, le porte-échantillon en téflon, ainsi que les positionneurs manuels équipés respectivement d'une cellule électrochimique et d'une aiguille en tungstène pour le contact électrique.

Les essais de cyclage sur notre échantillon de VN de 10 μm ont été effectués à divers régimes sur 21 points du wafer dans KOH 1M, comme représenté sur la Figure V.10a. La Figure VII.31 en annexe présente les valeurs de capacité surfacique correspondantes sous forme de cartographie 2D. Une

variation est observée, avec des valeurs de capacité surfacique variant entre 195 et 403 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette forte variation de la capacité, maximale au centre, est probablement en partie lié au gradient d'épaisseur déjà observé (plus d'épaisseur implique plus de matériau actif et donc une capacité plus élevée). Il n'est pas exclu non plus une influence de l'orientation préférentielle mais celle-ci reste à mettre en évidence avec une étude systématique sur des matériaux épitaxiés (sur un substrat de MgO). Enfin, il reste à noter que la plus faible conductivité électrique mesurée au centre du wafer (zone 5) se reflète également par une capacité plus faible à haut régime ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), c'est-à-dire des régimes où la résistance du matériau est un paramètre limitant (voir la Figure VII.31 en annexe).

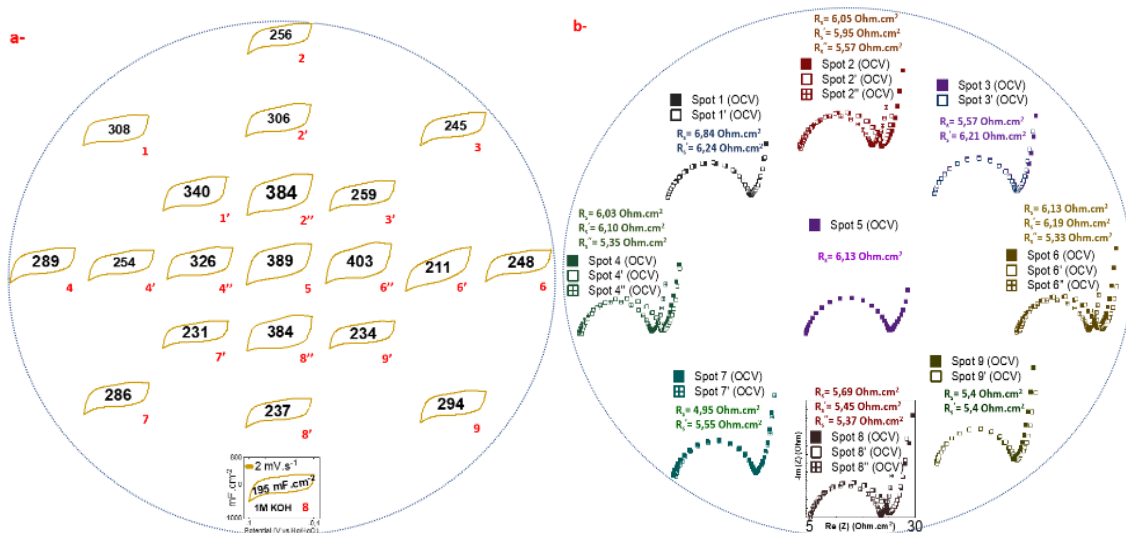


Figure V.10 : a) CVs des 21 points d'analyse sur le wafer complet VN, à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans KOH 1M. b) Spectroscopie d'impédance illustrant la variation de la résistance en série et la résistance au transfert de charge à travers différents points du wafer.

Nous avons également entrepris de mesurer plusieurs points sur notre wafer par spectrométrie d'impédance complexe à l'OCV. (Figure V.10b). Les résistances en série (R_s) sont légèrement supérieures à celles rapportées pour des échantillons de VN de même épaisseur dans le chapitre III, variation qui pourrait être attribuée aux nettoyages récurrents après chaque cycle, oxydant petit à petit la surface de VN, comme déjà illustré dans la Figure V.8, avec la présence probable de V_2O_5 . Par ailleurs, la multiplication des connexions électriques nécessaires pour ces mesures conduit à une augmentation notable de la résistance de transfert de charge (R_{ct}), symbolisée par le demi-cercle dans le diagramme de Nyquist.

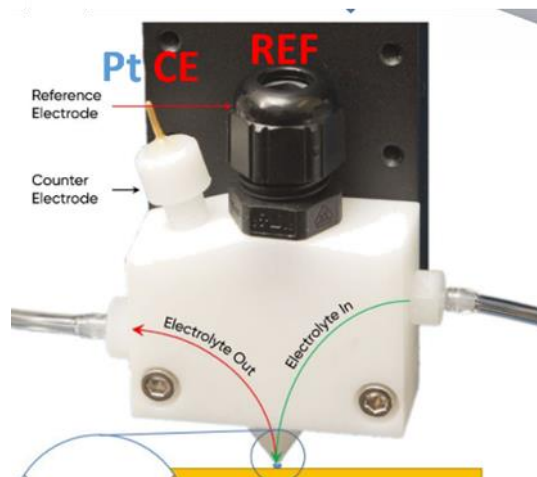


Figure V.11 : Photo de la cellule électrochimique V2, en microgouttes, permettant une étude électrochimique précise, une meilleure résolution spatiale, sans risque de débordement ou d'évaporation de l'électrolyte.

L'analyse manuelle de chaque zone s'est avérée être un processus très chronophage, en outre compliqué par des problèmes de fuites d'électrolyte et une évaporation durant le cyclage, affectant la concentration de notre sel dans l'électrolyte et augmentant en partie la R_s . En réponse, une version améliorée, entièrement automatisée et repensée avec une nouvelle cellule de mesure dans une goutte (voir Figure V.11) est en cours de conception pour automatiser et programmer le processus via le logiciel EC-Lab, permettant à terme des analyses précises en microgouttes sur une large surface du film sans clivage.

F. Analyse et comparaison du stress résiduel dans les films minces de Mo_2N_y et VN

Comme déjà évoqué dans les parties précédentes, nous suspectons un stress mécanique important dans les couches de Mo_2N_y , qui se traduit par une impossibilité de déposer des épaisseurs supérieures à $10\mu\text{m}$ sans l'apparition de fissures, voire une délamination totale du film (et potentiellement une influence sur l'orientation préférentielle observée par micro-diffraction). L'analyse du stress résiduel dans les films minces est un domaine important pour comprendre et optimiser la performance des matériaux en couche mince. Le stress résiduel est souvent quantifié à l'aide de la formule de Stoney⁶⁰², qui utilise des mesures des rayons de courbure du substrat avant et après dépôt :

$$\sigma = \left(\frac{E_s}{6(1-\nu_s)}\right)\left(\frac{h_s^2}{h_f}\right)\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)$$

Où σ représente le stress résiduel, E_s est le module de Young du substrat, ν_s est le coefficient de Poisson du substrat, h_s et h_f sont respectivement les épaisseurs du substrat et du film, et R et R_0 sont les rayons de courbure du substrat après et avant le dépôt. Pour déterminer ces rayons de courbure, des cartographies optiques ont été effectuées par un profilomètre sans contact Bruker-GTX-Profilo sur un côté de l'échantillon (poli miroir) avant et après le dépôt du film, en considérant l'ensemble de la surface de l'échantillon. Les valeurs et les directions des rayons de courbure ont été obtenues par le logiciel Gwyddion⁶⁰³, qui détermine la courbure d'une surface selon deux directions orthogonales.

Dans cette optique, des films minces de Mo_2N_y et VN ont été déposés sur des substrats en silicium Si (100) de $260\mu\text{m}$, à différents taux d'azote (10 et 40% N_2 pour le Mo_2N_y) et à différentes épaisseurs de dépôt. Les paramètres du substrat de silicium utilisé pour cette étude présente un module d'Young de 130 000 MPa et un coefficient de Poisson de 0,28^{604,605}. Les signes positifs des rayons de courbure correspondent à une surface concave, tandis que les signes négatifs indiquent une surface convexe, des signes « mixtes » indiquant une surface en forme de selle. Les rayons de courbure ont été mesurés le long des directions orthogonales principales (c'est-à-dire perpendiculairement aux méplats des wafers) des wafers, puis le stress résiduel est calculé en utilisant la formule de Stoney, comme le présente le graphe de la Figure V.12,.

Nous avons mesuré trois dépôts distincts, à savoir VN(OC) qui reflète notre configuration de dépôt idéale pour VN (chapitre III), Mo_2N_y à 40% N_2 représentant notre configuration optimale pour Mo_2N_y (Chapitre IV), et enfin Mo_2N_y à 10% N_2 puisqu'il a été observé que passé une épaisseur de $2\mu\text{m}$, le film se fragmente en plusieurs parties durant le dépôt, indiquant un stress résiduel considérable

Sans surprise, comme l'illustre la valeur absolue du stress résiduel pour les 3 films, Mo_2N_y à 10% N_2 présente des valeurs de stress notablement supérieures à celles de Mo_2N_y à 40% et VN(OC). D'autre part, toujours concernant le film Mo_2N_y à 10% N_2 , nous remarquons dans un premier temps une

augmentation significative du stress, passant de 260 MPa pour 325 nm d'épaisseur à 317 MPa pour 630 nm, suivie d'une diminution pour un dépôt de 1230 nm. Cette réduction de la contrainte résiduelle est attribuée à la dissipation du stress suite à l'apparition de fissures au centre du wafer comme le démontrent les images en microscopie optique (il faut à ce stade rappeler que lorsque l'épaisseur excède 2 μm , le wafer se fragmente intégralement). Pour le film Mo_2N_y à 40%, comme pour le film VN(OC), les valeurs absolues du stress résiduel demeurent relativement faibles, en bon accord avec les observations précédentes, c'est-à-dire inférieures au seuil impliquant une rupture de l'intégrité mécanique du film.

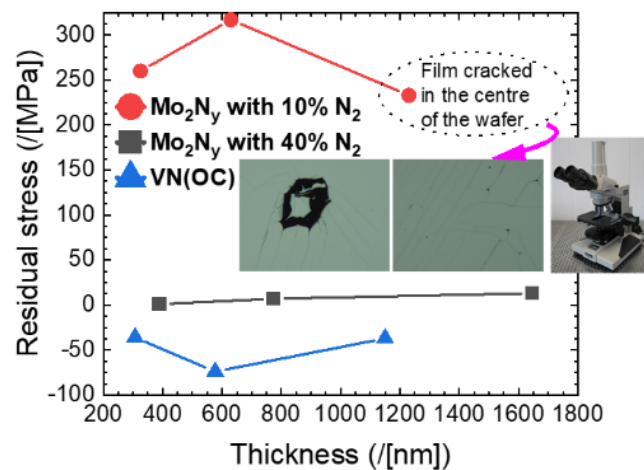


Figure V.12 : Graphe qui illustre la variation du stress résiduel en fonction de l'épaisseur des films, illustrant les différences notables entre les matériaux VN(OC), Mo_2N_y à 40% N_2 , et Mo_2N_y à 10% N_2 .

La Figure VII.32 en annexe présente la cartographie de déformation avant et après dépôt pour tous les échantillons analysés. Dans le cadre de ces cartographies à l'échelle du wafer, et pour illustrer distinctement la différence entre le type de stress, contrainte de traction pour le Mo_2N_y à 10% et compressive pour VN, nous avons élaboré un schéma explicatif des types de stress dans la Figure V.13a et une représentation visuelle de la déformation en cartographie 3D avec la même échelle XYZ pour deux échantillons Mo_2N_y à 10% N_2 et VN(OC) ayant approximativement la même épaisseur dans la Figure V.13b. Cette illustration visuelle met nettement en lumière la différence de stress résiduel entre les deux matériaux présentant des épaisseurs quasi-identiques. Il est important de souligner à ce point que dans de nombreux cas le stress interne d'un film peut être ajusté en jouant sur les paramètres de dépôt⁵⁸⁶, le type et/ou la forme du substrat^{606, 607} (dans notre cas, même si nous n'avons pas mené une étude systématique, nous l'avons illustré par la variation du % N_2).

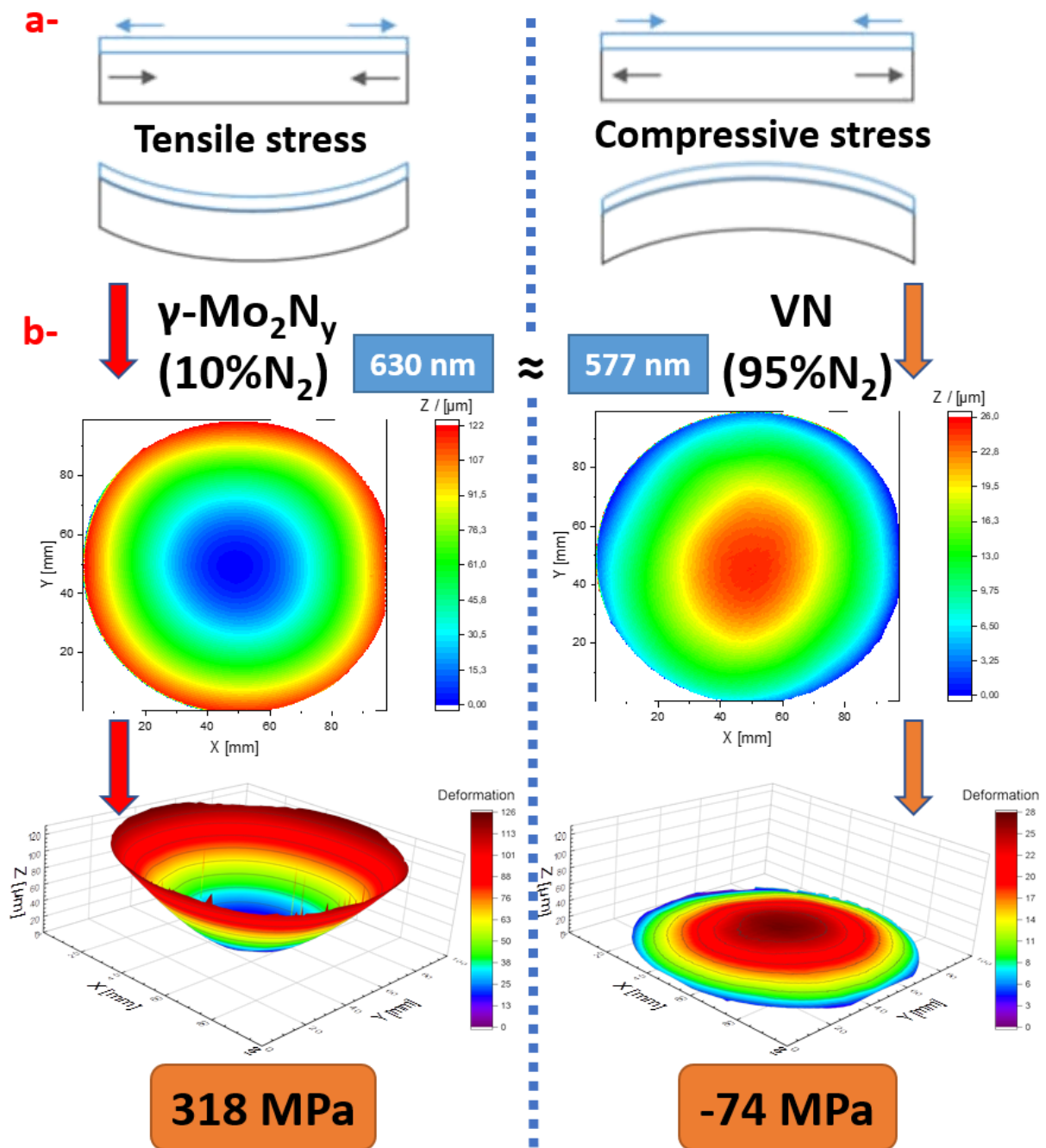


Figure V.13 : a) Schéma des deux types de stress observés, en traction pour le Mo_2N_y à 10% et en compression pour VN. b) Représentation 2D et 3D à l'échelle du wafer de la déformation induite dans des échantillons d'épaisseur comparables de Mo_2N_y à 10% N_2 et VN(OC).

G. Conclusion et perspectives

Les différentes cartographies à l'échelle du wafer que nous avons réalisé pour les films minces de nitrure de vanadium et de nitrure de molybdène ont démontré leur importance cruciale et l'apport de celles-ci comparativement à l'analyse de petits échantillons, qui ne rend pas compte de l'ensemble des propriétés de la surface du wafer. Cette méthode innovante met en relief les défis de l'upscaling industriel de ces matériaux pour les micro-dispositifs de stockage d'énergie, tout en permettant une évaluation fiable des homogénéités et inhomogénéités sur le wafer.

De plus, bien que non explorées dans notre étude, les méthodes combinatoires, illustrées dans les travaux ⁶⁰⁸⁻⁶¹⁰, sont souvent appariées à la cartographie à l'échelle du wafer, facilitant ainsi

l'exploration rapide des compositions de matériaux et leurs performances électrochimiques. Cette approche trouve sa pertinence dans divers domaines tels que le développement de catalyseurs, l'optimisation des alliages pour les batteries Li-ion, et l'évaluation des compositions de cathodes dans les microbatteries à l'état solide⁶⁰⁸⁻⁶¹⁰.

La possibilité d'analyser des échantillons sans avoir à cliver le wafer permet des analyses électrochimiques pertinentes sans altérer l'intégrité du matériau, facilitant une caractérisation à grand échelle efficace, rapide et assurant la conservation de la structure native des films minces. Cependant, la mise en évidence dans notre étude d'un gradient d'épaisseur (relativement faible) et d'une orientation préférentielle (très marquée selon la position sur le wafer) souligne l'importance de maîtriser l'homogénéité des dépôts pour maintenir des performances homogènes sur le wafer, aspect crucial pour la qualité des dispositifs finaux qui seront produits industriellement par centaines (ou par milliers) sur un seul wafer de silicium. De même, la réduction du stress résiduel est cruciale pour le dépôt de films plus épais sans craquement ni déformation du matériau actif. Des ajustements des paramètres de dépôt (distance substrat-cible, l'état de la cible, la régularisation de l'intensité du magnétron) peuvent atténuer le problème du gradient d'épaisseur, améliorant ainsi la performance des films déposés. Enfin, l'implémentation du banc de mesure électrochimique, et son automatisation, promet des mesures plus rapides et précises, réduisant les risques de débordements ou fuite ou évaporation de l'électrolyte. Dans les perspectives futures, l'extension de la cartographie à l'analyse par micro-fluorescence X et à la microscopie à force atomique (AFM) à grande échelle sera également envisageable. Le mapping XRF permettra une analyse élémentaire sur l'ensemble du wafer (« inutile » pour les échantillons abordés lors de ce travail, la sensibilité à l'azote et/ou l'oxygène en XRF ne permettant pas d'analyse fiable, mais utile pour les futures études envisagées avec deux cations), tandis que l'AFM fournira des informations topographiques et mécaniques détaillées, enrichissant ainsi la caractérisation des films minces et la compréhension de leurs propriétés à l'échelle du wafer. Ces techniques complémentaires, intégrées à la méthodologie actuelle, promettent une évaluation plus exhaustive des matériaux et des processus impliqués.

Ces avancées marquent un progrès notable vers l'optimisation des micro-dispositifs de stockage d'énergie et la concrétisation de ces technologies prometteuses à l'échelle industrielle enrichit notre aptitude à développer des matériaux performants pour des applications d'alimentation énergétique de réseaux d'objets interconnectés constituant l'internet des objets.

Conclusion générale

Au fil de ce manuscrit de thèse, nous avons navigué à travers l'univers captivant des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, plus particulièrement les micro-supercondensateurs pseudocapacitifs. Notre focus s'est porté sur l'élaboration et la caractérisation de films minces, notamment les nitrures de métaux de transition, qui émergent comme des micro-électrodes pseudocapacitives potentielles.

Le début de cette étude, avec le Chapitre 1, a établi le paysage des systèmes de stockage d'énergie, et présenté les différents systèmes de stockage d'énergie électrique réversible, allant des condensateurs diélectriques, en passant par les accumulateurs électrochimiques, pour enfin se pencher sur les supercondensateurs électrochimiques (SCs). Nous avons abordé les différents composants de tels dispositifs, le fonctionnement, et évalué les avantages et limites de chaque système. Une attention particulière a été portée sur les SCs, retraçant leur évolution historique, décryptant leurs propriétés électrochimiques et les critères de sélection des composants. Enfin, un état de l'art des micro-dispositifs de stockage d'énergie est donné, en soulignant le rôle prépondérant des nitrures (et des oxydes/hydroxydes) de métaux de transition en tant que micro-électrodes pseudocapacitives.

Dans le Chapitre 2, nous avons exploré l'arsenal de méthodes et de techniques à disposition sur le campus, nécessaires à l'analyse et la caractérisation des films minces. L'accent a été mis sur la technologie de pulvérisation cathodique, notamment la pulvérisation magnétron, en discutant les différents mécanismes de croissance des films minces. La complexité du comportement mécanique des films minces a été abordée, suivie d'une présentation concise des outils d'analyse que nous avons utilisés lors de ce travail, tels que le MEB, l'AFM, et le DRX. Enfin, différents types de caractérisations électrochimiques sont décrites, avec un focus sur la voltammétrie cyclique, les caractérisations galvanostatiques, la spectroscopie d'impédance électrochimique, offrant une vision panoramique de l'activité et du potentiel électrochimique de nos micro-électrodes.

Le Chapitre 3 est au cœur de cette recherche, plongeant dans l'analyse exhaustive des films minces de nitrure de vanadium (VN) synthétisés via la pulvérisation cathodique magnétron, en vue de leur utilisation potentielle dans les micro-supercondensateurs. Cette investigation a commencé par un examen approfondi de la morphologie des films, avant de s'étendre aux caractérisations structurales et physico-chimiques - englobant des aspects tels que la densité, la conductivité, et la stœchiométrie - et culminant dans une évaluation rigoureuse des propriétés électrochimiques sous des conditions opérationnelles réelles. Un paramètre clé identifié était la teneur en azote, une variable qui modifie non seulement la morphologie et la microstructure mais aussi influence significativement les caractéristiques physico-chimiques du film. Nos études ont clairement démontré que la composition optimale des films, notamment ceux avec une haute concentration d'azote de 95 % et $9,6 \cdot 10^{-3}$ mbar de pression de chambre, exposait une capacité surfacique exceptionnelle d'environ $1,4 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (pour un film de $32 \mu\text{m}$ d'épaisseur) et une stabilité de cyclage sans précédent, résistant à une dégradation de performance même après 150 000 cycles de charge à haut régime de cyclage, avec 25% de différence de capacité entre une vitesse de balayage à 0,2 et $1,6 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette performance durable s'étendait sur 13 mois de stockage sous air, avec une rétention de capacité impressionnante de 85 % après 50 000 cycles, indiquant un très faible vieillissement des électrodes VN optimisées. Cependant, l'utilisation de techniques pointues telles que la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) nous a permis de remonter à des informations précieuses sur la chimie de surface du VN, à différents pourcentages d'azote et a permis de mettre en évidence le rôle majeur du ratio des oxydes de vanadium dans la capacité et la stabilité électrochimique. De plus, il a été identifié que la stabilisation préalable à la tension à circuit ouvert (OCV) était une étape cruciale pour garantir la durabilité des électrodes VN lors du cyclage électrochimique poussé.

Dans le Chapitre 4, nous avons exploré en profondeur le nitrure de molybdène (MoN_y) comme électrode active pour les micro-supercondensateurs, cherchant sa complémentarité avec le VN. En adoptant la méthodologie de caractérisation utilisée pour le VN, cette étude préliminaire a mis en lumière la diversité des morphologies et structures du MoN_y en fonction du $\%N_2$ et de la pression de travail. Sur le plan électrochimique, la fenêtre de stabilité électrochimique (ESW) du MoN_y correspondait étroitement à celle du VN pour les électrolytes KOH et H_2SO_4 , remettant en question la possibilité d'un micro-supercondensateur asymétrique. De plus, un défi persistant est le stress interne de la couche de Mo_2N_y , qui limite son épaisseur optimale. Les caractérisations actuelles par XPS et XAS promettent d'apporter un éclairage sur la chimie de surface du MoN_y , les variations de valence du molybdène pendant le cyclage, et potentiellement le mécanisme réactionnel face aux électrolytes KOH et H_2SO_4 . Malgré les défis et la nature préliminaire de cette recherche, le Mo_2N_y a montré une performance supérieure, en particulier dans l'électrolyte acide H_2SO_4 0,5M, le positionnant comme un candidat sérieux pour les électrodes positives dans des configurations spécifiques. Des études supplémentaires sont toutefois nécessaires pour pleinement exploiter son potentiel.

Le Chapitre 5 met en lumière un tournant décisif dans la caractérisation des films minces, soulignant l'impératif d'une cartographie exhaustive à l'échelle du wafer, particulièrement pour nos films de nitrure de vanadium (VN) et de di-nitrure de molybdène (Mo_2N_y). Cette cartographie complète permet non seulement d'appréhender l'homogénéité et les propriétés électriques des films à une échelle macroscopique, mais révèle également des disparités potentielles, souvent masquées par des techniques de caractérisation plus localisées. En cartographiant les variations de propriétés telles que la conductivité, la microstructure, et le stress résiduel sur l'ensemble du wafer, des insights précieux sont acquis, guidant ainsi les améliorations techniques nécessaires et éclairant la route vers une production industrielle efficace et uniforme à grande échelle. Ce chapitre agit comme un catalyseur, montrant que la transition de la recherche à la fabrication à grande échelle implique une compréhension holistique et détaillée des processus sous-jacents de dépôt de films minces, assurant ainsi l'intégrité et la performance des futurs micro-dispositifs énergétiques.

Cette recherche a souligné le potentiel des films minces de nitrures de métaux de transition en tant que micro-électrodes prometteuses pour les micro-supercondensateurs asymétriques. À l'avenir, notre travail se concentrera sur des avenues prometteuses, comme le montre les perspectives juste après, visant à comprendre et affiner davantage les performances de ces micro-électrodes. Avec l'objectif de concevoir un micro-supercondensateur asymétrique qui soit à la fois stable et hautement performant.

Perspectives

Suite à cette thèse enrichissante, nous avons avancé de manière significative dans la caractérisation et l'optimisation des micro-supercondensateurs, notamment en répondant à plusieurs des perspectives précédemment suggérées en 2015 par Allan Morel⁶¹¹. Les études détaillées menées dans les chapitres 4, 5 et 6 en annexe ont permis de cerner des axes spécifiques de recherche et d'amélioration, dont les perspectives relatives sont clairement énoncées dans leurs conclusions respectives. Néanmoins, pour offrir une vision d'ensemble de ce qui nous attend dans les prochaines étapes, voici les perspectives globales que nous envisageons pour les futures recherches :

1. **Optimisation de la surface spécifique** : Allan Lebreton, actuellement doctorant à l'Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel, explore l'implantation ionique par le carbone C^+ et arsénique As^+ sur nos films minces de nitrure de vanadium VN(OC). L'objectif principal est de créer une porosité accrue, augmentant ainsi la surface spécifique, afin d'améliorer la densité de capacité tout en préservant l'aspect essentiel de la rétention de capacité sur un long cyclage.
2. **Recherche de matériaux micro-électrodes complémentaires** : Il est essentiel de trouver un matériau microélectrode (probablement positif) qui opère dans une fenêtre de stabilité en potentiel complémentaire à notre fenêtre dans VN, en utilisant le même électrolyte KOH 1M. Cette approche optimisera les performances en termes de densité d'énergie et de puissance, avec un microsupercondensateur asymétrique monté fonctionnent sur une large fenêtre de stabilité en potentiel ($> 1V$).
3. **Développement d'un microsupercondensateur tout solide** : La mise en œuvre d'un microsupercondensateur asymétrique tout solide est envisagée. Cela nécessite la synthèse d'un électrolyte solide offrant une grande conductivité ionique, une faible résistance équivalente en série, tout en évitant l'évaporation de l'eau à haute température. Une option intéressante serait l'hydrogel à base d'alcool polyvinylique (PVA) imprégné de KOH_{aq} , connu pour ses propriétés distinctives¹⁵⁴.
4. **Étude de la réactivité de Mo_2N_y** : Une évaluation approfondie de la réactivité de Mo_2N_y vis-à-vis de l'air est envisagée. Cette étude, également désignée sous le terme "vieillessement" dans le chapitre trois, aidera à affiner davantage la comparaison entre les électrodes VN et Mo_2N_y .
5. **Fabrication d'un microsupercondensateur asymétrique AMSC** : Le couronnement de ce travail consistera en la réalisation d'un microsupercondensateur asymétrique doté d'électrodes interdigitées. L'utilisation de techniques avancées issues de la microélectronique, telles que le dépôt de couches minces par LPCVD et PVD, la photolithographie, ou encore la gravure sèche, sera cruciale.
6. **Exploration des Nitrures Bimétalliques** : En vue d'optimiser les performances des matériaux actifs, l'étude des nitrures bimétalliques de type A_xB_yN peut être envisager. Combiner deux nitrures de métaux de transition a démontré des avantages en termes de performances par rapport à l'utilisation de nitrures individuels⁶¹²⁻⁶¹⁵. La co-pulvérisation sera utilisée comme technique de dépôt pour cette exploration.
7. **Épitaxie des Films VN sur substrat MgO** : L'exploration de la croissance épitaxiale des films de nitrure de vanadium (VN) sur des substrats de MgO, orientés selon les plans de diffraction (111) ou (200), est essentielle. Cette orientation pourrait influencer la conductivité et les réponses électrochimiques du matériau. Une étude approfondie permettrait de comprendre la relation entre l'orientation préférentiel et la réponse électrochimique à haut et bas régime de cyclage.

En somme, l'avenir de cette recherche s'annonce prometteur. L'intégration harmonieuse de ces différentes voies de recherche pourrait permettre d'atteindre une optimisation sans précédent

des micro-dispositifs de stockage d'énergie, ouvrant ainsi la porte à des applications industrielles de pointe dans le domaine de la microélectronique.

Annexes

VI. Essais de stabilisation de phases MAX et MXènes

A. Etat de l'art sur les phases MAX

Les phases MAX sont des matériaux intrigants englobant une famille de carbures et de nitrures hexagonaux lamellaires, formulés comme $M_{n+1}AX_n$, où 'n' est 1, 2 ou 3, 'M' est un métal de transition, 'A' est un élément du groupe principal comme l'aluminium, et 'X' soit le carbone, soit l'azote (Figure VI.1). Ces phases présentent des caractéristiques remarquables, notamment des propriétés mécaniques élevées, une conductivité électrique notable et une résistance à l'oxydation et à la corrosion. La transition d'une phase MAX à une structure bi-dimensionnelle nommée MXene, s'effectue par l'élimination sélective des couches 'A', révélant ainsi des couches ' $M_{n+1}X_n$ '.

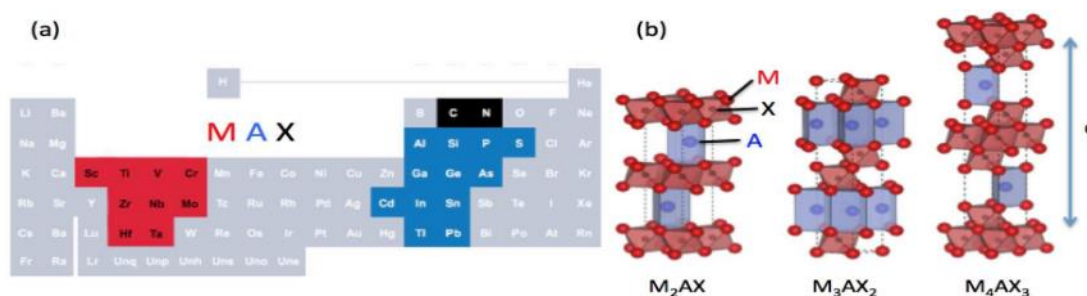


Figure VI.1 : a) Constituants élémentaires M, A et X des phases MAX. b) Schéma illustratif des structures des phases MAX pour diverses séquences d'empilement ($n=1, 2$ ou 3)⁶¹⁶.

La découverte des MXenes en 2011 a ouvert un horizon pour le développement de matériaux 2D aux propriétés physiques et chimiques captivantes. Ces matériaux bidimensionnels promettent des applications variées, de l'énergie au blindage électromagnétique. Les MXenes se décrivent comme $M_{n+1}X_nT_z$, avec 'T_z' représentant diverses terminaisons possibles, notamment -OH, -O, et/ou -F.

A l'heure actuelle, les phases MAX sont synthétisées principalement par réaction à l'état solide, qui consiste en la réaction directe des éléments constitutifs à haute température. Cette méthode implique la formation des phases MAX en chauffant des précurseurs dans un four à des températures élevées, souvent sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation. Les paramètres de synthèse comme la température, le temps de synthèse, et l'atmosphère sont cruciaux pour obtenir des phases MAX de bonne qualité et peuvent varier selon la composition spécifique désirée.

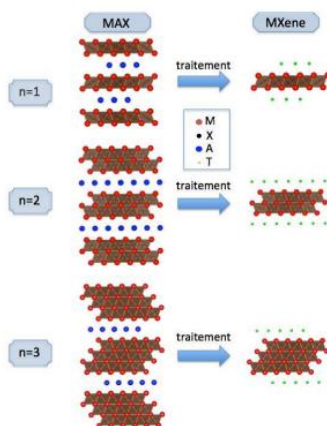


Figure VI.2 : Synthèse de MXene à partir des phases MAX correspondantes : l'utilisation de phases MAX de différentes séquences d'empilement ($n=1, 2$ ou 3) permet de modifier l'épaisseur du feuillet 2D obtenu⁶¹⁷.

B. Synthèse des MXenes

L'étape de transformation des phases MAX en MXenes, comme le montre la Figure VI.2, s'opère principalement par deux approches : l'attaque chimique et la synthèse électrochimique. La première, plus courante, emploie le fluorure d'hydrogène (HF) ou des mélanges alternatifs comme LiF/HCl pour éliminer sélectivement les couches 'A'. Néanmoins, l'usage du HF présente des défis liés à la toxicité et aux terminaisons -F indésirables, surtout dans les applications biomédicales. Des études, telles celle de Li et al.⁶¹⁸, ont exploré un « etching hydrothermal » sans ions fluorure, bien que les conditions requises soient assez sévères et les propriétés des MXenes obtenues encore à démontrer.

L'approche électrochimique, quant à elle, se présente comme une alternative prometteuse. Sun et al ont proposé un « etching électrochimique » des MAX dans du HCl. Yang et al.⁶¹⁸, ont réussi à convertir Ti_3AlC_2 en Ti_3C_2Tz via un électrolyte sans fluor avec des rendements supérieurs à 40%, montrant des performances comparables dans des supercondensateurs aux MXenes obtenus par les méthodes classiques.

C. Applications des MXenes dans le stockage d'énergie

Les MXenes, en tant que matériaux bidimensionnels, souvent des carbures¹⁷⁴ de métaux de transition, manifestent des potentialités remarquables dans le domaine du stockage de l'énergie, et plus précisément dans les supercondensateurs. La capacité des MXenes à exploiter les mécanismes de stockage redox de surface rapide (pseudocapacitif) leur permet de surpasser les performances des condensateurs électrochimiques à double couche (EDLCs), souvent utilisés dans des supercondensateurs traditionnels. À cet égard, les MXenes sont non seulement capables de fonctionner à des vitesses supérieures à ceux des EDLCs traditionnels, mais offrent également une capacité volumétrique et surfacique supérieure par rapport aux matériaux carbonés, aux polymères conducteurs électriques ou aux oxydes de métaux de transition.

Dans une architecture spécifiquement conçue, un film de Ti_3C_2Tx MXene macroporeux a démontré une capacité remarquable, comme le montre Lukatskaya et ses collaborateurs¹⁷⁴, allant jusqu'à $210 F.g^{-1}$ à des taux de balayage de $10 V.s^{-1}$, dépassant ainsi les meilleurs supercondensateurs carbonés connus. Par ailleurs, les hydrogels MXene, en incorporant in situ l'électrolyte H_2SO_4 entre les couches de MXene, peuvent atteindre une capacité volumétrique d'environ $1,500 F.cm^{-3}$, rivalisant avec la performance volumétrique précédemment inégalée de RuO_2 .

Le principal avantage des MXenes réside dans leur capacité à combiner des mécanismes pseudocapacitifs rapide avec une conductivité électronique et ionique élevée, souvent un défi pour la plupart des oxydes métalliques pseudocapacitifs. Cela est dû à leur structure unique qui comprend une couche interne conductrice de carbure (ou nitrure) de métal de transition, assurant un approvisionnement rapide en électrons vers les sites électrochimiquement actifs, et une surface similaire à un oxyde de métal de transition générée pendant la synthèse, qui est redox active. De plus, leur morphologie bidimensionnelle, l'eau pré-intercalée facilitant un transport rapide des ions, leur excellente stabilité chimique et mécanique, ainsi que leur grande surface spécifique, sont des attributs essentiels pour les applications de stockage d'énergie à haut rendement

D. Essais de synthèse par pulvérisation cathodique : un nouveau chemin vers V_2NT_x ?

En valorisant la pertinence des MXenes pour des électrodes pseudocapacitives, notre démarche se singularise par la méthode de synthèse et par l'architecture électrochimique envisagée. L'étude de Venkateshalu et al.⁶¹⁹ a révélé la synthèse efficace du MXene V_2NT_x pour des applications

en supercondensateurs asymétriques, tout en explorant la comparaison entre MXenes à base de carbure et de nitrure, soulignant l'espace encore inexploré pour ces derniers, dus à la complexité de leur synthèse ^{616,619–623}. Notre approche, en revanche, implique la pulvérisation cathodique pour déposer un précurseur V_2AlN en film mince, ensuite transformé en V_2NT_x . Cette différence d'approche méthodologique permet d'envisager d'examiner les propriétés électrochimiques de V_2NT_x en format film mince, crucial pour la fabrication de micro-supercondensateurs asymétriques.

L'expertise préalable acquise sur l'optimisation de VN en film mince, discutée dans le III, guide notre ambition de comparer les performances entre la phase VN cubique et V_2NT_x , synthétisés à partir du précurseur V_2AlN par pulvérisation cathodique. Cette démarche vise non seulement à dévoiler des caractéristiques électrochimiques inédites mais aussi à élargir la compréhension des MXenes à base de nitrure, contribuant ainsi à l'expansion de la connaissance dans ce domaine.

Une motivation supplémentaire réside dans l'originalité de notre approche, car aucune publication, à notre connaissance, n'a documenté la synthèse de V_2NT_x sur substrat de silicium via la pulvérisation cathodique de V_2AlN . Cette démarche pourrait révéler des aspects inexplorés des performances de V_2NT_x , et établir une base solide pour l'exploration d'autres MXenes et phases MAX via des techniques de dépôt en phase vapeur.

E. Approche de co-sputtering : dépôt et caractérisation

Comme discuté précédemment, la première étape vers la fabrication de feuillets MXene V_2NT_x consiste à déposer un film mince de phase MAX V_2AlN . Dans la littérature, il existe plusieurs publications sur des films minces pulvérisés de Ti_2AlC (MAX carbure) ^{616,617,624–626} en raison de sa facilité de synthèse, comparé à des films de nitrures Ti_2AlN ^{616,620–623,627–629}, qui est moins exploré. Toutefois, les nitrures de titane présentent un réel intérêt en raison de ses propriétés potentielles telles que des points de fusion élevés, une bonne stabilité thermique, une bonne conductivité électrique et thermique, une grande ductilité et une bonne usinabilité, ce qui les rend uniques et potentiellement attractifs dans de nombreuses applications. Par conséquent, nous avons envisagé d'adopter un protocole de synthèse PVD similaire, malgré la différence des éléments chimiques impliqués, la différence principale résidant dans le cation métallique.

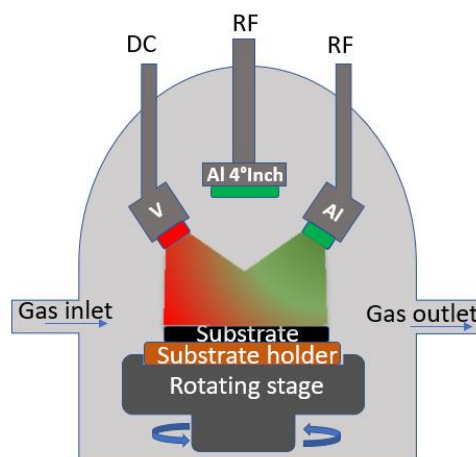


Figure VI.3 : Configuration de dépôt dans la chambre P3 (2 cibles de 2 pouces formant une configuration de co-pulvérisation, et une cible de 4 pouces en configuration planaire).

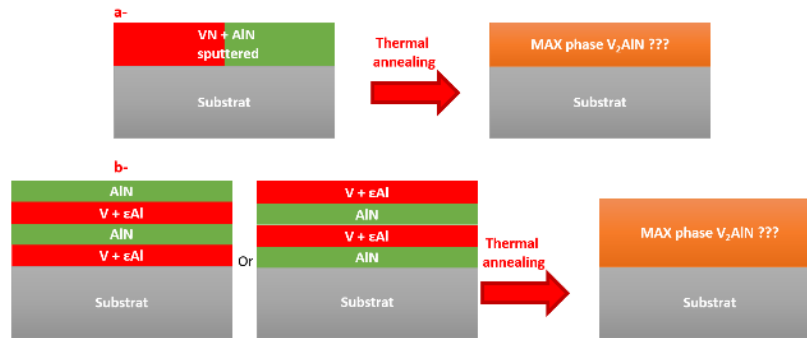


Figure VI.4 : a) Illustration de la méthode de dépôt co-sputtering réactif, où du vanadium et de l'aluminium sont déposés simultanément dans un plasma d'argon et d'azote tout en chauffant. Cette technique vise la formation in situ de la phase V_2AlN à partir des éléments de départ, sans nécessiter de traitement thermique post-dépôt. b) Approche Séquentielle (ou Approche nanolaminée) : Représentation de l'empilement séquentiel où une couche de vanadium (avec un epsilon d'aluminium pour favoriser la diffusion) est déposée, suivie d'une couche de AlN, sur un substrat (ou l'inverse). Un recuit post-dépôt est ensuite effectué pour favoriser la réaction et la diffusion entre les couches empilées, visant à former la phase V_2AlN .

Pour notre expérimentation, nous avons adopté deux approches principales de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive (Figure VI.3) : l'approche simultanée (co-sputtering) et l'approche séquentielle (ou approche « nanolaminée ») (Figure VI.4). Le protocole que nous avons utilisé, en particulier pour l'approche simultanée, est présenté dans le Tableau IV-1 résumant les paramètres de dépôt utilisés dans la chambre P3. Dans cette chambre de dépôt, configurée pour le "dépôt co-sputtering réactif" avec un porte substrat rotatif, l'optimisation clé que nous avons poursuivie était celle de la puissance des cibles (V et Al), visant à atteindre une stœchiométrie la plus proche possible de la phase MAX V_2AlN , avant et après le recuit. Les analyses stœchiométriques, calculant le rapport V/Al en %at, ont été effectuées par EDX et Fluorescence X. Contrairement à Beckers et al⁶²⁰, où le recuit en cours de dépôt a été bénéfique, notre tentative à 600°C n'a pas conduit à la transformation de phase souhaitée (Figure VI.5.a).

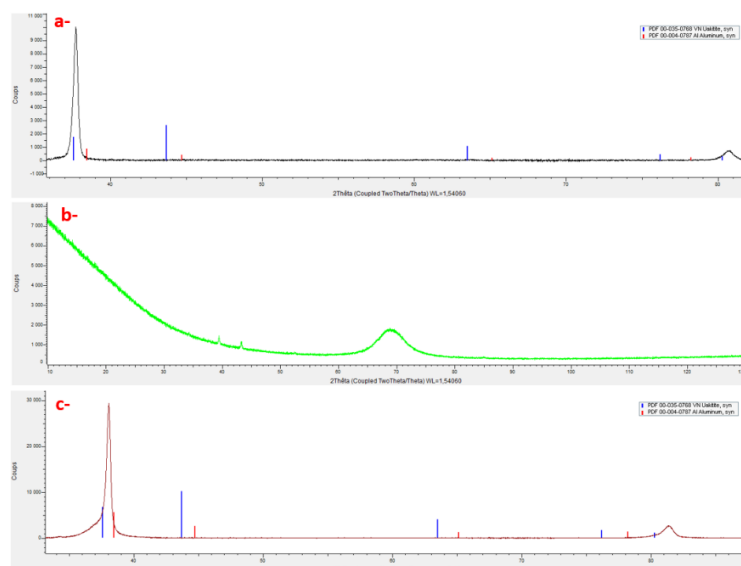


Figure VI.5 : Diffractogrammes relatifs à l'approche simultanée : a) Profil indiquant la présence de VN + Al métallique, obtenu suite à un recuit à 600°C en cours de dépôt, démontrant l'absence de transformation de phase et la persistance de VN et d'aluminium. b) Profil amorphe observé pour un film subissant un recuit post-dépôt à 900°C sous atmosphère d'azote dans un four tubulaire. c) Profil suggérant la formation d'un alliage V-Al-N pour un film subissant un recuit post-dépôt à 800°C sous atmosphère d'azote dans un four tubulaire.

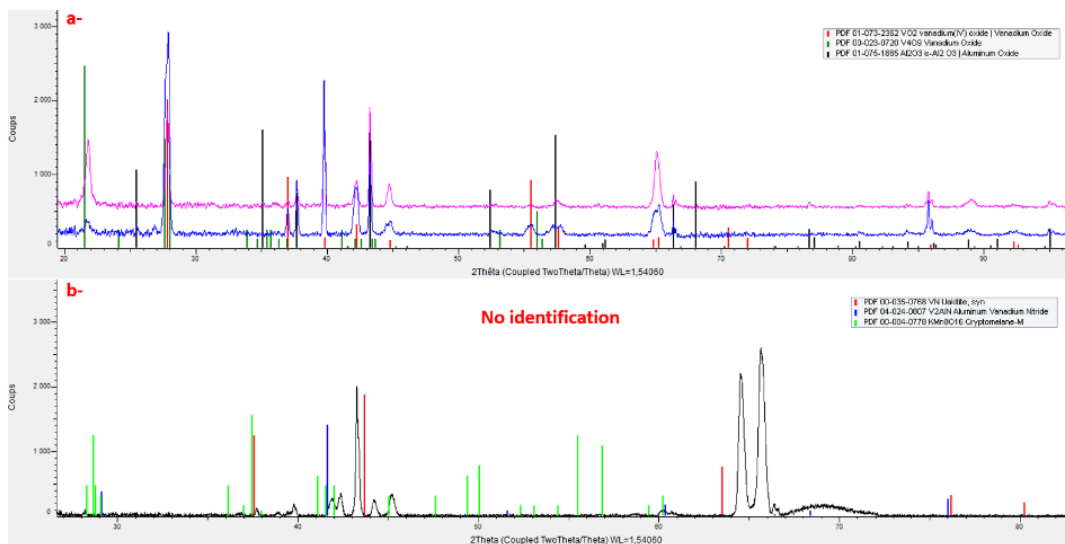


Figure VI.6 : Diffractogrammes dérivés de l'approche simultanée : a) Les profils bleu et rose, obtenus respectivement après un recuit sous atmosphère $N_2 + 1\%H_2$ et sous vide primaire à $1000^\circ C$ en four tubulaire, révèlent la formation des phases oxydées VO_2 , V_4O_9 et Al_2O_3 . b) Profil enregistré à une température de $1050^\circ C$ via thermodiffraction sous azote, montrant un changement de phase à $850^\circ C$ lors de la montée en température et un autre à $150^\circ C$ lors de la descente en température. Ces transitions ne correspondent pas à la phase MAX de V_2AlN , avec une identification de pics complexe même en utilisant la base de données PDF 2023 du logiciel EVA.

Cela nous a incités à opter pour un dépôt à température ambiante, suivi d'un recuit post-dépôt utilisant plusieurs techniques à des températures variées comme indiqué dans le Tableau VI-1. Malheureusement, malgré nos efforts pour optimiser le rapport V/Al en %at à une stœchiométrie 2 pour 1 (soit, après optimisation, une puissance de 100 W pour le vanadium et 60W pour l'aluminium), et divers recuits à différentes températures, (par exemple, chauffage du porte substrat à $600^\circ C$ en cours de dépôt dans la chambre P3, ou chauffage du porte substrat post dépôt à $800^\circ C$ sous vide secondaire 10^{-7} mbar dans la chambre P2, ou l'utilisation d'un four tubulaire sous atmosphère d'azote et/ou sous vide entre 600 et $1100^\circ C$, ou un suivi en thermo-diffraction jusqu'à $1050^\circ C$ sous N_2 (Figure VI.7), nous n'avons pas réussi à obtenir la signature DRX de la phase MAX V_2AlN par cette approche simultanée (fiche PDF 04-024-0807). Les résultats ont montré soit des phases amorphes (Figure VI.5.b), soit un alliage (V, Al)-N^{630,631} (Figure VI.5.c), soit une oxydation lors du recuit avec formation des oxydes $Al_2O_3/VO_2/V_4O_9$ (Figure VI.6.a), soit des signatures que nous n'avons pas réussi à identifier (avec la base PDF EVA de 2023) mais qui en tout état de cause ne correspondent pas à la signature de phase MAX V_2AlN (Figure VI.6.b).

Tableau VI-1 : Paramètres de dépôt et de recuit pour la tentative de synthèse de films minces dans la chambre P3 pour l'approche Simultanée.

Fixe	Flux	20 Sccm Ar / 10 Sccm N ₂ : 33% N ₂							
	Pression	10 ⁻² mbar							
Variables	Vitesse de rotation	0 turns per minute				30 turns per minute			
	Température du support de substrat pendant le dépôt	600°C				25°C			
	Cibles et puissance (W) utilisées : Vanadium 2 pouces (DC) // Aluminium 2 pouces (DC)	100 // 60	60 // 60	60 // 100	100 // 60	60 // 60	60 // 100	100 // 30	100 // 15
	Temps de dépôt	De 1 heure à 3 heures							

	Technique de recuit	Recuit pendant le dépôt	Four tubulaire (sous vide primaire, sous azote et 1% d'hydrogène ou d'azote uniquement) / Thermo-diffraction (sous vide secondaire, sous N ₂) / Recuit dans la chambre 2 du cluster
	Température de recuit	600°C	Four Tubulaire : de 600 à 1100°C // Thermo-diffraction : 1050°C // Chambre P2 : 800°C

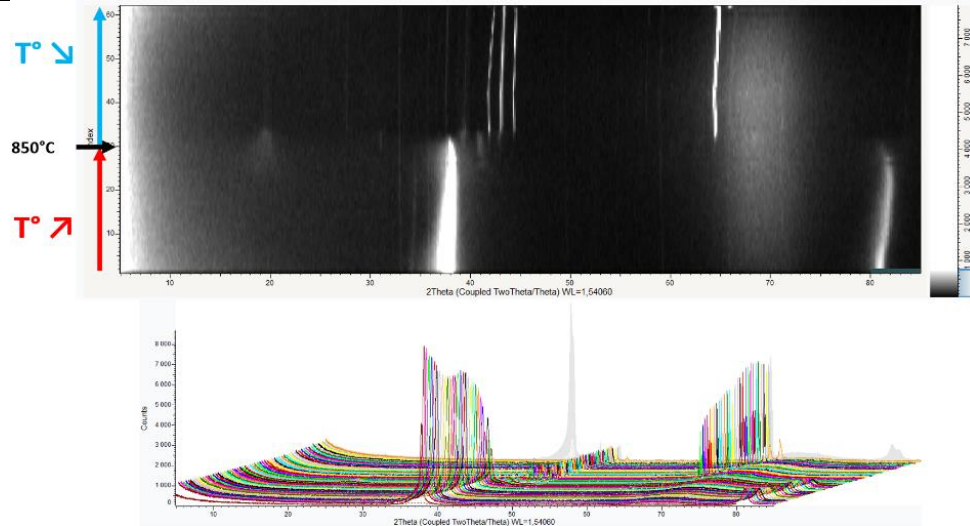


Figure VI.7 : Représentation bidimensionnelle des intensités des plans de diffraction, accompagnée de la superposition tridimensionnelle des diffractogrammes issus de l'analyse in situ par thermodiffraction sous flux d'azote. Un changement de phase non identifié est observé à 850°C et 150° lors du refroidissement.

F. Approche séquentielle : dépôt en multi-couches et tentatives de transformation en phase MAX V₂AlN

Dans le cadre de nos essais de synthèse de phase MAX en couche mince, une approche alternative, séquentielle, également connue sous le nom de multicouches (Figure VII.4.b), a été tentée. Ce procédé implique la réalisation de plusieurs films de AlN et de VεAl, de façon répétée. Les paramètres utilisés lors de nos différents essais sont indiqués dans le Tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Paramètres de dépôt et de recuit pour la fabrication de films minces dans la chambre P3 pour l'approche Séquentielle.

Fixe	Température du support de substrat pendant le dépôt	Température ambiante	
	Vitesse de rotation	40 tours par minute	
Variables	Pression	AlN: 5.10 ⁻³ mbar // VεAl : 1.4 10 ⁻³ mbar	
	Flux	AlN : 10 Sccm Ar + 5 Sccm N ₂ // VεAl : 5 Sccm Ar	
	Temps de dépôt	(AlN : 6 min 37 s // VεAl : 11 min 8 s) une boucle de 5 fois	(AlN : 34 s // VεAl : 11 min 8 s) une boucle de 61 fois
	Cibles et puissance (W) utilisées	AlN : 150 W (RF) pour cible 4 pouces // V : 200W (DC) avec 'Pulce' avec une cible 2 pouces + εAl : 30W (RF) pour cible 2 pouces	
	Technique de recuit post-dépôt	Four tubulaire (sous vide primaire, sous air, sous azote et 1% d'hydrogène ou d'azote uniquement) / Thermo-diffraction (sous vide secondaire, sous N ₂) / Recuit en chambre 2 du cluster / RTA	
	Température de recuit	Four Tubulaire : de 750 à 1400°C // Thermo-diffraction : 1050°C // Chambre P2 : 800°C // RTA : de 700 à 900°C	

Comme illustré dans le schéma b de la Figure VI.4, un film multicouche a été conçu, alternant des couches de AlN et VεAl. Pour la couche AlN, une cible de 4 pouces a été utilisée dans une configuration plane, comme représenté dans la Figure VI.3. En revanche, la couche VεAl a été déposée en configuration de co-pulvérisation avec des cibles de 2 pouces. Les deux couches ont bénéficié d'une rotation du porte-cible durant le dépôt, favorisant ainsi l'obtention de systèmes multiphasés homogènes en épaisseur, incluant des structures multicouches.

Cette méthode séquentielle diffère de l'approche simultanée car pour ajuster la stœchiométrie V₂AlN au lieu de faire varier les puissance relatives des cibles, nous allons jouer sur les épaisseurs relatives des couches de VεAl et AlN, l'objectif étant d'atteindre une concentration globale du film [V₂:Al₁], correspondant à la stœchiométrie de la phase MAX V₂AlN. Les épaisseurs de chaque couche, ont été ajustées en adaptant les temps de dépôt, eux-mêmes calibrés auparavant.

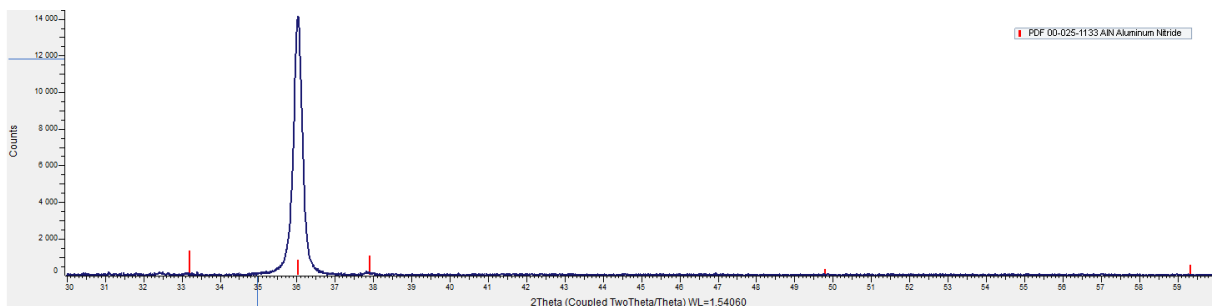


Figure VI.8 : Diffractogramme AlN stœchiométrique

L'un des challenges majeurs rencontrés a été l'optimisation des conditions de dépôt pour l'obtention d'un AlN stœchiométrique. Bien que des indications précieuses aient été recueillies auprès de Dr. Daher⁶³² qui avait précédemment travaillé sur le dépôt d'AlN dans la bâti Alliance DP 650, la transition vers notre bâti de pulvérisation cathodique magnétron, l'Alliance Concept CT200, a ajouté une couche de complexité à la démarche expérimentale. L'effort pour transférer et adapter les conditions de dépôt de l'Alliance DP 650 à l'Alliance Concept CT200 a nécessité une série d'ajustements minutieux, illustrant ainsi la spécificité et la sensibilité des paramètres en jeu dans la réalisation de couches minces stœchiométriques d'AlN (voir signature DRX à la Figure VI.8).

Suite à l'ajustement réussi des conditions de dépôt, plusieurs systèmes ont été réalisés, comme les dépôts de VεAl sur AlN ou d'AlN sur VεAl sur substrat de silicium (100), avec des épaisseurs de multicouche variées (Figure VI.9 & Figure VI.11). Les profil DRX ont démontré une cristallisation des couches de VεAl et AlN. Ces films en configuration multicouches ont par la suite été recuits en utilisant divers équipements sous différentes conditions, comme illustré dans le Tableau VI-2. L'objectif était de stimuler une transformation de phase à l'état solide via l'interdiffusion, conduisant à la formation de V₂AlN.

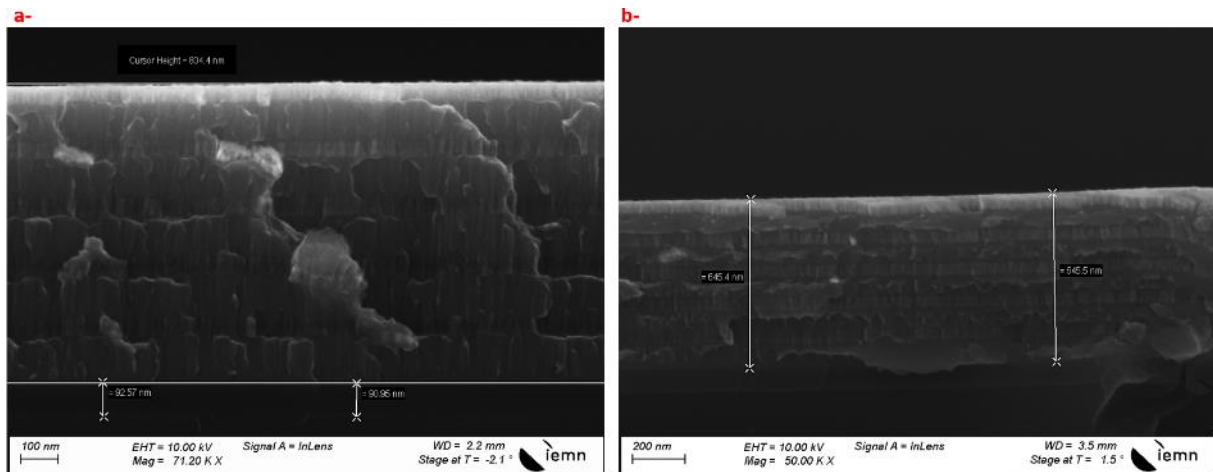
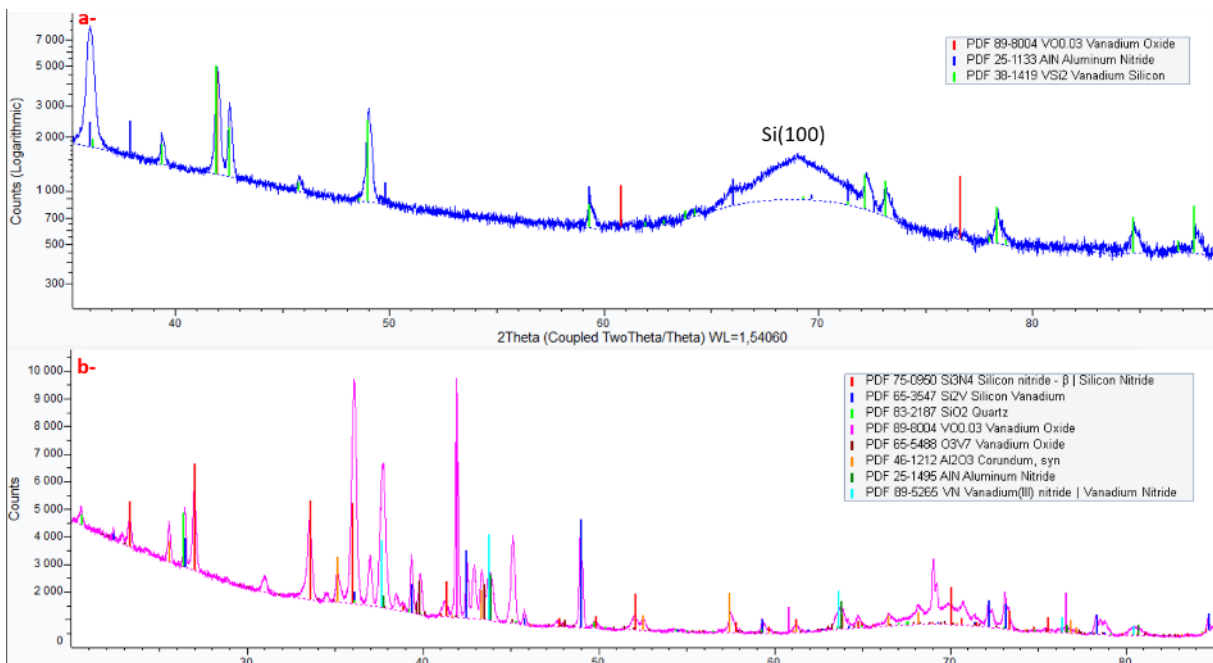


Figure VI.9 : Cliché MEB : a) Après le dépôt, illustration d'une multicouche constituée de 4 boucles, équivalent à 10 couches alternées de VeAl et AlN, où l'épaisseur de la couche VeAl est supérieure à celle de la couche AlN. b) Suite au recuit à 1100°C au four tubulaire sous N₂, les multicouches demeurent discernables tout en exhibant une densification du film, comme en témoigne la réduction de l'épaisseur.

Nos premières tentatives de recuit, essentiellement dans un four tubulaire à des températures variant de 700 à 1400°C sous différents environnements (vide primaire, azote, mélange d'azote et 1% d'hydrogène, ou oxygène, ce dernier visant à comparer le profil DRX oxydé avec d'autres profils de recuit), ont révélé que les 5 bicouches restaient discernables Figure VI.9. Afin de promouvoir la diffusion, nous avons envisagé de réduire l'épaisseur des nano-couches, visant des épaisseurs de 12 nm pour VeAl et 4 nm pour AlN, comme illustré par les clichés MEB dans la Figure VI.11. Cependant, malgré cette 'minimisation d'épaisseur', les différentes méthodes de recuit n'ont pas facilité la diffusion de AlN dans VeAl (ou vice-versa), mais ont malheureusement conduit à une diffusion du silicium de la couche de protection Si₃N₄ dans la couche VeAl, comme le révèlent les diffractogrammes post-recuit (dans un four tubulaire « normal » au-delà des 900°C, tout comme dans un four RTA (Rapid thermal annealing), (voir Figure VI.10).



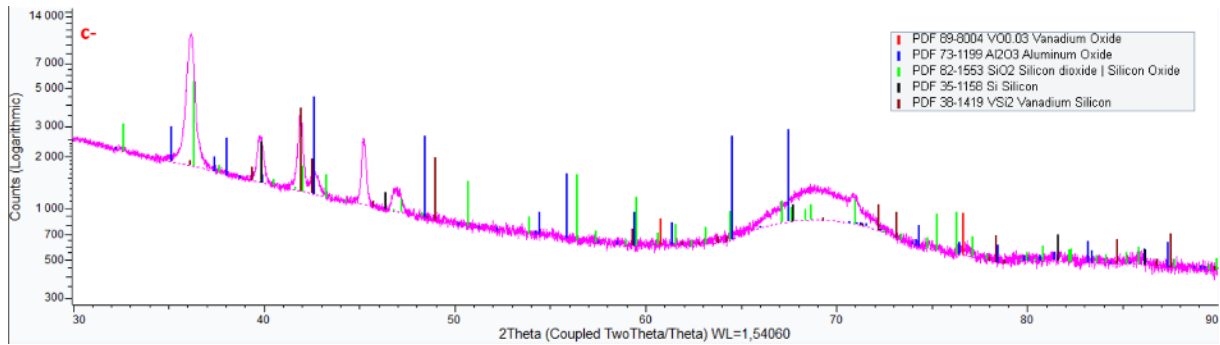


Figure VI.10 : Diffractogrammes issus des séances de recuit sous azote. a) Effectué dans un four tubulaire à 900°C. b) Effectué dans un four tubulaire à 1400°C. c) Recuit rapide (RTA) à 900°C.

Malgré de nombreux tests en jouant sur les durées et/ou les températures de recuit, soit dans le four tubulaire ou dans le four RTA, la nano-couche $V\epsilon Al$ a systématiquement été oxydée, présentant des phases telles que V_2O_5 , $VO_{0,03}$, V_3O_5 , $VO_{0,53}$, etc. Par ailleurs, les nano-couches de AlN se sont oxydées en Al_2O_3 lors des recuits RTA au-delà de 900°C et à 1400°C dans un four tubulaire (voir Figure VI.10). Il est à noter que la majorité des recuits RTA ont entraîné des films délaminés, se détachant de leur substrat, comme le montre la Figure VI.12. Enfin, l'examen des clichés MEB des empilements de nano-couches avant et après recuit (Figure VI.9 & Figure VI.11) ne révèle aucune diffusion visuelle notable, indiquant que la structure originelle demeure intacte.

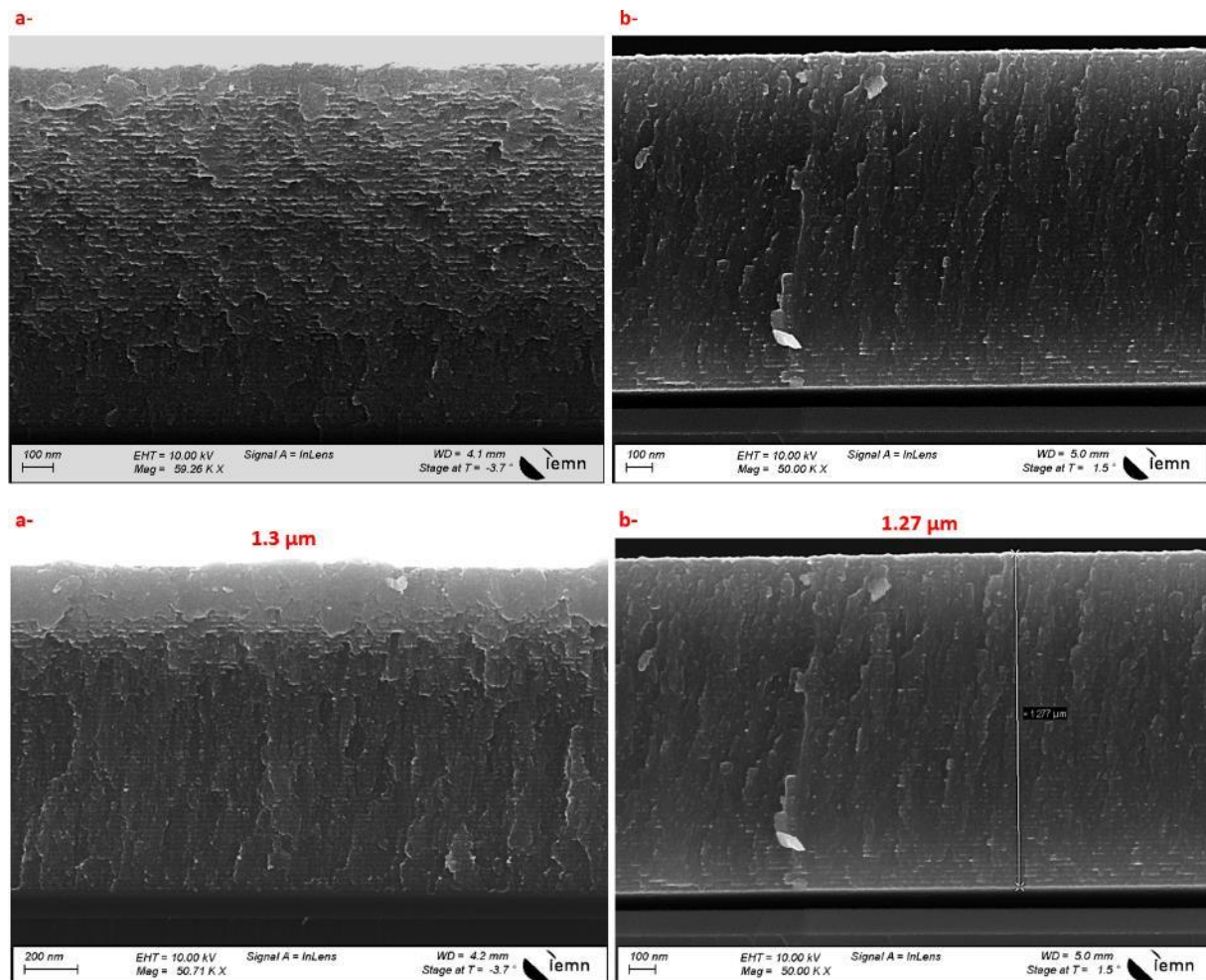


Figure VI.11 : Cliché MEB : a) Après le dépôt, illustration d'une multicouche constituée de 61 boucles, équivalant à 1,3 μm de bicouches alternées de $V\epsilon Al$ et AlN, où l'épaisseur de la couche $V\epsilon Al$: 12 nm est supérieure à celle de la couche AlN : 4 nm. b)

Suite au recuit à 1100°C au four tubulaire sous N₂, les multicouches demeurent discernables tout en exhibant une densification du film, comme en témoigne la réduction de l'épaisseur totale du film.

Malheureusement, même en augmentant la température du four « standard » jusqu'à 1400°C sous atmosphère d'azote, la phase MAX V₂AlN désirée n'a pas été obtenue (voir Figure VI.10.b en annexe). Cette expérience « malheureuse » soulève l'importance d'un contrôle précis des conditions de dépôt et des paramètres de recuit dans la quête de phases MAX en couche mince, et suggère que des études complémentaires sont nécessaires pour surmonter les obstacles identifiés.

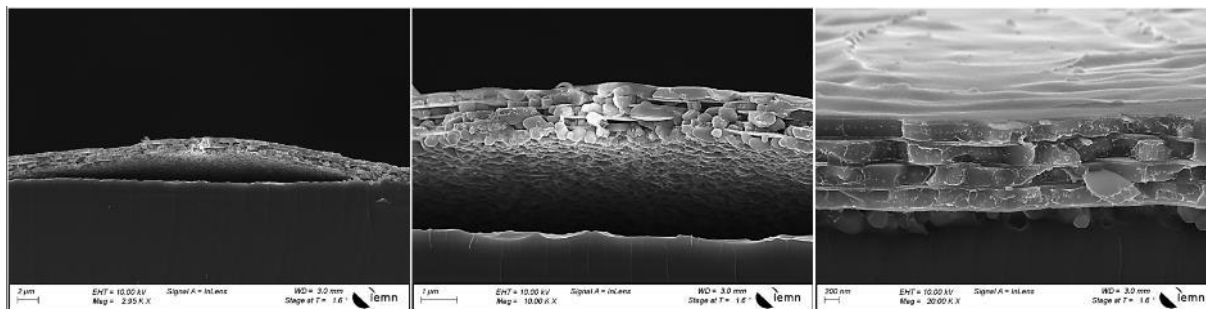


Figure VI.12 : Image MEB après recuit à 900°C via RTA sous atmosphère de N₂. Les multicouches restent discernables, avec une modification notable de la morphologie de la nanocouche V_εAl due à son oxydation. On note également une exfoliation entre le substrat et le film, entraînant une topologie de film non plane.

G. Conclusion et perspectives

Dans le contexte de l'exploration de nouvelles synthèses pour obtenir des MXenes V₂NT_x sous forme de couches minces qui seraient potentiellement utilisables dans des supercondensateurs asymétriques, différentes approches ont été tentées. Dans un premier temps, une méthode de copulvérisation cathodique a été adoptée pour déposer un précurseur V₂AlN en film mince, visant à le transformer en V₂NT_x. Cependant, malgré de nombreux efforts pour ajuster la stœchiométrie suivis de plusieurs essais de recuit dans des conditions différentes, la phase désirée n'a pas été obtenue, avec soit des phases amorphes, des alliages métalliques ou des phases oxydées, malheureusement sans jamais obtenir la signature de diffraction X de la phase MAX V₂AlN souhaitée.

Face à ces problèmes, une approche alternative, multicouches (ou aussi appelée nanolaminat dans la littérature), a été tentée, en alternant des couches de AlN et V_εAl. Malgré des ajustements minutieux dans les conditions de dépôt et dans les paramètres de recuit, les tentatives de transformation en phase MAX V₂AlN sont restées infructueuses. Les défis auxquels nous nous sommes confrontés incluaient des difficultés pour obtenir un AlN stœchiométrique, et la diffusion inattendue du substrat de silicium vers la couche de V_εAl lors des recuits à des températures supérieures à 900°C. De plus, l'approche 'nanolaminat' adoptée pour réduire davantage l'épaisseur des couches n'a pas permis la diffusion souhaitée entre AlN et V_εAl, mais a plutôt abouti à des phases oxydées, mettant en lumière la complexité et les défis inhérents à la synthèse de la phase MAX V₂AlN. Les différents résultats, bien que non concluants et semblant négatifs, contribuent cependant à l'avancement des connaissances sur la synthèse des phases MAX nitrures en couches minces et soulignent l'importance d'explorer d'autres méthodes et/ou de paramètres pour atteindre les objectifs de synthèse désirés.

Cependant, les perspectives futures dans la synthèse de V₂AlN sont multiples :

- L'exploration de la nitruration plasma, à l'aide d'un bâti de nitruration, s'annonce comme une piste encourageante pour favoriser la transformation de phase solide des multicouches V_εAl/AlN en (V,Al)N/V₂AlN. Cette technique, évoquée dans la thèse de Dr. Bugnet⁶³³ pour la synthèse de Ti₂AlN, trouve des échos dans les avancées observées avec les alliages TiAl, comme documenté dans les références⁶³⁴⁻⁶³⁸.

- L'exploration des systèmes multicouches de VN et VAl, en alternative à VεAl et AlN, pourrait permettre de mieux appréhender les dynamiques de diffusion durant le recuit.
- Certaines études^{621,633}, ont employé le recuit post-dépôt sous vide secondaire pour la synthèse de Ti₂AlN en phase MAX. Cependant, les contraintes matérielles au sein de nos laboratoires UCCS, CHEVREUL et IEMN, notamment l'absence d'un four à vide secondaire, n'ont pas permis de tester cette méthode.
- Bien que de nombreuses études aient privilégié l'usage des substrats silicium (111) protégé par une couche de Si₃N₄⁶²³ et Si (100)^{622,633}, l'exploration de substrats alternatifs pourrait ouvrir des voies intéressantes pour pallier la diffusion de silicium dans nos couches. Des substrats tels que Al₂O₃ (0001), MgO (100), 4H-SiC (0001) et NaCl^{620-622,633,639}. Pourraient s'avérer bénéfiques et méritent une investigation approfondie afin d'optimiser les processus de synthèse et de surmonter les défis actuels.
- L'initiation d'une collaboration inter-laboratoire, notamment avec l'Institut P' de Poitiers, renommé en matière de synthèses de phases Max mais pour d'autres applications en mécaniques, pourrait pallier notre manque d'équipement spécifique, tout en enrichissant notre expertise dans le domaine. Une telle coopération nous permettrait notamment d'accéder à des fours à vide secondaire, et d'échanger des connaissances et compétences précieuses pour le progrès de nos investigations.

Le développement d'une compréhension plus approfondie des mécanismes de diffusion à l'œuvre durant le recuit, à travers des études théoriques et expérimentales complémentaires.

VII. Figures supplémentaires

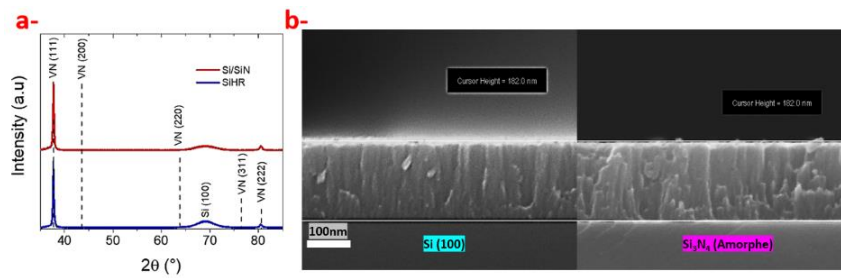


Figure VII.1 : a) Diagramme de diffraction (Fichier PDF de référence pour VN : 00-035-0768). b) Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un film mince de VN déposé sur un substrat SiHR et sur Si/Si_3N_4 .

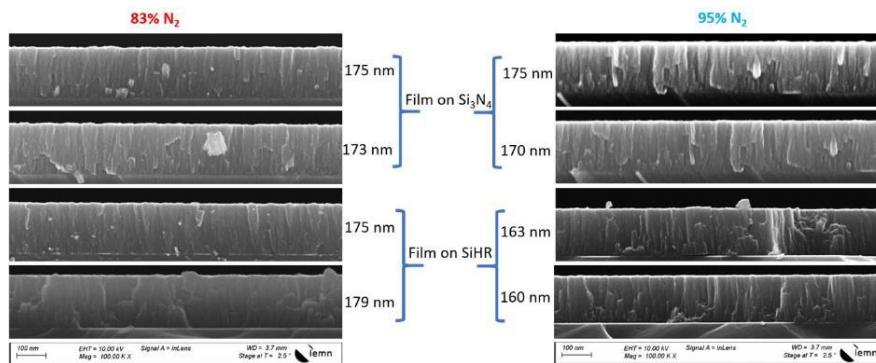


Figure VII.2 : Comparaison de l'épaisseur et de la morphologie de deux configurations de dépôt 83% et 95%N₂ sur deux substrats différents Si_3N_4 et SiHR.

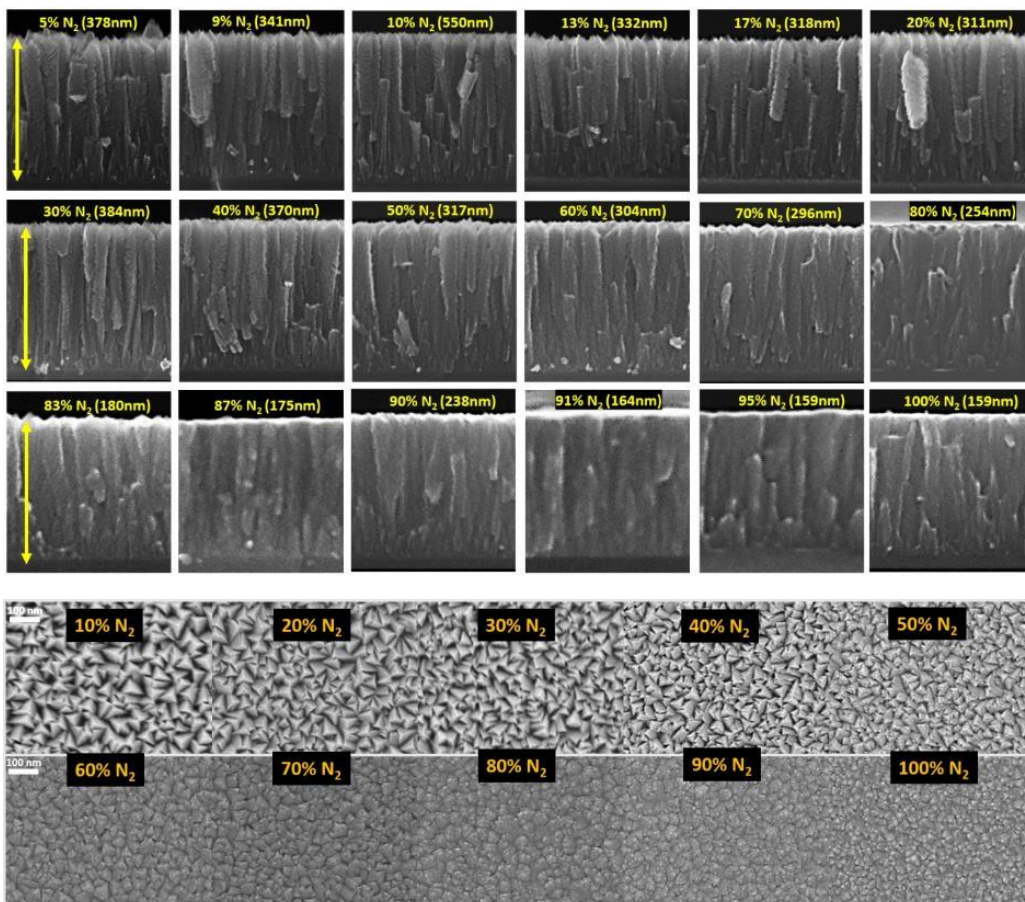


Figure VII.3 : La morphologie de surface et en coupe à travers des images MEB pour $\delta-VN_x$ à différents %N₂

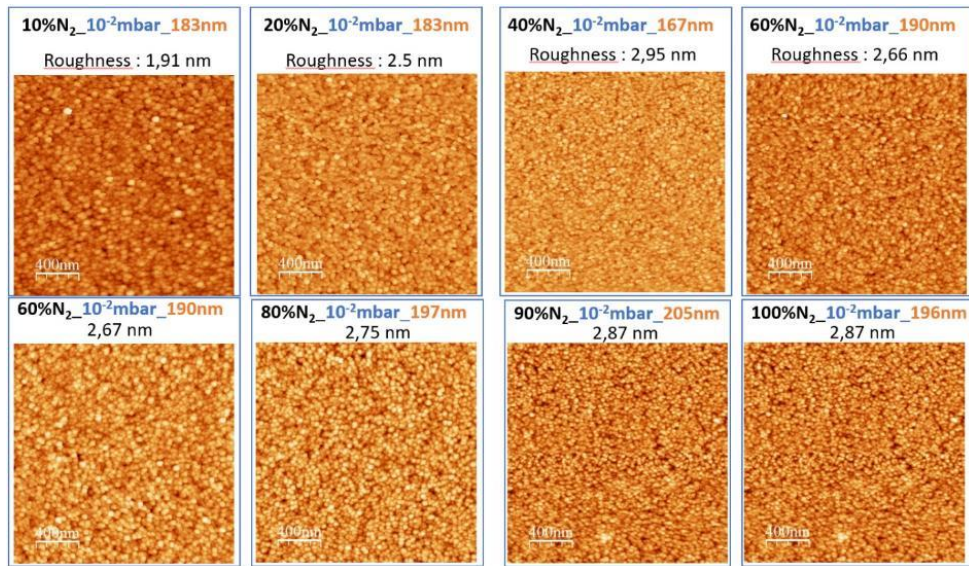


Figure VII.4 : Analyse AFM de la série à différent %N₂, la topologie se ressemble à cause de la résolution de pointe vis-à-vis de la taille de des motifs

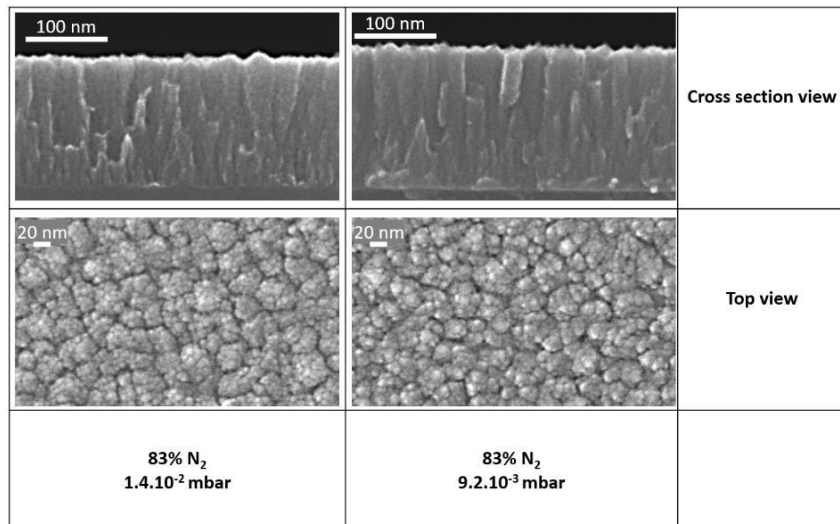


Figure VII.5 : La morphologie de surface et en coupe à travers des images MEB pour δ -VN_x aux deux extrémités pression de travail.

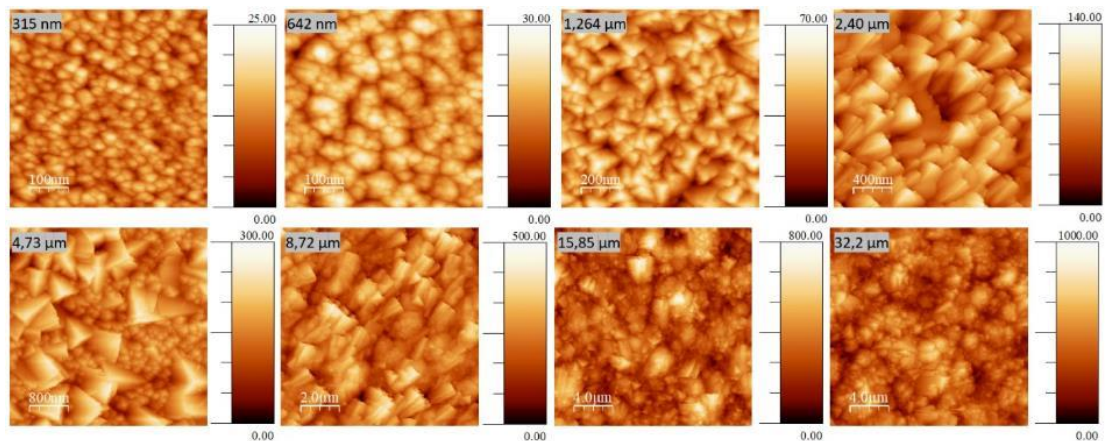


Figure VII.6 : Analyse AFM des échantillons à différent épaisseurs pour la même configuration optimale de dépôt VN(OC)

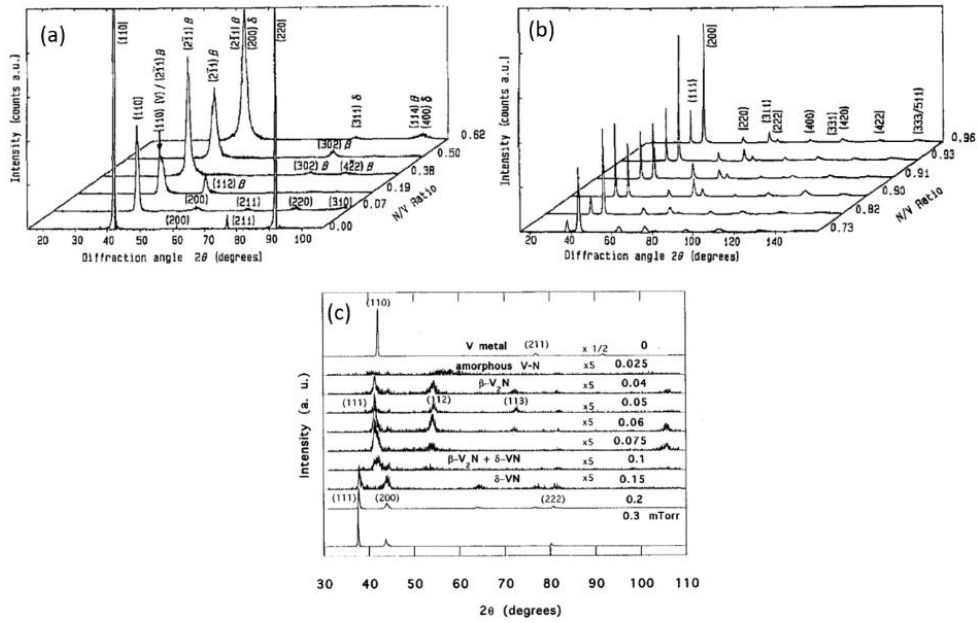


Figure VII.7 : Diffractogramme DRX de film VN_x , a- et b- film sous différents flux d'azote, les intervalles de composition en at% sont respectivement $0 < x < 0,62$, b- $0,73 < x < 0,96$ ⁵⁰³, c- la plage de variation de flux d'azote $0 < P_{N_2} < 0,3$ mTorr⁴³³.

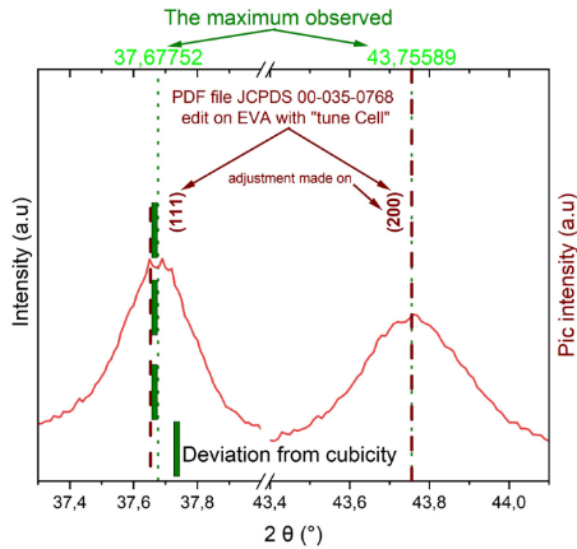


Figure VII.8 : Représentation des pics (111) et (200) pour l'échantillon (95% N_2 ; $9,6 \cdot 10^{-3}$ mbar ; 30 min), avec les raies PDF JCPDS 00-035-0768 modifiées par un ajustement de maille sur EVA, les valeurs vertes correspondent aux maximums des valeurs observées (calculé par EVA).

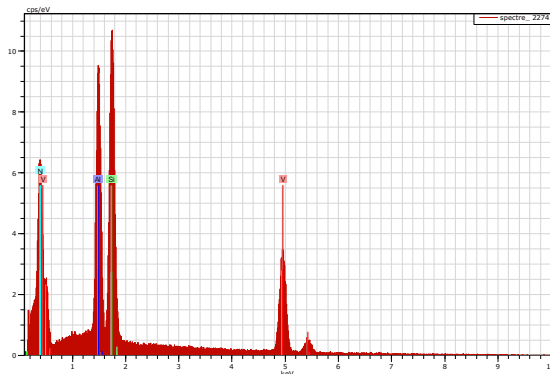


Figure VII.9 : Analyse EDX montrant les éléments chimiques présents dans le film

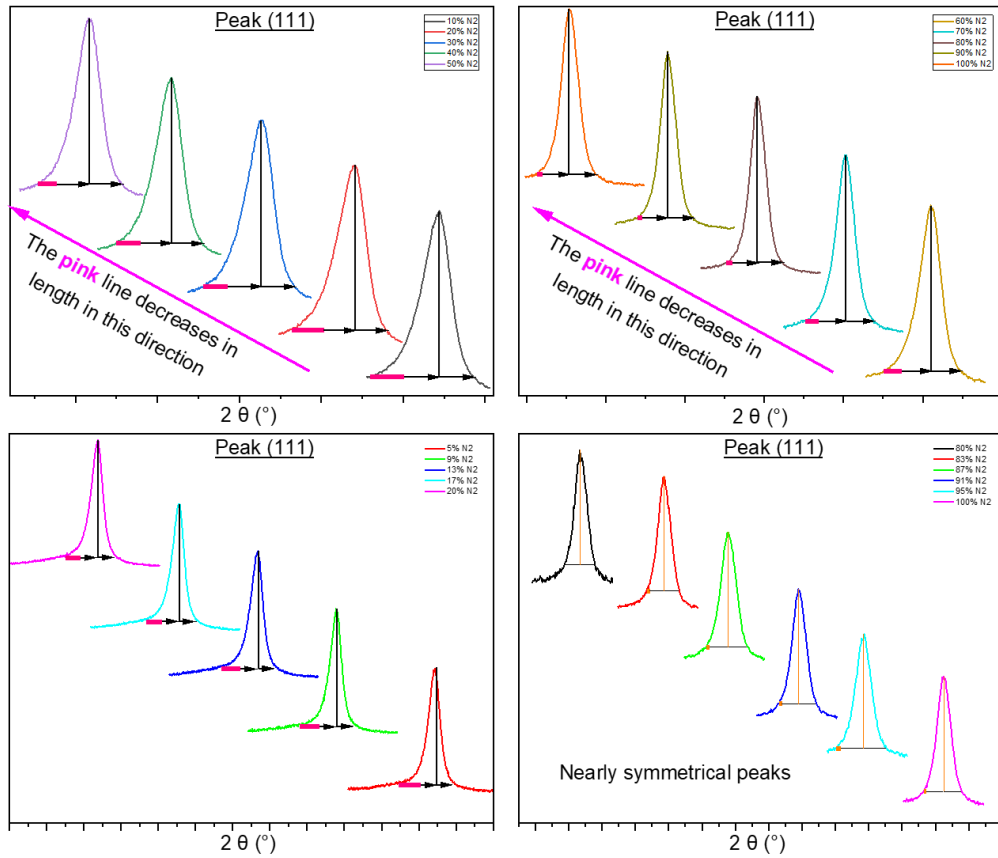


Figure VII.10 : Des graphes symbolisant l'écart d'asymétrie des pics (111) selon le %N₂

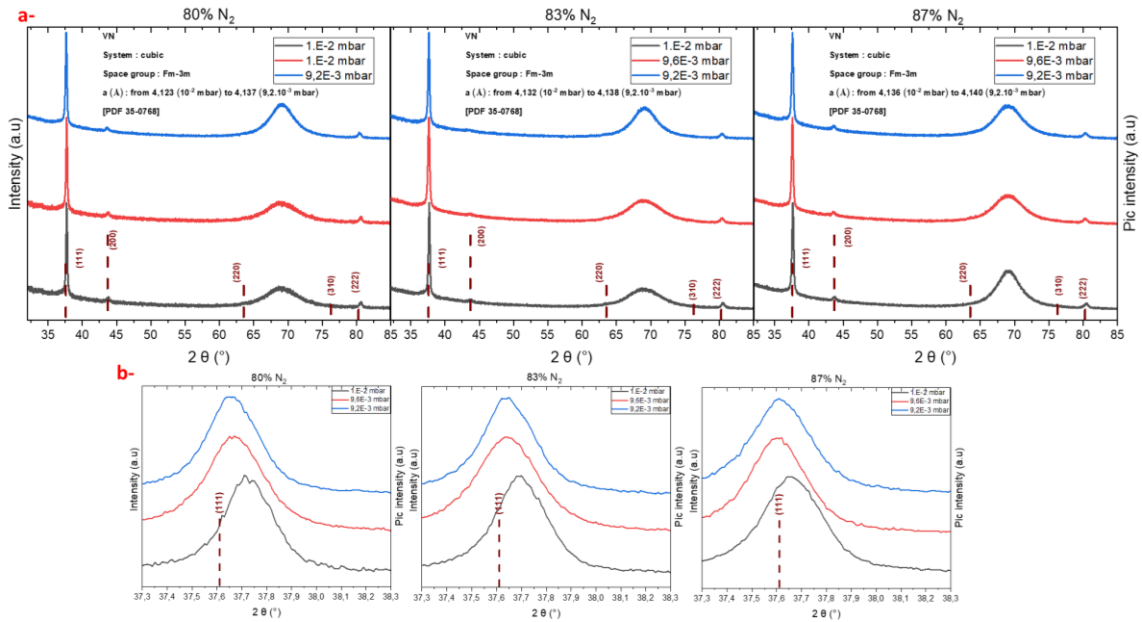


Figure VII.11 : Superposition des diffractogrammes pour chaque %N₂ (ici 80, 83 et 87%N₂) à trois pressions de travail 9.2 x 10⁻³, 9.6 x 10⁻³ et 10⁻²mbar. (a) de 2θ = 32° à 85°. (b) zoom sur le décalage du pic (111)

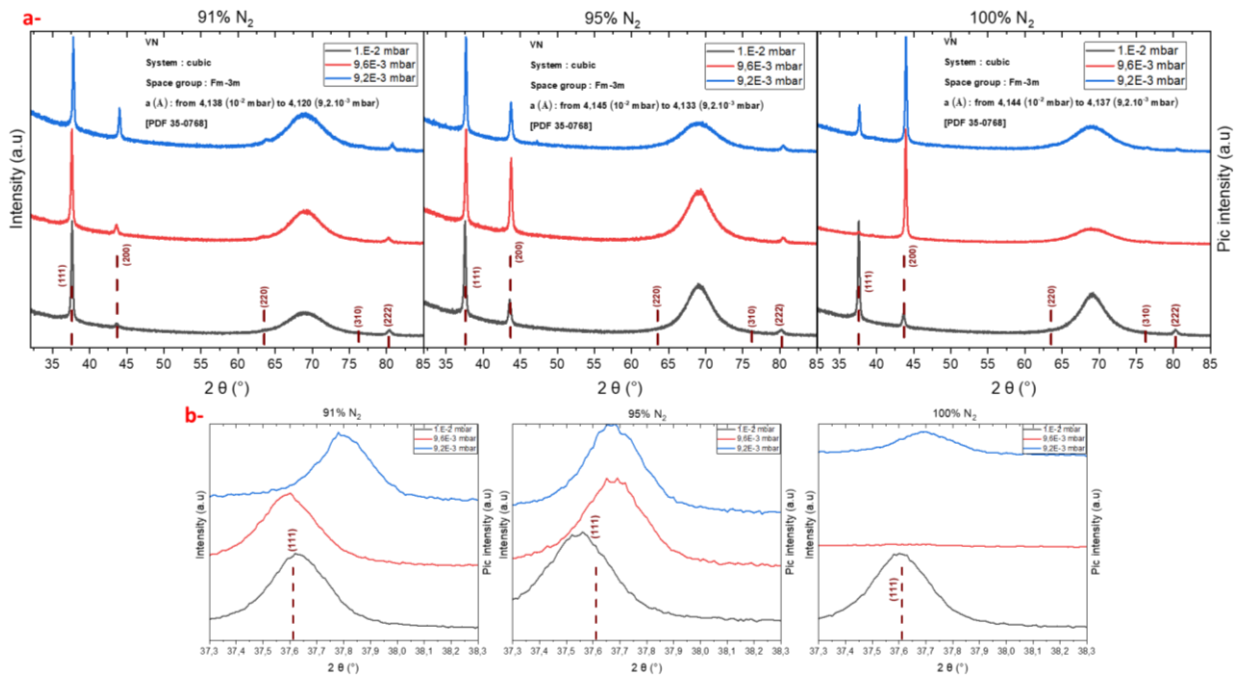


Figure VII.12 : Superposition des diffractogrammes pour chaque %N₂ (ici 91, 95 et 100%N₂) à trois pressions de travail 9.2×10^{-3} , 9.6×10^{-3} et 10^{-2} mbar. (a) de $2\theta = 32^\circ$ à 85° . (b) zoom sur le décalage du pic (111)

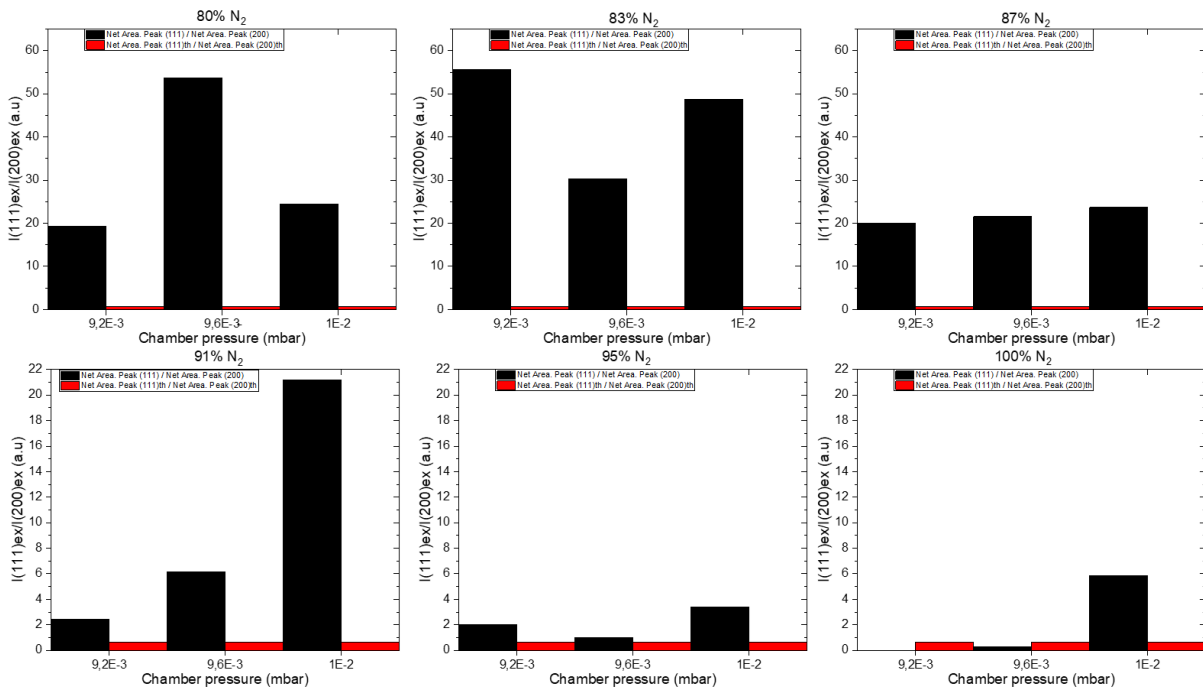


Figure VII.13 : Histogrammes illustrant le rapport d'intensité du pic (111) sur le pic (200) (bâtonnet noir) comparé à la valeur théorique de ce rapport d'intensité (bâtonnet rouge), provenant de la fiche PDF (JCPDS 00-035-0768) qui est de 0.66, en fonction des trois pressions de travail $9,2 \times 10^{-3}$, $9,6 \times 10^{-3}$ et 10^{-2} mbar (chaque graphe représente un %N₂).

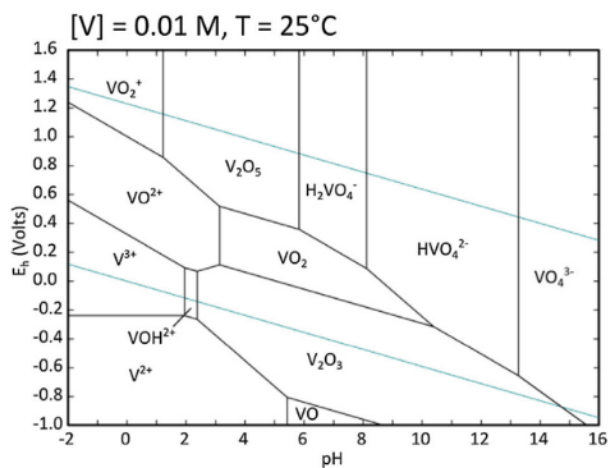


Figure VII.14 : Diagramme de Pourbaix illustrant la répartition des espèces de vanadium dans une solution de vanadium de 0,01 mol/L à 25 °C ⁶⁴⁰.

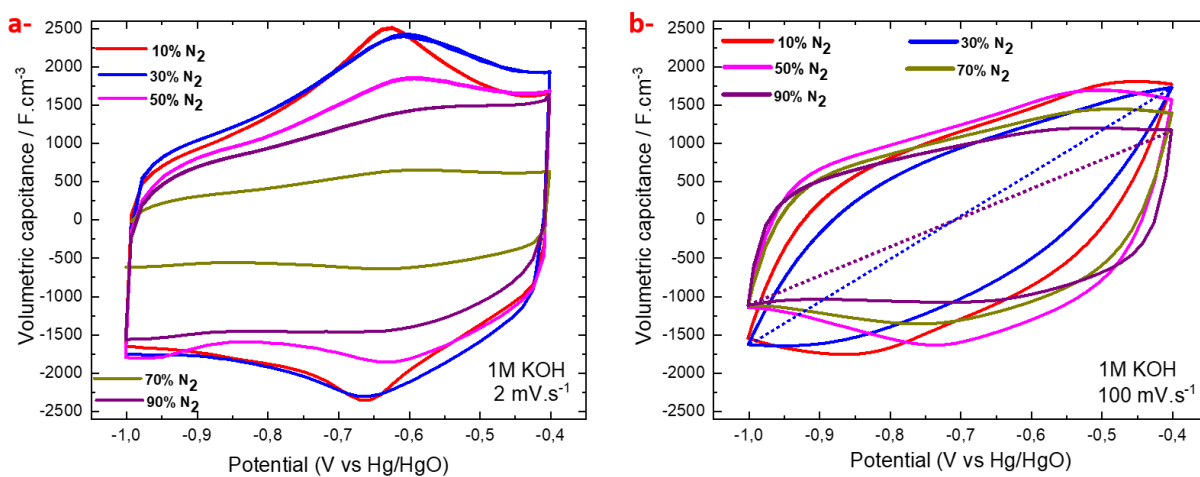


Figure VII.15 : Tracés CV en fonction des %N₂ des films VN évalués dans du KOH 1M à, (a) 2 et (b) 100 mV.s⁻¹

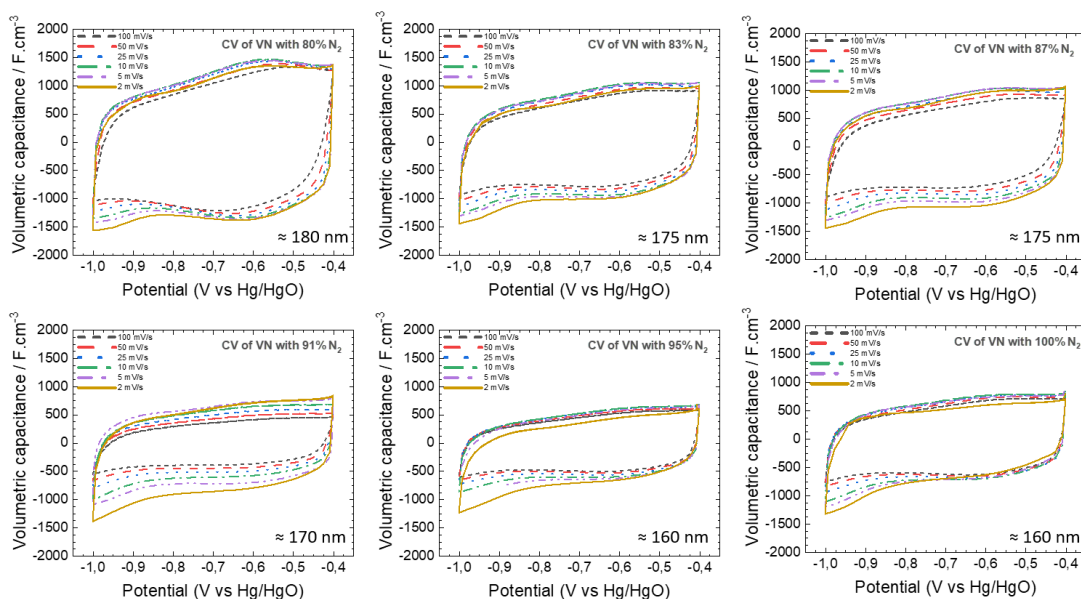


Figure VII.16 : Visualisation des courbes de CV pour les échantillons à haute teneur en azote (80 à 100% N₂), avec des vitesses de balayage allant de 2 à 100 mV.s⁻¹.

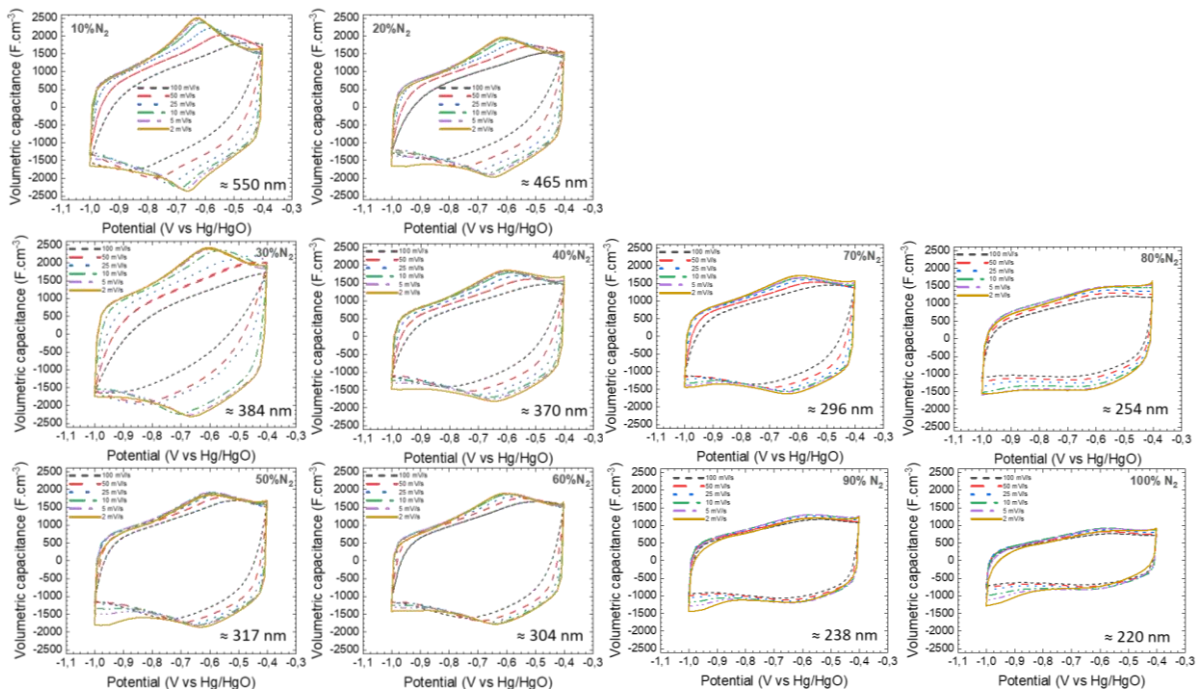


Figure VII.17 : Visualisation des courbes de CV pour la série d'échantillons de 0 à 100% N_2 , avec des vitesses de balayage allant de 2 à 100 $mV.s^{-1}$

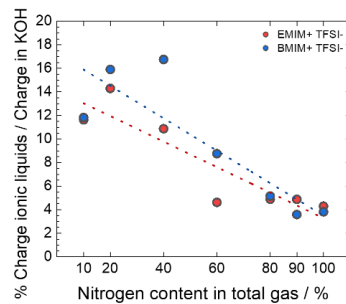


Figure VII.18 : Rapport des capacités entre le KOH 1M et le liquides ioniques (EMIM-TFSI et BMIM-TFSI) pour divers films de VN.

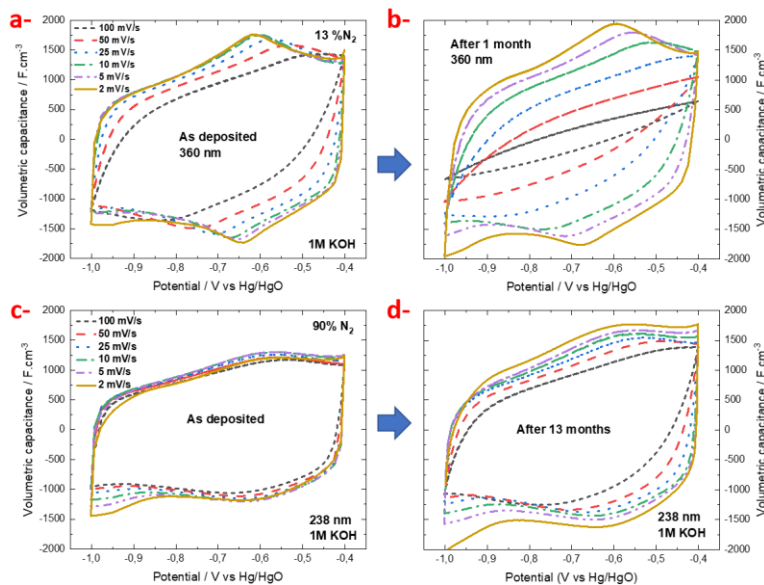


Figure VII.19 : Courbes de CV des films de VN (teneur en N_2 de 13% et 90%) évaluées dans KOH 1M à diverses vitesses de balayage. (a-c) Films de VN tels que déposés. (b-d) Après 1 et 13 mois.

Tableau VII-1 : Quantification WDS de quatre échantillons à différent pourcentage d'azote

Samples	notation	[N ₂] %wt	[V] %wt	[N ₂] %at	[V] %at	formula
1	5% N ₂	22,55	77,45	51,44	48,56	VN _{1,059}
4	20% N ₂	23,39	76,61	52,61	47,39	VN _{1,11}
3	80%N ₂	25,36	74,64	55,27	44,73	VN _{1,23}
2	95%N ₂	26,14	73,26	56,25	43,75	VN _{1,28}

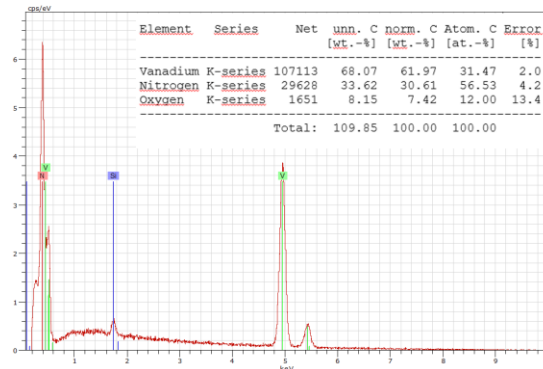


Figure VII.20 : Spectre et quantification EDX pour VN(OC) d'épaisseur 2,4 μm

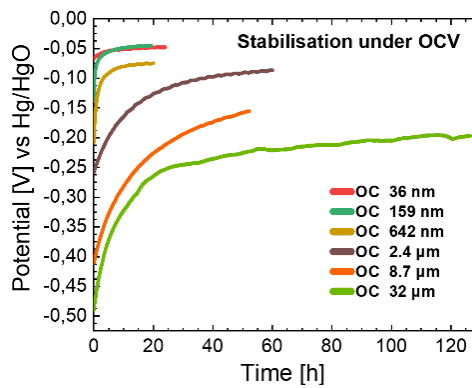


Figure VII.21 : L'évolution du potentiel à OCV en fonction du temps à différents épaisseur.

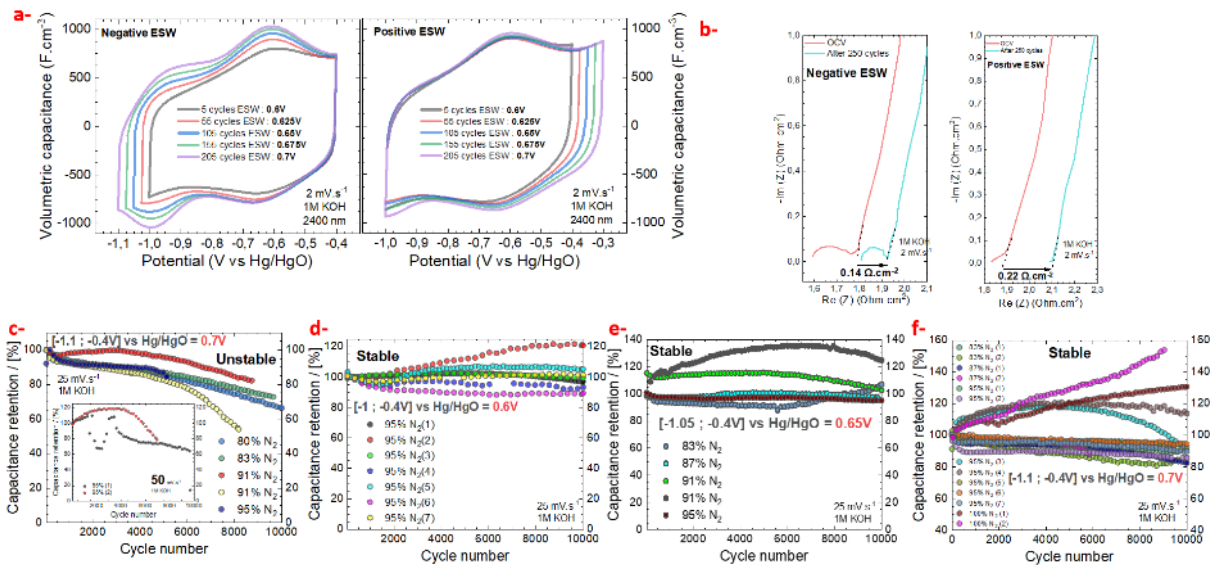


Figure VII.22 : (a) Voltammétrie cycliques (CV) à 2 mV.s⁻¹ de l'échantillon VN(OC) à différent ESW (50 cycles par ESW). (b) PEIS à l'OCV et à la fin de l'expérience 250 cycles pour la fenêtre étendue 0,7V, négative [-1,1 ; -0,4V] et positive [-1 ; -0,3V]

vs Hg/HgO (à haute fréquence 200 kHz). (c) Une instabilité (selon nos critères d'étude avec une rétention < 80% pour 10 000 cycles) [-1,1 ; -0,4V] vs Hg/HgO. (d), (e) et (f) la stabilité sur les fenêtres [-1 ; -0,4V] = 0,6V, [-1,05 ; -0,4V] = 0,65V, [-1,1 ; -0,4V] vs Hg/HgO = 0,7V.

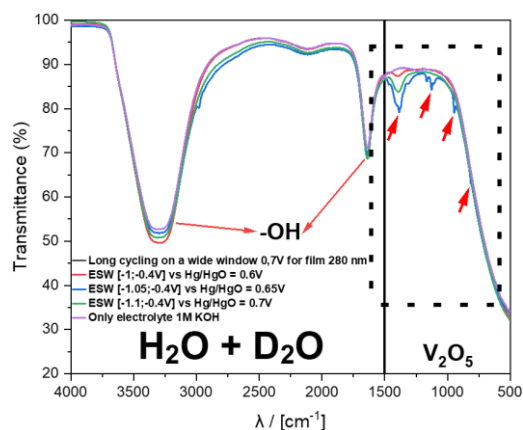


Figure VII.23 : Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de l'électrolyte 1 M KOH non cyclé et cyclé à 10 000 cycles

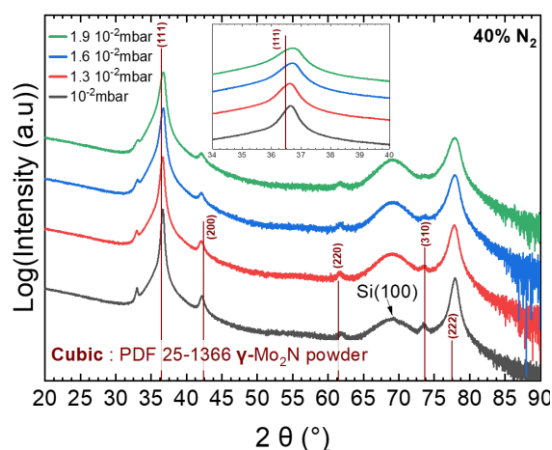


Figure VII.24 : Superposition des diffractogrammes de l'échantillon à 40%N₂, déposé sous diverses pressions de chambre variant de 10⁻² à 1.9 × 10⁻² mbar, avec un accent particulier sur le pic (111) illustrant le décalage subtil vers des angles plus élevés.

Tableau VII-2 : Conductivité ionique de différents cations et d'anions.

Cation	Conductivité ionique (mS.m ² .mol ⁻¹)	Anion	Conductivité ionique (mS.m ² .mol ⁻¹)
H ⁺ (H ₃ O ⁺)	34,96	OH ⁻	19,91
Li ⁺	3,87	F ⁻	5,54
Na ⁺	5,01	Cl ⁻	7,64
K ⁺	7,35	Br ⁻	7,81
Rb ⁺	7,78	I ⁻	7,68
Cs ⁺	7,72	CO ₃ ²⁻	13,86
Mg ²⁺	10,6	NO ₃ ⁻	7,15
Ca ²⁺	11,9	SO ₄ ²⁻	16
Sr ²⁺	11,9	CH ₃ CO ₂ ⁻	4,09
NH ₄ ⁺	7,35	HCO ₂ ⁻	5,46

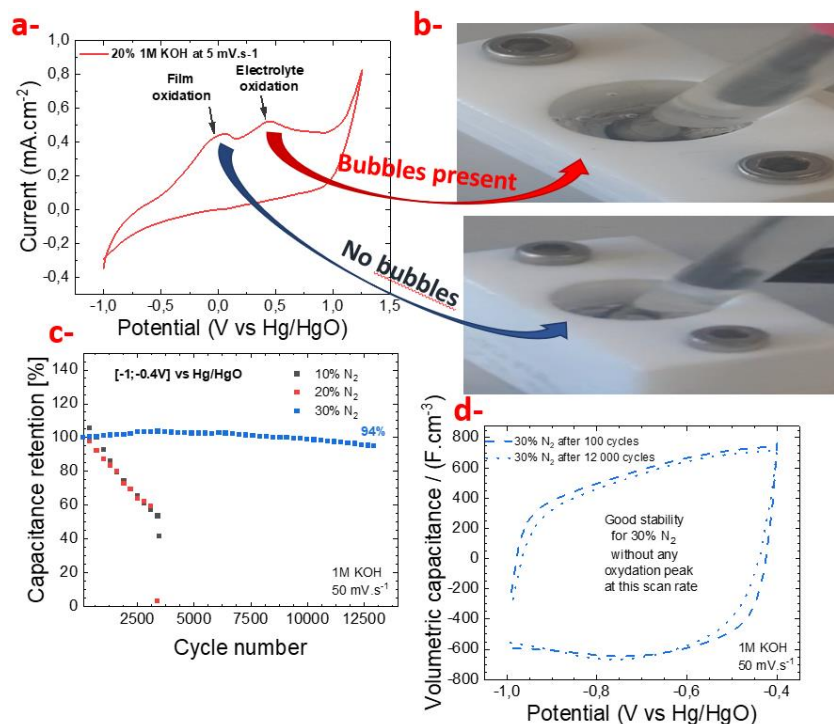


Figure VII.25 : Analyses complémentaires des films MoNy. (a) Voltammétrie cyclique étendue à des potentiels positifs pour l'échantillon 20%N₂. (b) Images illustrant le début de la formation de bulles dans l'électrolyte. (c) Rétention de capacité en fonction du nombre de cycles pour les échantillons 10% et 20%N₂. (d) Comparaison de l'allure de CV à 100 et 10 000 cycles pour l'échantillon stable de 30%N₂.

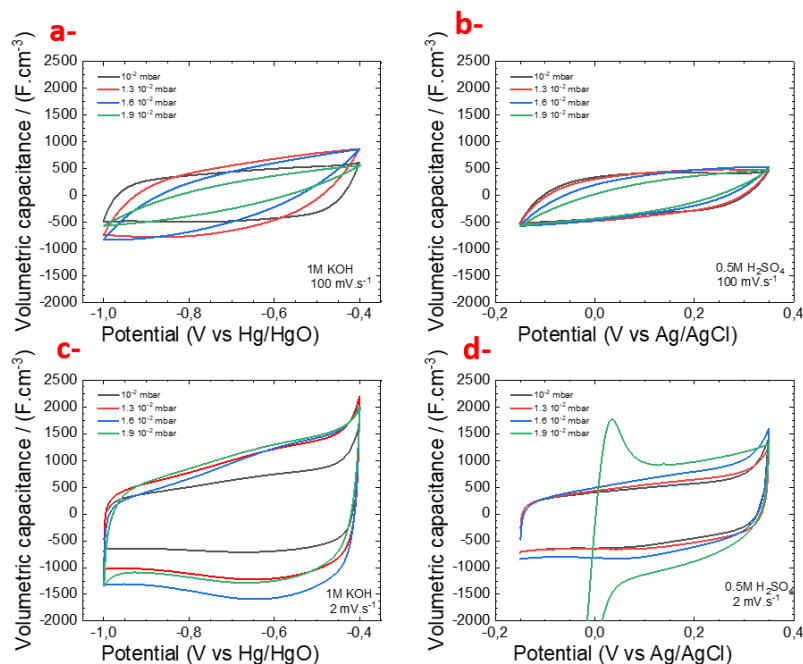


Figure VII.26 : Effet de la pression de la chambre de dépôt sur la voltammétrie cyclique des films MoNy à 40%N₂. (a) CV dans KOH 1M à 100 mV.s⁻¹. (b) CV dans H₂SO₄ 0,5M à 100 mV.s⁻¹. (c) CV dans KOH 1M à 2 mV.s⁻¹. (d) CV dans H₂SO₄ 0,5M à 2 mV.s⁻¹.

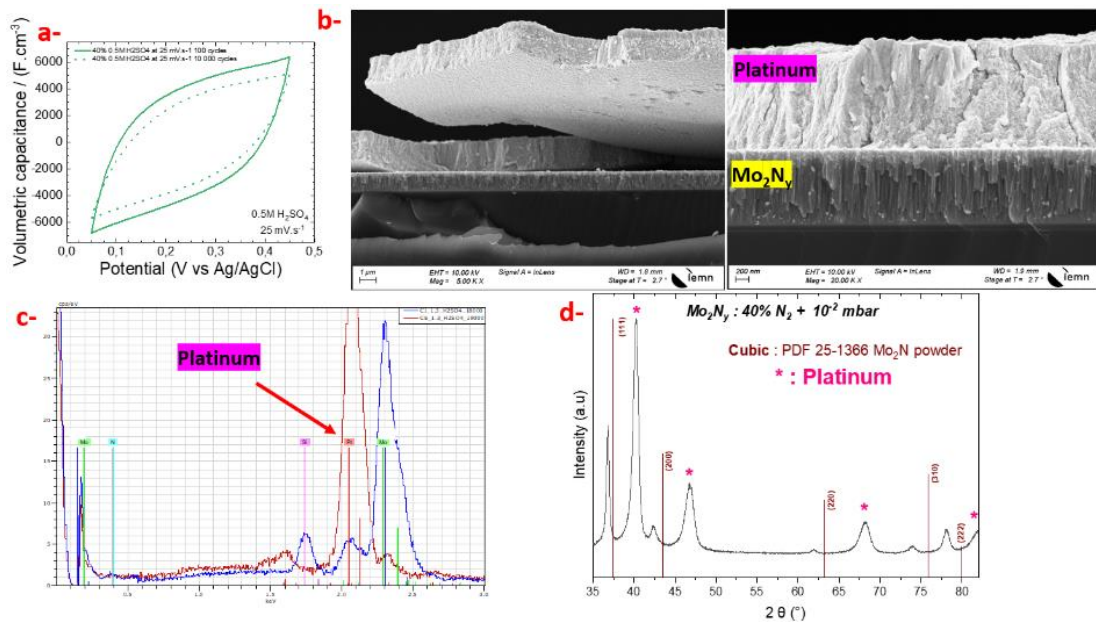


Figure VII.27 : Analyse de la réaction indésirable d'électro-dépôt du platine. (a) Comparaison de l'allure de CV à 100 et 10 000 cycles pour l'échantillon 40%N₂ à 10⁻² mbar sur un ESW réduit. (b) Images MEB montrant la couche de platine déposée sur le film Mo₂N_y, après un cyclage prolongé. (c) Analyse EDX confirmant la présence de platine. (d) Diffractogrammes DRX montrant la signature du platine après un cyclage long dans H₂SO₄ 0,5M.

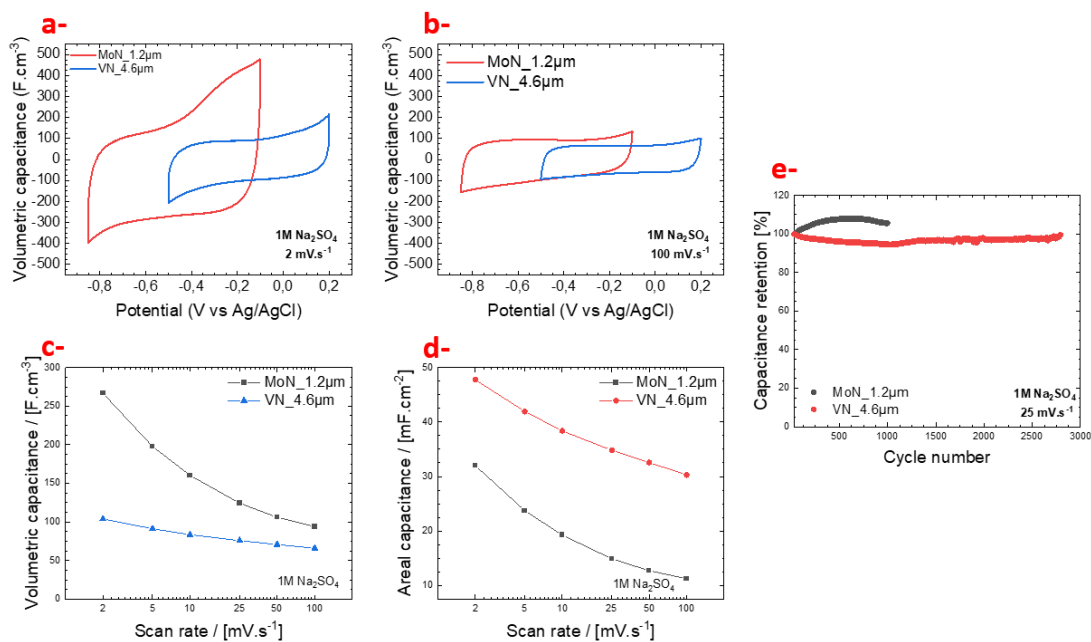


Figure VII.28 : Évaluation des performances des électrodes Mo₂N_y et VN dans une solution de 0,5 M de Na₂SO₄ : a) Courbes de voltammétrie Cyclique (CV) à une vitesse de balayage de 2 mV·s⁻¹, illustrant les fenêtres de potentiel effectives (ESW) pour chaque électrode. b) CV à 100 mV·s⁻¹. c) Capacité volumique calculée en fonction de la vitesse de balayage. d) Capacité surfacique calculée en fonction de la vitesse de balayage. e) Test de stabilité électrochimique.

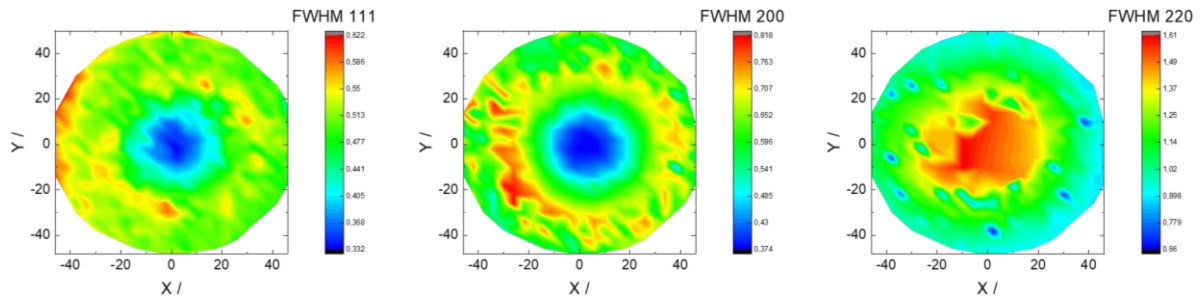


Figure VII.29 : Cartographie complète du wafer à partir de plus de 500 points d'analyse sur toute la surface. Représentation 2D de la largeur à mi-hauteur FWHM des pics de diffraction (111), (200) et (220).

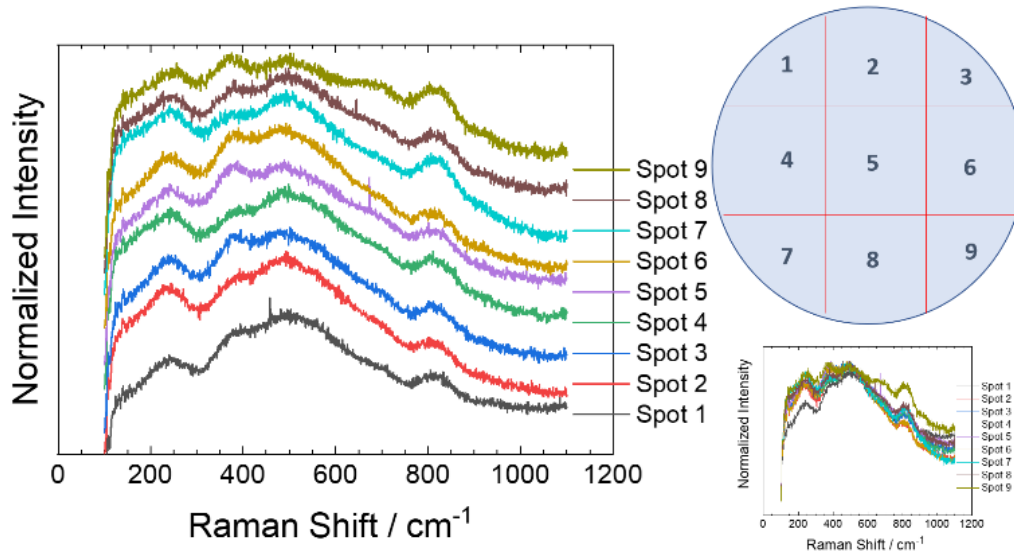


Figure VII.30 : Illustration de neuf spectres Raman obtenus en différents points du wafer, en utilisant un laser bleu d'une énergie de 2.54 eV.

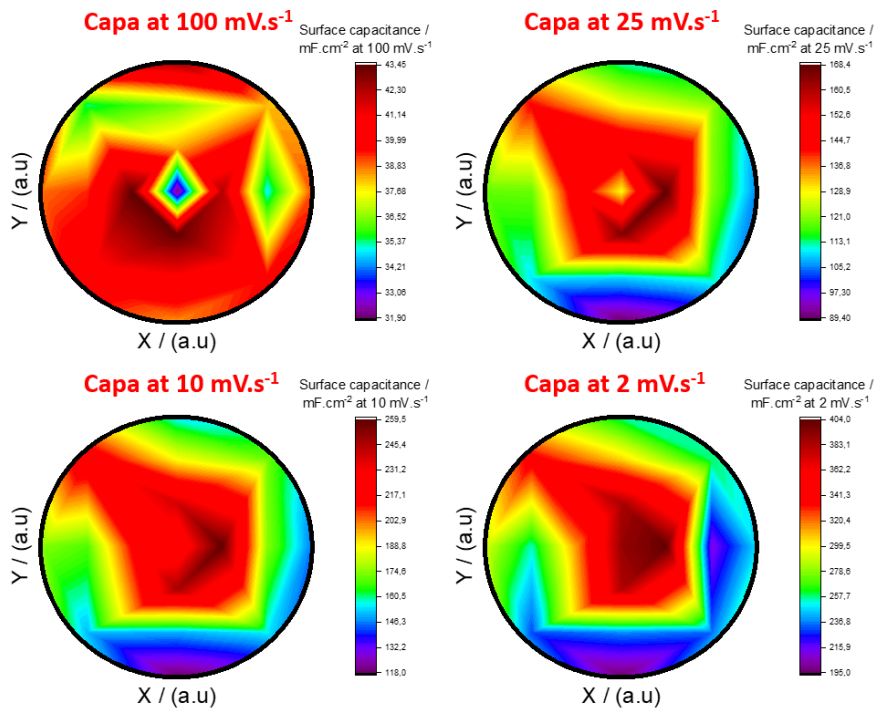


Figure VII.31 : Représentation bidimensionnelle de la cartographie de la capacité surfacique sur l'ensemble du wafer VN, à divers régimes de cyclage.

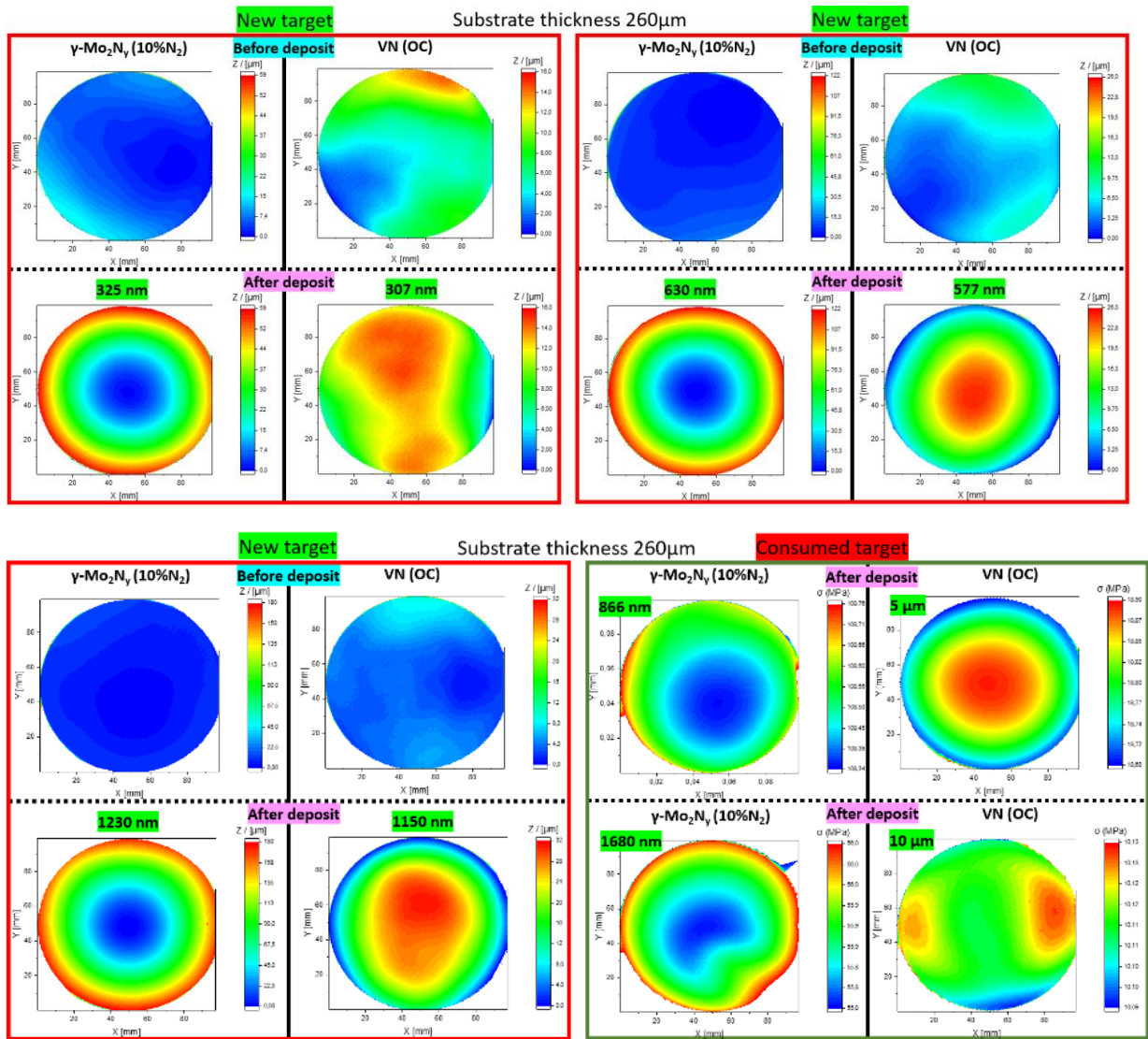


Figure VII.32 : Les cartographies de déformation avant et après dépôt sur les échantillons analysés, mettant en lumière l'influence prédominante de l'épaisseur du dépôt sur la morphologie subséquente du wafer.

Bibliographie

1. Whitmore, A., Agarwal, A. & Da Xu, L. The Internet of Things—A survey of topics and trends. *Inf. Syst. Front.* **17**, 261–274 (2015).
2. Salanne, M. *et al.* Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. *Nat. Energy* **1**, 16070 (2016).
3. Kurra, N. & Jenjeti, R. N. Micro-electrochemical capacitors: Progress and future status. *J. Energy Storage* **55**, 105702 (2022).
4. Zhu, M. & Schmidt, O. G. Tiny robots and sensors need tiny batteries —here’s how to do it. *Nature* **589**, 195–197 (2021).
5. Robert, K. *et al.* On Chip Interdigitated Micro-Supercapacitors Based on Sputtered Bifunctional Vanadium Nitride Thin Films with Finely Tuned Inter- and Intracolumnar Porosities. *Adv. Mater. Technol.* **3**, (2018).
6. Robert, K. Vers la fabrication collective de micro-supercapacitateurs à électrodes interdigitées à base de nitrure de vanadium déposé en technologie couche mince. (2018).
7. Robert, K. *et al.* Novel insights into the charge storage mechanism in pseudocapacitive vanadium nitride thick films for high-performance on-chip micro-supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **13**, 949–957 (2020).
8. Khan, N., Dilshad, S., Khalid, R., Kalair, A. R. & Abas, N. Review of energy storage and transportation of energy. *Energy Storage* **1**, e49 (2019).
9. Ergin Şahin, M. A photovoltaic powered electrolysis converter system with maximum power point tracking control. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 9293–9304 (2020).
10. Sani, S. B. *et al.* Energy storage system policies: Way forward and opportunities for emerging economies. *J. Energy Storage* **32**, 101902 (2020).
11. Eshraghi, A., Salehi, G., Heibati, S. & Lari, K. An assessment of the effect of different energy storage technologies on solar power generators for different power sale scenarios: The case of Iran. *Sustain. Energy Technol. Assessments* **34**, 62–67 (2019).
12. Eshraghi, A., Salehi, G., Heibati, S. & Lari, K. An enhanced operation model for energy storage system of a typical combined cool, heat and power based on demand response program: The application of mixed integer linear programming. *Build. Serv. Eng. Res. Technol.* **40**, 47–74 (2019).
13. Riaz, A., Sarker, M. R., Saad, M. H. M. & Mohamed, R. Review on Comparison of Different Energy Storage Technologies Used in Micro-Energy Harvesting, WSNs, Low-Cost Microelectronic Devices: Challenges and Recommendations. *Sensors* **21**, (2021).
14. Mohd, A., Ortjohann, E., Schmelter, A., Hamsic, N. & Morton, D. Challenges in integrating distributed Energy storage systems into future smart grid. in *2008 IEEE International Symposium on Industrial Electronics* 1627–1632 (2008). doi:10.1109/ISIE.2008.4676896.
15. Gielen, D. *et al.* The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strateg. Rev.* **24**, 38–50 (2019).
16. Amiryar, M. E. & Pullen, K. R. A Review of Flywheel Energy Storage System Technologies and Their Applications. *Applied Sciences* vol. 7 (2017).
17. Smdani, G., Islam, M. R., Ahmad Yahaya, A. N. & Bin Safie, S. I. Performance Evaluation of Advanced Energy Storage Systems: a Review. *Energy Environ.* (2022) doi:10.1177/0958305X221074729.
18. Alliance, C. E. S. CNESA Global Energy Storage Market Analysis—2020.Q3 (Summary). [http://en.cnesa.org/latest-news/2020/11/17/cnesa-global-energy-storage-market-analysis2020q3-summary#:~:text=Q3 \(Summary\),-CNESA Admin&text=As of the end of,compared to Q3 of 2019.](http://en.cnesa.org/latest-news/2020/11/17/cnesa-global-energy-storage-market-analysis2020q3-summary#:~:text=Q3%20(Summary),-CNESA%20Admin&text=As%20of%20the%20end%20of,compared%20to%20Q3%20of%202019.) (2020).
19. Guerra, O. J. Beyond short-duration energy storage. *Nat. Energy* **6**, 460–461 (2021).
20. Sarbu, I. & Sebarchievici, C. A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. *Sustainability* vol. 10 (2018).
21. Jiang, Y. & Liu, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *ENERGY Environ. Mater.* **2**, 30–37 (2019).
22. Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* **7**, 845–854 (2008).
23. Choudhary, N. *et al.* Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Adv. Mater.* **29**, 1605336 (2017).
24. Sharma, P. Current Technology of Supercapacitors : A Review. *J. Electron. Mater.* **49**, 3520–3532 (2020).
25. Gao, N. & Liu, X. H. An improved smoke-wire flow visualization technique using capacitor as power source. *Theor. Appl. Mech. Lett.* **8**, 378–383 (2018).
26. Sarjeant, W. Capacitors. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **25**, 861–922 (1990).
27. Gupta, V. & Rincón-Mora, G. A. A 5mA 0.6 µm CMOS miller-compensated LDO regulator with -27dB worst-case power-supply rejection using 60pF of on-chip capacitance. in *2007 IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers* 520–521 (IEEE, 2007).
28. Torji, J., Joubert, C. & Sari, A. Electrolytic capacitor: Properties and operation. *J. Energy Storage* **58**, 106330 (2023).
29. Nowak, S. & Winter, M. Elemental analysis of lithium ion batteries. *J. Anal. At. Spectrom.* **32**, 1833–1847 (2017).
30. Yazami, R., Zaghbi, K. & Deschamps, M. Carbon fibres and natural graphite as negative electrodes for lithium ion-type batteries. *J. Power Sources* **52**, 55–59 (1994).
31. Guven, D. & Ozgur Kayalica, M. Life-cycle assessment and life-cycle cost assessment of lithium-ion batteries for passenger ferry. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* **115**, 103586 (2023).

32. Kularatna, N. Supercapacitors Improve the Performance of Linear Power-Management Circuits: Unique new design options when capacitance jump from micro-farads to farads with a low equivalent series resistance. *IEEE Power Electron. Mag.* **3**, 45–59 (2016).
33. Şahin, M. E. & Blaabjerg, F. A Hybrid PV-Battery/Supercapacitor System and a Basic Active Power Control Proposal in MATLAB/Simulink. *Electronics* vol. 9 (2020).
34. Glavin, M. E. & Hurley, W. G. Optimisation of a photovoltaic battery ultracapacitor hybrid energy storage system. *Sol. Energy* **86**, 3009–3020 (2012).
35. Frackowiak, E. & Béguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N. Y.* **39**, 937–950 (2001).
36. Halper, M. S. & Ellenbogen, J. C. Supercapacitors: A brief overview. *MITRE Corp. McLean, Virginia, USA* **1**, (2006).
37. Namisnyk, A. & Zhu, J. A survey of electrochemical super-capacitor technology. in *Australian Universities Power Engineering Conference* (University of Canterbury, New Zealand, 2003).
38. Chen, H. *et al.* Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Prog. Nat. Sci.* **19**, 291–312 (2009).
39. Omar, N., Van Mierlo, J., Verbrugge, B. & Van den Bossche, P. Power and life enhancement of battery-electrical double layer capacitor for hybrid electric and charge-depleting plug-in vehicle applications. *Electrochim. Acta* **55**, 7524–7531 (2010).
40. Omar, N., Van Mierlo, J., Van Mulders, F. & Van den Bossche, P. Assessment of behaviour of super capacitor-battery system in heavy hybrid lift truck vehicles. *J. Asian Electr. Veh.* **7**, 1277–1282 (2009).
41. Zuo, W. *et al.* Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects. *Adv. Sci.* **4**, 1600539 (2017).
42. Wu, F., Maier, J. & Yu, Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 1569–1614 (2020).
43. Li, G. *et al.* Non-aqueous dual-carbon lithium-ion capacitors: a review. *J. Mater. Chem. A* **7**, 15541–15563 (2019).
44. Zhang, L. *et al.* Advanced Matrixes for Binder-Free Nanostructured Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **32**, 1908445 (2020).
45. Blaabjerg, F., Sahin, M. E. & Sangwongwanich, A. A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. 1–26 (2022).
46. Abdel Maksoud, M. I. A. *et al.* Advanced materials and technologies for supercapacitors used in energy conversion and storage: a review. *Environ. Chem. Lett.* **19**, 375–439 (2021).
47. Bossche, P. V *et al.* The Cell versus the System: Standardization challenges for electricity storage devices. *World Electric Vehicle Journal* vol. 3 1–6 (2009).
48. Collins, D. R. *Supercapacitor Materials and Formats 2020-2040*. (2020).
49. Chatterjee, D. P. & Nandi, A. K. A review on the recent advances in hybrid supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **9**, 15880–15918 (2021).
50. Glavin, M. E., Chan, P. K. W., Armstrong, S. & Hurley, W. G. A stand-alone photovoltaic supercapacitor battery hybrid energy storage system. in *2008 13th International Power Electronics and Motion Control Conference* 1688–1695 (2008). doi:10.1109/EPEPEMC.2008.4635510.
51. Manandhar, U. *et al.* Energy Management and Control for Grid Connected Hybrid Energy Storage System Under Different Operating Modes. *IEEE Trans. Smart Grid* **10**, 1626–1636 (2017).
52. Khan, M. A. *et al.* A Novel Supercapacitor/Lithium-Ion Hybrid Energy System with a Fuzzy Logic-Controlled Fast Charging and Intelligent Energy Management System. *Electronics* vol. 7 (2018).
53. Shrivastava, A. & Gupta, S. Review on Super Capacitor-Battery based Hybrid Energy Storage System for PV Application. *Int. J. Adv. Eng. Manag. Sci* **3**, 378–381 (2017).
54. Logerais, P.-O., Riou, O., Camara, M. A. & Durastanti, J.-F. Study of photovoltaic energy storage by supercapacitors through both experimental and modelling approaches. *J. Sol. Energy* **2013**, 9 (2013).
55. Uzunoglu, M. & Alam, M. S. Dynamic modeling, design, and simulation of a combined PEM fuel cell and ultracapacitor system for stand-alone residential applications. *IEEE Trans. energy Convers.* **21**, 767–775 (2006).
56. Thounthong, P., Pierfederici, S., Martin, J.-P., Hinaje, M. & Davat, B. Modeling and Control of Fuel Cell/Supercapacitor Hybrid Source Based on Differential Flatness Control. *IEEE Trans. Veh. Technol.* **59**, 2700–2710 (2010).
57. Jing, W., Hung Lai, C., Wong, S. H. W. & Wong, M. L. D. Battery-supercapacitor hybrid energy storage system in standalone DC microgrids: a review. *IET Renew. Power Gener.* **11**, 461–469 (2017).
58. Jing, W. L., Lai, C. H., Wong, W. S. H. & Wong, M. L. D. Cost analysis of battery-supercapacitor hybrid energy storage system for standalone PV systems. in *4th IET Clean Energy and Technology Conference (CEAT 2016)* 1–6 (IET, 2016).
59. Roy, P. K. S. *Design of a Cost Effective Battery-Supercapacitor Hybrid Energy Storage System For Hourly Dispatching Solar PV Power*. (Western Carolina University, 2018).
60. Chia, Y. Y. Integrating supercapacitors into a hybrid energy system to reduce overall costs using the genetic algorithm (GA) and support vector machine (SVM). (2014).
61. Venkata, K. *et al.* An intuitive review of supercapacitors with recent progress and novel device applications. *J. Energy Storage* **31**, 463–483 (2020).
62. Lasrado, D., Ahankari, S. & Kar, K. K. Global Trends in Supercapacitors BT - Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III: Selection. in (ed. Kar, K.

- K.) 329–365 (Springer International Publishing, 2021). doi:10.1007/978-3-030-68364-1_10.
63. Banerjee, S., De, B., Sinha, P., Cherusseri, J. & Kar, K. K. Applications of supercapacitors. *Handb. Nanocomposite Supercapacitor Mater. I Charact.* 341–350 (2020).
 64. Zhang, L., Wilkinson, D. P., Chen, Z. & Zhang, J. *Lithium-ion supercapacitors: fundamentals and energy applications.* (CRC Press, 2018).
 65. CHAO, R. Plug and play your way to balancing supercapacitors. <https://www.electronicproducts.com/plug-and-play-your-way-to-balancing-supercapacitors/>.
 66. Barić, T. Supercapacitors, cell balancing using resistors. in *27 th International Scientific and Professional Conference "Organization and Maintenance Technology"* 15–22 (2017).
 67. Li, H. *et al.* Synchronized cell-balancing charging of supercapacitors: A consensus-based approach. *IEEE Trans. Ind. Electron.* **65**, 8030–8040 (2018).
 68. Rashed, M. A., Fahmi, M. I., Azizan, M. M., Zhe, L. W. & Rosle, N. F. Synchronized cell balancing charging of supercapacitors using PI control. in *Journal of Physics: Conference Series* vol. 1432 12010 (IOP Publishing, 2020).
 69. Zhai, S. *et al.* 1D supercapacitors for emerging electronics: current status and future directions. *Adv. Mater.* **32**, 1902387 (2020).
 70. Kou, L. *et al.* Coaxial wet-spun yarn supercapacitors for high-energy density and safe wearable electronics. *Nat. Commun.* **5**, 3754 (2014).
 71. Farhadi, M. & Mohammed, O. A. Real-time operation and harmonic analysis of isolated and non-isolated hybrid DC microgrid. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **50**, 2900–2909 (2014).
 72. Mangaraj, M., Panda, A. K. & Penthia, T. Supercapacitor supported DSTATCOM for harmonic reduction and power factor correction. in *2016 IEEE Students' Conference on Electrical, Electronics and Computer Science (SCEECS)* 1–6 (IEEE, 2016).
 73. Espinar, B. & Mayer, D. The role of energy storage for mini-grid stabilization. (2011).
 74. Kularatna, N. & Fernando, J. A supercapacitor technique for efficiency improvement in linear regulators. in *2009 35th Annual Conference of IEEE Industrial Electronics* 132–135 (IEEE, 2009).
 75. Inthamoussou, F. A., Pegueroles-Queralt, J. & Bianchi, F. D. Control of a supercapacitor energy storage system for microgrid applications. *IEEE Trans. energy Convers.* **28**, 690–697 (2013).
 76. Chemi-Con, N. Stanley Electric and Tamura Announce the Development of "Super CaLeCS," an Environment-Friendly EDLC-Powered LED Street Lamp. *Press Release Nippon Chemi-Con Corp* **30**, (2010).
 77. Miller, J. R. & Burke, A. Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications. *Electrochem. Soc. interface* **17**, 53 (2008).
 78. Jaafar, A., Sareni, B., Roboam, X. & Thiounn-Guermeur, M. Sizing of a hybrid locomotive based on accumulators and ultracapacitors. in *2010 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference* 1–6 (IEEE, 2010).
 79. Steiner, M., Klohr, M. & Pagiela, S. Energy storage system with ultracaps on board of railway vehicles. in *2007 European conference on power electronics and applications* 1–10 (IEEE, 2007).
 80. Alstrom, P. C. of. UITP 2015: Alstom launches Attractis and SRS, two major innovative urban solutions. <https://www.alstom.com/press-releases-news/2015/6/uitp-2015-alstom-launches-attractis-and-srs-two-major-innovative-urban-solutions>.
 81. Pesaran, A. & Gonder, J. *Recent Analysis of UCAPs in Mild Hybrids (Presentation)*. (2006).
 82. Rightmire, R. A. Electric accumulator device and method of making same. (1966).
 83. Shao, Y. *et al.* Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chem. Rev.* **118**, 9233–9280 (2018).
 84. Hu, C.-C., Chang, K.-H., Lin, M.-C. & Wu, Y.-T. Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO₂ for Next Generation Supercapacitors. *Nano Lett.* **6**, 2690–2695 (2006).
 85. Wu, Z.-S. *et al.* Anchoring Hydrous RuO₂ on Graphene Sheets for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3595–3602 (2010).
 86. Bi, R.-R. *et al.* Highly Dispersed RuO₂ Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Facile Synthesis and Enhanced Supercapacitance Performance. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2448–2451 (2010).
 87. Burke, A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources* **91**, 37–50 (2000).
 88. Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K. & Thirumalai, J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **101**, 123–145 (2019).
 89. Simon, P., Gogotsi, Y. & Dunn, B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science (80-.)*. **343**, 1210–1211 (2014).
 90. Wang, G., Zhang, L. & Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 797–828 (2012).
 91. Evans, D. A. The Littlest Big Capacitor—An Evans Hybrid Technical Paper. *Evans Capacit. Co. East Provid. RI, USA* (2007).
 92. Sahin, M. E., Blaabjerg, F. & Sangwongwanich, A. A review on supercapacitor materials and developments. *Turkish J. Mater.* **5**, 10–24 (2020).
 93. FDK. Developed high-capacity lithium-ion capacitor 'EneCapTen'. *FDK web site* https://www.fdk.com/company_e/ayumi2000-e.html (2007).
 94. Miller, J. R. Market and Applications of Electrochemical Capacitors. in *Supercapacitors* 509–526 (2013). doi:<https://doi.org/10.1002/9783527646661.ch14>.
 95. Thomas Publishing Company. Top Capacitor

- Manufacturers and Suppliers in the USA. <https://www.thomasnet.com/articles/top-suppliers/capacitor-manufacturers-suppliers/>.
96. ERIC WESOFF. Is the EESstor Saga Finished? *DECEMBER 23, 2010*
<https://www.greentechmedia.com/articles/read/eestor> (2011).
 97. Bršlica, V. Super-capacitor integration into hybrid vehicle power source. in *Proceeding of International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'08)* 6 (2008).
 98. Roltsch, T. Comparison of Energy Storage Methods for Renewable Energy. <https://hdl.handle.net/1920/9141> (2015).
 99. Xie, B. *et al.* Nano Energy Laser-processed graphene based micro-supercapacitors for ultrathin , rollable , compact and designable energy storage components. *Nano Energy* **26**, 276–285 (2016).
 100. Sii. Chip-type Electric Double Layer Capacitor,"CPX" series come to the market It is ideal for Energy-Harvesting and Wireless Sensor Network. *04/24/2012*
<https://www.sii.co.jp/en/news/release/2012/04/24/9876/> (2012).
 101. Zhao, C., Liu, Y., Beirne, S., Razal, J. & Chen, J. Recent Development of Fabricating Flexible Micro-Supercapacitors for Wearable Devices. *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1800028 (2018).
 102. Liu, L., Niu, Z. & Chen, J. Design and integration of flexible planar micro-supercapacitors. *Nano Res.* **10**, 1524–1544 (2017).
 103. Azadmanjiri, J. *et al.* Prospective advances in MXene inks: screen printable sediments for flexible micro-supercapacitor applications. *J. Mater. Chem. A* **10**, 4533–4557 (2022).
 104. Zhang, P. *et al.* Flexible in-plane micro-supercapacitors: Progresses and challenges in fabrication and applications. *Energy Storage Mater.* **28**, 160–187 (2020).
 105. Bu, F. *et al.* Recent developments of advanced micro-supercapacitors: design, fabrication and applications. *npj Flex. Electron.* **4**, 31 (2020).
 106. Bi, S., Cao, H., Wang, R. & Niu, Z. Recent Advances of Flexible Micro-Supercapacitors. in *Flexible Supercapacitors* 283–312 (2022).
doi:<https://doi.org/10.1002/9781119506188.ch11>.
 107. Raza, W. *et al.* Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy* **52**, 441–473 (2018).
 108. Hillier, N., Yong, S. & Beeby, S. The good, the bad and the porous: A review of carbonaceous materials for flexible supercapacitor applications. *Energy Reports* **6**, 148–156 (2020).
 109. Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F. & Dorrell, D. G. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **81**, 1868–1878 (2018).
 110. Mathis, T. S. *et al.* Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1902007 (2019).
 111. Fic, K., Platek, A., Piwek, J. & Frackowiak, E. Sustainable materials for electrochemical capacitors. *Mater. Today* **21**, 437–454 (2018).
 112. Dubal, D. P., Chodankar, N. R., Kim, D.-H. & Gomez-Romero, P. Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 2065–2129 (2018).
 113. Zhu, Q. *et al.* A New View of Supercapacitors: Integrated Supercapacitors. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1901081 (2019).
 114. Kyeremateng, N. A., Brousse, T. & Pech, D. Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 7–15 (2017).
 115. Jroni, A., Nikiforidis, G. & Anouti, M. Anion effect on Li/Na/K hybrid electrolytes for Graphite//NCA (LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂) Li-ion batteries. *J. Energy Chem.* **64**, 451–462 (2021).
 116. Liu, Z. *et al.* Voltage issue of aqueous rechargeable metal-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 180–232 (2020).
 117. Yang, C. *et al.* Aqueous Li-ion battery enabled by halogen conversion–intercalation chemistry in graphite. *Nature* **569**, 245–250 (2019).
 118. Chen, S., Qiu, L. & Cheng, H.-M. Carbon-Based Fibers for Advanced Electrochemical Energy Storage Devices. *Chem. Rev.* **120**, 2811–2878 (2020).
 119. Li, C. *et al.* Fabricating an Aqueous Symmetric Supercapacitor with a Stable High Working Voltage of 2 V by Using an Alkaline–Acidic Electrolyte. *Adv. Sci.* **6**, 1801665 (2019).
 120. Zhong, C. *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7431–7920 (2015).
 121. Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B. & Mousavi, M. F. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 1272–1341 (2019).
 122. Guan, S., Fu, X., Zhang, B., Lei, M. & Peng, Z. Cation-exchange-assisted formation of NiS/SnS₂ porous nanowalls with ultrahigh energy density for battery–supercapacitor hybrid devices. *J. Mater. Chem. A* **8**, 3300–3310 (2020).
 123. Bi, H. *et al.* A Universal Approach to Aqueous Energy Storage via Ultralow-Cost Electrolyte with Super-Concentrated Sugar as Hydrogen-Bond-Regulated Solute. *Adv. Mater.* **32**, 2000074 (2020).
 124. Wan, F., Zhu, J., Huang, S. & Niu, Z. High-Voltage Electrolytes for Aqueous Energy Storage Devices. *Batter. Supercaps* **3**, 323–330 (2020).
 125. Nasser, R., Zhang, G.-F. & Song, J.-M. Facile and low-cost synthesis of cobalt-doped MnO₂ decorated with graphene oxide for high performance 2.3 V aqueous asymmetric supercapacitors. *Electrochim. Acta* **345**, 136198 (2020).
 126. Yang, Q. New strategy for designing high-voltage aqueous supercapacitors. *ACTA PHYSICO-CHEMICA*

- SINICA vol. 36 (2020).
127. Suo, L. *et al.* "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science (80-.)*. **350**, 938–943 (2015).
 128. Yamada, Y. *et al.* Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries. *Nat. Energy* **1**, 16129 (2016).
 129. Hwang, J. Y., Li, M., El-Kady, M. F. & Kaner, R. B. Next-Generation Activated Carbon Supercapacitors: A Simple Step in Electrode Processing Leads to Remarkable Gains in Energy Density. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1605745 (2017).
 130. Su, L. *et al.* Achieving a 2.7 V aqueous hybrid supercapacitor by the pH-regulation of electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **8**, 8648–8660 (2020).
 131. Yan, J., Wang, Q., Wei, T. & Fan, Z. Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1300816 (2014).
 132. Jabeen, N. *et al.* High-Performance 2.6 V Aqueous Asymmetric Supercapacitors based on In Situ Formed Na_{0.5}MnO₂ Nanosheet Assembled Nanowall Arrays. *Adv. Mater.* **29**, 1700804 (2017).
 133. Song, Y. *et al.* A polyanionic molybdenophosphate anode for a 2.7 V aqueous pseudocapacitor. *Nano Energy* **65**, 104010 (2019).
 134. Ma, M. *et al.* High-performance 3 V "water in salt" aqueous asymmetric supercapacitors based on VN nanowire electrodes. *J. Mater. Chem. A* **8**, 4827–4835 (2020).
 135. An, C., Li, W., Wang, M., Deng, Q. & Wang, Y. High energy density aqueous asymmetric supercapacitors based on MnO₂@C branch dendrite nanoarchitectures. *Electrochim. Acta* **283**, 603–610 (2018).
 136. Wu, X., Yang, H., Yu, M., Liu, J. & Li, S. Design principles of high-voltage aqueous supercapacitors. *Mater. Today Energy* **21**, (2021).
 137. Fleischmann, S. *et al.* High voltage asymmetric hybrid supercapacitors using lithium- and sodium-containing ionic liquids. *Energy Storage Mater.* **16**, 391–399 (2019).
 138. Mourad, E. *et al.* Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nat. Mater.* **16**, 446–453 (2017).
 139. Wang, X. *et al.* Influences from solvents on charge storage in titanium carbide MXenes. *Nat. Energy* **4**, 241–248 (2019).
 140. Wu, X., Yu, M., Liu, J., Ma, Y. & Li, S. A facile pre-assembly strategy toward grain boundary-induced-graphene based hybrid frameworks with high capacitance. *Chem. Eng. J.* **381**, 122684 (2020).
 141. Shi, M., Xiao, P., Lang, J., Yan, C. & Yan, X. Porous g-C₃N₄ and MXene Dual-Confined FeOOH Quantum Dots for Superior Energy Storage in an Ionic Liquid. *Adv. Sci.* **7**, 1901975 (2020).
 142. Zhang, S.-W. *et al.* A high energy density aqueous hybrid supercapacitor with widened potential window through multi approaches. *Nano Energy* **59**, 41–49 (2019).
 143. Yu, M. *et al.* Amino functionalization optimizes potential distribution: A facile pathway towards high-energy carbon-based aqueous supercapacitors. *Nano Energy* **65**, 103987 (2019).
 144. Zhang, M. *et al.* Preaddition of Cations to Electrolytes for Aqueous 2.2 V High Voltage Hybrid Supercapacitor with Superlong Cycling Life and Its Energy Storage Mechanism. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 17659–17668 (2020).
 145. Li, J. *et al.* Bipolar carbide-carbon high voltage aqueous lithium-ion capacitors. *Nano Energy* **56**, 151–159 (2019).
 146. Brandt, A., Pohlmann, S., Varzi, A., Balducci, A. & Passerini, S. Ionic liquids in supercapacitors. *MRS Bull.* **38**, 554–559 (2013).
 147. Newbury, D. E. & Ritchie, N. W. M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning* **35**, 141–168 (2013).
 148. Miao, L. *et al.* Ionic Liquids for Supercapacitive Energy Storage: A Mini-Review. *Energy & Fuels* **35**, 8443–8455 (2021).
 149. Yan, C. *et al.* Toward Critical Electrode/Electrolyte Interfaces in Rechargeable Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1909887 (2020).
 150. Li, J. *et al.* Tunable stable operating potential window for high-voltage aqueous supercapacitors. *Nano Energy* **63**, 103848 (2019).
 151. Cui, C. *et al.* Origins of Boosted Charge Storage on Heteroatom-Doped Carbons. *Angew. Chemie Int. Ed.* **59**, 7928–7933 (2020).
 152. Zhu, Y. *et al.* Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science (80-.)*. **332**, 1537–1541 (2011).
 153. Zhang, L., Zhang, J. & Perez Barbosa, D. Chapter 21 - Impacts of built environment and travel behavior on high school students' life satisfaction and future life plans: A preference-based case study in depopulated areas of Japan. in (eds. Goulias, K. G. & Davis, A. W. B. T.-M. the T. B. G.) 413–434 (Elsevier, 2020). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817340-4.00021-8>.
 154. Amaral, M. M., Venâncio, R., Peterlevitz, A. C. & Zanin, H. Recent advances on quasi-solid-state electrolytes for supercapacitors. *J. Energy Chem.* **67**, 697–717 (2022).
 155. Zhang, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Sources* **164**, 351–364 (2007).
 156. Ozoemena, K. I. & Kebede, M. *Next-Generation Nanostructured Lithium-Ion Cathode Materials: Critical Challenges for New Directions in R&D.* (2016). doi:10.1007/978-3-319-26082-2_1.
 157. Appetecchi, G. B., Croce, F. & Scrosati, B. High-performance electrolyte membranes for plastic lithium batteries. *J. Power Sources* **66**, 77–82 (1997).

158. Subramania, A., Sundaram, N. T. K. & Kumar, G. V. Structural and electrochemical properties of micro-porous polymer blend electrolytes based on PVDF-co-HFP-PAN for Li-ion battery applications. *J. Power Sources* **153**, 177–182 (2006).
159. De Volder, M. F. L., Tawfick, S. H., Baughman, R. H. & Hart, A. J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science (80-.)*. **339**, 535–539 (2013).
160. Pandolfo, A. G. & Hollenkamp, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* **157**, 11–27 (2006).
161. Bonaccorso, F. *et al.* Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science (80-.)*. **347**, 1246501 (2015).
162. Frackowiak, E. Carbon materials for supercapacitor application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1774–1785 (2007).
163. Gogotsi, Y. & Penner, R. M. Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? *ACS Nano* **12**, 2081–2083 (2018).
164. Brousse, T., Bélanger, D. & Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* **162**, A5185–A5189 (2015).
165. Deblock, R. H. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials. *Nat. Rev. Mater.* **5**, (2020).
166. Conway, B. E., Birss, V. & Wojtowicz, J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *J. Power Sources* **66**, 1–14 (1997).
167. Mu, X. *et al.* Revealing the Pseudo-Intercalation Charge Storage Mechanism of MXenes in Acidic Electrolyte. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1902953 (2019).
168. González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A. & Mysyk, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **58**, 1189–1206 (2016).
169. Forse, A. C., Merlet, C., Griffin, J. M. & Grey, C. P. New Perspectives on the Charging Mechanisms of Supercapacitors. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 5731–5744 (2016).
170. Augustyn, V., Simon, P. & Dunn, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1597–1614 (2014).
171. Lee, B. J. *et al.* Carbon nanofibre/hydrous RuO₂ nanocomposite electrodes for supercapacitors. *J. Power Sources* **168**, 546–552 (2007).
172. Toupin, M., Brousse, T. & Bélanger, D. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chem. Mater.* **14**, 3946–3952 (2002).
173. Yang, L. *et al.* Investigation into the origin of high stability of δ -MnO₂ pseudo-capacitive electrode using operando Raman spectroscopy. *Nano Energy* **30**, 293–302 (2016).
174. Lukatskaya, M. R. *et al.* Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nat. Energy* **6**, 1–6 (2017).
175. Okubo, M., Sugahara, A., Kajiyama, S. & Yamada, A. MXene as a Charge Storage Host. *Acc. Chem. Res.* **51**, 591–599 (2018).
176. Acerce, M., Voiry, D. & Chhowalla, M. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 313–318 (2015).
177. Cook, J. B. *et al.* Pseudocapacitive Charge Storage in Thick Composite MoS₂ Nanocrystal-Based Electrodes. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601283 (2017).
178. Yu, M., Ma, Y., Liu, J. & Li, S. Polyaniline nanocone arrays synthesized on three-dimensional graphene network by electrodeposition for supercapacitor electrodes. *Carbon N. Y.* **87**, 98–105 (2015).
179. Bi, W. *et al.* V₂O₅-Conductive polymer nanocables with built-in local electric field derived from interfacial oxygen vacancies for high energy density supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **7**, 17966–17973 (2019).
180. Bromberg, L. A., Xia, J., Rooney, R. & Dimitrov, N. Enhanced Adhesion of Continuous Nanoporous Au Layers by Thermochemical Oxidation of Glassy Carbon. *Coatings* **4**, 416–432 (2014).
181. Herrero, E., Buller, L. J. & Abruña, H. D. Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials. *Chem. Rev.* **101**, 1897–1930 (2001).
182. Long, J. W., Swider, K. E., Merzbacher, C. I. & Rolison, D. R. Voltammetric Characterization of Ruthenium Oxide-Based Aerogels and Other RuO₂ Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Materials. *Langmuir* **15**, 780–785 (1999).
183. Kim, J. W., Augustyn, V. & Dunn, B. The Effect of Crystallinity on the Rapid Pseudocapacitive Response of Nb₂O₅. *Adv. Energy Mater.* **2**, 141–148 (2012).
184. Fan, L.-Z. & Maier, J. High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. *Electrochem. commun.* **8**, 937–940 (2006).
185. Xu, Y. *et al.* Application for Simply Recovered LiCoO₂ Material as a High-Performance Candidate for Supercapacitor in Aqueous System. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **3**, 2435–2442 (2015).
186. Jia, H. *et al.* Heterostructural Graphene Quantum Dot/MnO₂ Nanosheets toward High-Potential Window Electrodes for High-Performance Supercapacitors. *Adv. Sci.* **5**, 1700887 (2018).
187. Augustyn, V. *et al.* High-rate electrochemical energy storage through Li⁺ intercalation pseudocapacitance. *Nat. Mater.* **12**, 518–522 (2013).
188. Sathiyaraj, M., Prakash, A. S., Ramesha, K., Tarascon, J. & Shukla, A. K. V₂O₅-Anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16291–16299 (2011).
189. Augustyn, V., Simon, P. & Dunn, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1597–1614 (2014).
190. Brezesinski, T., Wang, J., Polleux, J., Dunn, B. & Tolbert, S. H. Templated Nanocrystal-Based Porous

- TiO₂ Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1802–1809 (2009).
191. Wu, X., Yu, M., Liu, J., Li, S. & Zhang, X. sp³-Defect and pore engineered carbon framework for high energy density supercapacitors. *J. Power Sources* **464**, 228203 (2020).
192. Chen, Z. *et al.* High-performance supercapacitors based on intertwined CNT/V 2O 5 nanowire nanocomposites. *Adv. Mater.* **23**, 791–795 (2011).
193. Ding, J., Hu, W., Paek, E. & Mitlin, D. Review of Hybrid Ion Capacitors: From Aqueous to Lithium to Sodium. *Chem. Rev.* **118**, 6457–6498 (2018).
194. Choi, N.-S. *et al.* Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 9994–10024 (2012).
195. Simon, P., Gogotsi, Y. & Dunn, B. and Supercapacitors Begin ? *Science (80-)*. **343**, 1210–1211 (2014).
196. Dougal, R. A., Liu, S. & White, R. E. Power and life extension of battery-ultracapacitor hybrids. *IEEE Trans. Components Packag. Technol.* **25**, 120–131 (2002).
197. Cao, J. & Emadi, A. A New Battery/UltraCapacitor Hybrid Energy Storage System for Electric, Hybrid, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles. *IEEE Trans. Power Electron.* **27**, 122–132 (2012).
198. Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V. & Gómez-Romero, P. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1777–1790 (2015).
199. Lam, L. T. & Louey, R. Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications. *J. Power Sources* **158**, 1140–1148 (2006).
200. Pell, W. G. & Conway, B. E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes. *J. Power Sources* **136**, 334–345 (2004).
201. González-Gil, A., Palacin, R. & Batty, P. Sustainable urban rail systems: Strategies and technologies for optimal management of regenerative braking energy. *Energy Convers. Manag.* **75**, 374–388 (2013).
202. Wang, Y., Song, Y. & Xia, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 5925–5950 (2016).
203. Chen, G. Z. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores. *Int. Mater. Rev.* **62**, 173–202 (2017).
204. Simon, P. & Gogotsi, Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nat. Mater.* **19**, 1151–1163 (2020).
205. Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.* **7**, 138–147 (2008).
206. Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M. & van Schalkwijk, W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.* **4**, 366–377 (2005).
207. Pang, S. *et al.* Formation of high-performance Cu-WO_x@C tribasic composite electrode for aqueous symmetric supercapacitor. *Mater. Today Energy* **13**, 239–248 (2019).
208. Yang, C.-C., Sun, W.-C., Kumar, A., Pattanayak, B. & Tseng, T.-Y. Templating synthesis of nickel cobaltite nanoflakes and their nanocomposites for making high-performance symmetric supercapacitors. *Mater. Today Energy* **14**, 100356 (2019).
209. Yu, M., Lu, Y., Zheng, H. & Lu, X. New Insights into the Operating Voltage of Aqueous Supercapacitors. *Chem. – A Eur. J.* **24**, 3639–3649 (2018).
210. Wu, Z.-S. *et al.* High-Energy MnO₂ Nanowire/Graphene and Graphene Asymmetric Electrochemical Capacitors. *ACS Nano* **4**, 5835–5842 (2010).
211. Liu, Y. *et al.* High-performance 2.5 V flexible aqueous asymmetric supercapacitors based on K⁺/Na⁺-inserted MnO₂ nanosheets. *Electrochim. Acta* **300**, 9–17 (2019).
212. Chmiola, J. *et al.* Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science (80-)*. **313**, 1760–1763 (2006).
213. Xu, Y., Shi, G. & Duan, X. Self-Assembled Three-Dimensional Graphene Macrostructures: Synthesis and Applications in Supercapacitors. *Acc. Chem. Res.* **48**, 1666–1675 (2015).
214. Liu, J. & Bashir, S. Sustainable Energy Application: Nanomaterials Applied in Solar Cells. *Adv. Nanomater. Their Appl. Renew. Energy* 181 (2015).
215. Toupin, M., Brousse, T. & Bélanger, D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem. Mater.* **16**, 3184–3190 (2004).
216. Liu, M., Su, B., Tang, Y., Jiang, X. & Yu, A. Recent Advances in Nanostructured Vanadium Oxides and Composites for Energy Conversion. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700885 (2017).
217. Yu, M. *et al.* Interlayer gap widened α -phase molybdenum trioxide as high-rate anodes for dual-ion-intercalation energy storage devices. *Nat. Commun.* **11**, 1348 (2020).
218. Choi, D., Kumta, P. N., Soc, J. E., Choi, D. & Kumta, P. N. Nanocrystalline TiN Derived by a Two-Step Halide Approach for Electrochemical Capacitors Nanocrystalline TiN Derived by a Two-Step Halide Approach for Electrochemical Capacitors. (2006) doi:10.1149/1.2359692.
219. Dong, S. *et al.* Facile preparation of mesoporous titanium nitride microspheres for electrochemical energy storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 93–98 (2011).
220. Wang, R., Lang, J., Zhang, P., Lin, Z. & Yan, X. Fast and Large Lithium Storage in 3D Porous VN Nanowires–Graphene Composite as a Superior Anode Toward High-Performance Hybrid Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2270–2278 (2015).
221. Sheberla, D. *et al.* Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat. Mater.* **16**, 220–224 (2017).

222. Feng, D. *et al.* Robust and conductive two-dimensional metal-organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance. *Nat. Energy* **3**, 30–36 (2018).
223. Chao, D. & Qiao, S. Z. Toward High-Voltage Aqueous Batteries: Super- or Low-Concentrated Electrolyte? *Joule* **4**, 1846–1851 (2020).
224. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Mater. Today* **19**, 109–123 (2016).
225. Helmholtz, H. V. Ueber Einige Gesetze der Vertheilung Elektrischer Ströme in Leitern mit Anwendung auf die Thierisch-Elektrischen Versuche. *Ann. Phys* **165**, 211–233 (1853).
226. Kang, J., Wen, J., Jayaram, S. H., Yu, A. & Wang, X. Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes. *Electrochim. Acta* **115**, 587–598 (2014).
227. Stern, O. The theory of the electrolytic double-layer. *Z. Elektrochem* **30**, 1014–1020 (1924).
228. Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.* **41**, 441–501 (1947).
229. Winter, M. & Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.* **104**, 4245–4270 (2004).
230. Goodenough, J. B. & Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1167–1176 (2013).
231. Goodenough, J. B. & Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **22**, 587–603 (2010).
232. Chen, D., Jiang, K., Huang, T. & Shen, G. Recent Advances in Fiber Supercapacitors: Materials, Device Configurations, and Applications. *Adv. Mater.* **32**, 1901806 (2020).
233. Yan, Y., Li, B., Guo, W., Pang, H. & Xue, H. Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors. *J. Power Sources* **329**, 148–169 (2016).
234. Song, Y. *et al.* Amorphous Mixed-Valence Vanadium Oxide/Exfoliated Carbon Cloth Structure Shows a Record High Cycling Stability. *Small* **13**, 1700067 (2017).
235. Huang, G. *et al.* Manganous nitrate-assisted potassium hydroxide activation of humic acid to prepare oxygen-rich hierarchical porous carbon as high-performance supercapacitor electrodes. *J. Power Sources* **449**, 227506 (2020).
236. Wang, D., Nai, J., Xu, L. & Sun, T. A Potassium Formate Activation Strategy for the Synthesis of Ultrathin Graphene-like Porous Carbon Nanosheets for Advanced Supercapacitor Applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 18901–18911 (2019).
237. Wei, X. *et al.* Controllable synthesis of layered KO_{2.96}Mn_{0.926}O₂ to assemble 2.4 V aqueous potassium-ion supercapacitors for double high devices. *J. Mater. Chem. A* **8**, 17248–17256 (2020).
238. Portia, S. A. U., Srinivasan, R., Elaiyappillai, E., Johnson, P. M. & Ramamoorthy, K. Facile synthesis of Eu-doped CaTiO₃ and their enhanced supercapacitive performance. *Ionics (Kiel)*. **26**, 3543–3554 (2020).
239. Tuncer, M. *et al.* Correction: Capacitive behaviour of nanocrystalline octacalcium phosphate (OCP) (Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O) as an electrode material for supercapacitors: biosupercaps. *Nanoscale* **11**, 21008 (2019).
240. Chen, J., Lin, C., Zhang, M., Jin, T. & Qian, Y. Constructing Nitrogen, Selenium Co-Doped Graphene Aerogel Electrode Materials for Synergistically Enhanced Capacitive Performance. *ChemElectroChem* **7**, 3311–3318 (2020).
241. Subhadarshini, S. *et al.* One-Dimensional NiSe–Se Hollow Nanotubular Architecture as a Binder-Free Cathode with Enhanced Redox Reactions for High-Performance Hybrid Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 29302–29315 (2020).
242. Zhang, Y. *et al.* Self-templated synthesis of N-doped CoSe₂/C double-shelled dodecahedra for high-performance supercapacitors. *Energy Storage Mater.* **8**, 28–34 (2017).
243. Ma, J. *et al.* Niobium/tantalum-based materials: Synthesis and applications in electrochemical energy storage. *Chem. Eng. J.* **380**, 122428 (2020).
244. Fatima, M. *et al.* Nb-Doped MXene With Enhanced Energy Storage Capacity and Stability. *Front. Chem.* **8**, (2020).
245. Jiao, X. *et al.* Facile synthesis of T-Nb₂O₅ nanosheets/nitrogen and sulfur co-doped graphene for high performance lithium-ion hybrid supercapacitors. *Sci. China Mater.* **61**, 273–284 (2018).
246. Zhang, G., Liu, H., Qu, J. & Li, J. Two-dimensional layered MoS₂: rational design, properties and electrochemical applications. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1190–1209 (2016).
247. Wang, T., Chen, S., Pang, H., Xue, H. & Yu, Y. MoS₂-Based Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Sci.* **4**, 1600289 (2017).
248. Geng, X. *et al.* Two-Dimensional Water-Coupled Metallic MoS₂ with Nanochannels for Ultrafast Supercapacitors. *Nano Lett.* **17**, 1825–1832 (2017).
249. Xu, J. *et al.* High-energy lithium-ion hybrid supercapacitors composed of hierarchical urchin-like WO₃/C anodes and MOF-derived polyhedral hollow carbon cathodes. *Nanoscale* **8**, 16761–16768 (2016).
250. Xia, D. (David) *et al.* Molybdenum and tungsten disulfides-based nanocomposite films for energy storage and conversion: A review. *Chem. Eng. J.* **348**, 908–928 (2018).
251. Xiang, C. *et al.* Simple synthesis of graphene-doped flower-like cobalt–nickel–tungsten–boron oxides with self-oxidation for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **5**, 9907–9916 (2017).

252. Pershaanaa, M., Bashir, S., Ramesh, S. & Ramesh, K. Every bite of Supercap: A brief review on construction and enhancement of supercapacitor. *J. Energy Storage* **50**, 104599 (2022).
253. Manthiram, A. & Goodenough, J. B. Lithium insertion into Fe₂(SO₄)₃ frameworks. *J. Power Sources* **26**, 403–408 (1989).
254. Muraliganth, T. & Manthiram, A. Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine LiM₁-yMyPO₄ (M = Fe, Mn, Co, and Mg) Solid Solution Cathodes. *J. Phys. Chem. C* **114**, 15530–15540 (2010).
255. Yamada, A., Chung, S. C. & Hinokuma, K. Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A224 (2001).
256. Sirisopanaporn, C., Masquelier, C., Bruce, P. G., Armstrong, A. R. & Dominko, R. Dependence of Li₂FeSiO₄ Electrochemistry on Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1263–1265 (2011).
257. Park, J.-K. *Principles and applications of lithium secondary batteries*. (John Wiley & Sons, 2012).
258. Islam, M. S. & Fisher, C. A. J. Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 185–204 (2014).
259. A periodic table of element prices. #ChemistryAdvent #IYPT2019 Day 23 <https://www.compoundchem.com/2019advent/day23/> (2019).
260. Interest, © 2023 Compound. A periodic table of element hazard symbols. #ChemistryAdvent #IYPT2019 Day 15 <https://www.compoundchem.com/2019advent/day15/> (2015).
261. Nayak, P. K. & Munichandraiah, N. Cobalt Hydroxide as a Capacitor Material: Tuning Its Potential Window. *J. Electrochem. Soc.* **155**, A855 (2008).
262. Bahdanchyk, M., Hashempour, M. & Vicenzo, A. Evaluation of the operating potential window of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **332**, 135503 (2020).
263. Xiao, T. *et al.* Wide potential window and high specific capacitance triggered via rough NiCo₂S₄ nanorod arrays with open top for symmetric supercapacitors. *Electrochim. Acta* **269**, 397–404 (2018).
264. Sun, J. *et al.* Recent progress of fiber-shaped asymmetric supercapacitors. *Mater. Today Energy* **5**, 1–14 (2017).
265. Xia, H. *et al.* Surface engineered carbon-cloth with broadening voltage window for boosted energy density aqueous supercapacitors. *Carbon N. Y.* **162**, 136–146 (2020).
266. Borenstein, A. *et al.* Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *J. Mater. Chem. A* **5**, 12653–12672 (2017).
267. Zheng, F.-L. *et al.* Synthesis of hierarchical rippled Bi₂O₃ nanobelts for supercapacitor applications. *Chem. Commun.* **46**, 5021–5023 (2010).
268. Suppes, G. M., Cameron, C. G. & Freund, M. S. A Polypyrrole/Phosphomolybdic Acid | Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) /Phosphotungstic Acid Asymmetric Supercapacitor. *J. Electrochem. Soc.* **157**, A1030 (2010).
269. Peng, C., Hu, D. & Chen, G. Z. Theoretical specific capacitance based on charge storage mechanisms of conducting polymers: Comment on 'Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties'. *Chem. Commun.* **47**, 4105–4107 (2011).
270. Chen, P.-C., Shen, G., Shi, Y., Chen, H. & Zhou, C. Preparation and Characterization of Flexible Asymmetric Supercapacitors Based on Transition-Metal-Oxide Nanowire/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Thin-Film Electrodes. *ACS Nano* **4**, 4403–4411 (2010).
271. Qu, Q., Yang, S. & Feng, X. 2D Sandwich-like Sheets of Iron Oxide Grown on Graphene as High Energy Anode Material for Supercapacitors. *Adv. Mater.* **23**, 5574–5580 (2011).
272. Mishra, A. K. & Ramaprabhu, S. Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Supercapacitor Application. *J. Phys. Chem. C* **115**, 14006–14013 (2011).
273. Chang, J. *et al.* Asymmetric Supercapacitors Based on Graphene/MnO₂ Nanospheres and Graphene/MoO₃ Nanosheets with High Energy Density. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5074–5083 (2013).
274. Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M.-Q., Gogotsi, Y. & Barsoum, M. W. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature* **516**, 78–81 (2014).
275. Lukatskaya, M. R. *et al.* Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science (80-.)*. **341**, 1502–1505 (2013).
276. Lethien, C., Le Bideau, J. & Brousse, T. Challenges and prospects of 3D micro-supercapacitors for powering the internet of things. *Energy Environ. Sci.* **12**, 96–115 (2019).
277. Eustache, E. *et al.* High Areal Energy 3D-Interdigitated Micro-Supercapacitors in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes. *Adv. Mater. Technol.* **2**, 1700126 (2017).
278. Lethien, C. *et al.* Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery. *Microelectron. Eng.* **88**, 3172–3177 (2011).
279. Roberts, M. *et al.* 3D lithium ion batteries—from fundamentals to fabrication. *J. Mater. Chem.* **21**, 9876–9890 (2011).
280. Létiche, M. *et al.* Atomic Layer Deposition of Functional Layers for on Chip 3D Li-Ion All Solid State Microbattery. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601402 (2017).
281. Baggetto, L., Niessen, R. A. H., Roozeboom, F. & Notten, P. H. L. High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1057–1066 (2008).
282. Eustache, E. *et al.* Silicon-Microtube Scaffold Decorated with Anatase TiO₂ as a Negative Electrode for a 3D Lithium-Ion Microbattery. *Adv. Energy Mater.*

- 4, 1301612 (2014).
283. Sun, K. *et al.* 3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures. *Adv. Mater.* **25**, 4539–4543 (2013).
284. Long, J. W., Dunn, B., Rolison, D. R. & White, H. S. Three-Dimensional Battery Architectures. *Chem. Rev.* **104**, 4463–4492 (2004).
285. McOwen, D. W. *et al.* 3D-Printing Electrolytes for Solid-State Batteries. *Adv. Mater.* **30**, 1707132 (2018).
286. Zhou, L. *et al.* 3D-Printed Microelectrodes with a Developed Conductive Network and Hierarchical Pores toward High Areal Capacity for Microbatteries. *Adv. Mater. Technol.* **4**, 1800402 (2019).
287. Li, Y. *et al.* Advanced architecture designs towards high-performance 3D microbatteries. *Nano Mater. Sci.* **3**, 140–153 (2021).
288. Ferris, A., Garbarino, S., Guay, D. & Pech, D. 3D RuO₂ Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy. *Adv. Mater.* **27**, 6625–6629 (2015).
289. Eustache, E., Douard, C., Retoux, R., Lethien, C. & Brousse, T. MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with “Bulk” Carbon Electrodes. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500680 (2015).
290. Li, Y.-Q. *et al.* Remarkable Improvements in Volumetric Energy and Power of 3D MnO₂ Microsupercapacitors by Tuning Crystallographic Structures. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 1830–1839 (2016).
291. Su, Z. *et al.* Scalable fabrication of MnO₂ nanostructure deposited on free-standing Ni nanocone arrays for ultrathin, flexible, high-performance micro-supercapacitor. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2652–2659 (2014).
292. Ponrouch, A., Garbarino, S., Bertin, E. & Guay, D. Ultra high capacitance values of Pt@RuO₂ core–shell nanotubular electrodes for microsupercapacitor applications. *J. Power Sources* **221**, 228–231 (2013).
293. Lang, X., Zhang, L., Fujita, T., Ding, Y. & Chen, M. Three-dimensional bicontinuous nanoporous Au/polyaniline hybrid films for high-performance electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources* **197**, 325–329 (2012).
294. Maeng, J., Kim, Y.-J., Meng, C. & Irazoqui, P. P. Three-Dimensional Microcavity Array Electrodes for High-Capacitance All-Solid-State Flexible Microsupercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 13458–13465 (2016).
295. Sim, H. J. *et al.* Biomolecule based fiber supercapacitor for implantable device. *Nano Energy* **47**, 385–392 (2018).
296. Sheng, H. *et al.* A thin, deformable, high-performance supercapacitor implant that can be biodegraded and bioabsorbed within an animal body. *Sci. Adv.* **7**, eabe3097 (2023).
297. Gao, L. *et al.* Highly Sensitive Pseudocapacitive Iontronic Pressure Sensor with Broad Sensing Range. *Nano-Micro Lett.* **13**, 140 (2021).
298. Gao, C. *et al.* A seamlessly integrated device of micro-supercapacitor and wireless charging with ultrahigh energy density and capacitance. *Nat. Commun.* **12**, 1–10 (2021).
299. Bai, S. *et al.* High Voltage Microsupercapacitors Fabricated and Assembled by Laser Carving. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 45541–45548 (2020).
300. Pang, Y. *et al.* Multilayered Cylindrical Triboelectric Nanogenerator to Harvest Kinetic Energy of Tree Branches for Monitoring Environment Condition and Forest Fire. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2003598 (2020).
301. Liu, T. -C., Pell, W. G., Conway, B. E. & Roberson, S. L. Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors: Comparison with Ruthenium Oxide. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1882–1888 (1998).
302. Dong, S., Chen, X., Zhang, X. & Cui, G. Nanostructured transition metal nitrides for energy storage and fuel cells. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 1946–1956 (2013).
303. Wei, B. *et al.* CrN thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering for symmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **5**, 2844–2851 (2017).
304. Morel, A., Borjon-Piron, Y., Porto, R. L., Brousse, T. & Bélanger, D. Suitable Conditions for the Use of Vanadium Nitride as an Electrode for Electrochemical Capacitor. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1077–A1082 (2016).
305. Balogun, M. S. *et al.* Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices. *J. Mater. Chem. A* **3**, 1364–1387 (2015).
306. Gao, B. *et al.* Recent progress in nanostructured transition metal nitrides for advanced electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A* **7**, 14–37 (2019).
307. Choi, D., Blomgren, G. E. & Kumta, P. N. Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors. *Adv. Mater.* **18**, 1178–1182 (2006).
308. Lucio-Porto, R. *et al.* VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **141**, 203–211 (2014).
309. Achour, A. *et al.* Reactive sputtering of vanadium nitride thin films as pseudo-capacitor electrodes for high areal capacitance and cyclic stability. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 13125–13131 (2018).
310. Le Calvez, E. *et al.* Influence of ion implantation on the charge storage mechanism of vanadium nitride pseudocapacitive thin films. *Electrochem. commun.* **125**, 0–4 (2021).
311. Wu, Z. Q. *et al.* Solution-processable hierarchical-porous vanadium nitride films on silicon substrates for highly efficient symmetric supercapacitors. *J. Power Sources* **507**, (2021).
312. Haye, E. *et al.* Enhancing Cycling Stability and Specific Capacitance of Vanadium Nitride Electrodes by Tuning Electrolyte Composition. *J. Electrochem. Soc.* **169**, 063503 (2022).
313. Samani, M. K. *et al.* Thermal conductivity of titanium nitride / titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc.

- Thin Solid Films* **578**, 133–138 (2020).
314. Achour, A. *et al.* Titanium nitride films for micro-supercapacitors: Effect of surface chemistry and film morphology on the capacitance. *J. Power Sources* **300**, 525–532 (2015).
 315. Sun, N. *et al.* TiN Thin Film Electrodes on Textured Silicon Substrates for Supercapacitors TiN Thin Film Electrodes on Textured Silicon Substrates for Supercapacitors. (2019) doi:10.1149/2.0621915jes.
 316. Jhajhria, D., Tiwari, P. & Chandra, R. Planar Microsupercapacitors Based on Oblique Angle Deposited Highly Porous TiN Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 26162–26170 (2022).
 317. Wei, B. *et al.* Magnetron sputtered TiN thin films toward enhanced performance supercapacitor electrodes. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **7**, 1–9 (2018).
 318. Sun, N. *et al.* Sputtered titanium nitride films with finely tailored surface activity and porosity for high performance on-chip micro-supercapacitors. *J. Power Sources* **489**, 229406 (2021).
 319. Choi, D. & Kumta, P. N. Synthesis, structure, and electrochemical characterization of nanocrystalline tantalum and tungsten nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3113–3120 (2007).
 320. Gao, B. *et al.* Nitrogen-Doped Carbon Encapsulated Mesoporous Vanadium Nitride Nanowires as Self-Supported Electrodes for Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *Adv. Mater. Interfaces* **2**, 1–9 (2015).
 321. Bondarchuk, O. *et al.* Thin films of pure vanadium nitride: Evidence for anomalous non-faradaic capacitance. *J. Power Sources* **324**, 439–446 (2016).
 322. Ouldhamadouche, N. *et al.* Electrodes based on nano-tree-like vanadium nitride and carbon nanotubes for micro-supercapacitors. *J. Mater. Sci. Technol.* **34**, 976–982 (2018).
 323. Achour, A. *et al.* Reactive sputtering of vanadium nitride thin films as pseudo-capacitor electrodes for high areal capacitance and cyclic stability. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 13125–13131 (2018).
 324. Choi, C. *et al.* Photopatternable hydroxide ion electrolyte for solid-state micro-supercapacitors. *Joule* **5**, 2466–2478 (2021).
 325. Asbani, B., Robert, K., Roussel, P., Brousse, T. & Lethien, C. Asymmetric micro-supercapacitors based on electrodeposited RuO₂ and sputtered VN films. *Energy Storage Mater.* **37**, 207–214 (2021).
 326. Ramadoss, A. *et al.* Construction of light-weight and flexible vanadium nitride coated graphite paper electrodes for supercapacitors. *Ionics (Kiel)*. **28**, 2513–2524 (2022).
 327. Ouendi, S. *et al.* Sputtered tungsten nitride films as pseudocapacitive electrode for on chip micro-supercapacitors. *Energy Storage Mater.* **20**, 243–252 (2019).
 328. Achour, A. *et al.* Hierarchical nanocomposite electrodes based on titanium nitride and carbon nanotubes for micro-supercapacitors. *Nano Energy* **7**, 104–113 (2014).
 329. Lu, P. *et al.* Electrochemistry Communications Nano fabricated silicon nanorod array with titanium nitride coating for on-chip supercapacitors. *Electrochem. commun.* **70**, 51–55 (2016).
 330. Arif, M., Sanger, A. & Singh, A. One-step sputtered titanium nitride nano-pyramid thin electrodes for symmetric super-capacitor device. *Mater. Lett.* **245**, 142–146 (2019).
 331. Achour, A. *et al.* Titanium vanadium nitride electrode for micro-supercapacitors. *Electrochem. commun.* **77**, 40–43 (2017).
 332. Wei, B. *et al.* Porous CrN thin films by selectively etching CrCuN for symmetric supercapacitors. *J. Power Sources* **385**, 39–44 (2018).
 333. Arif, M., Sanger, A. & Singh, A. Sputter deposited chromium nitride thin electrodes for supercapacitor applications. *Mater. Lett.* **220**, 213–217 (2018).
 334. Haye, E. *et al.* Achieving on chip micro-supercapacitors based on CrN deposited by bipolar magnetron sputtering at glancing angle. *Electrochim. Acta* **324**, 1–11 (2019).
 335. Shi, J. *et al.* Sputtered chromium nitride films with finely tuned intra- and intercolumnar porosities as pseudocapacitive electrode for supercapacitors. *Surf. Coatings Technol.* **405**, 126535 (2021).
 336. Durai, G. *et al.* Influence of chromium content on microstructural and electrochemical supercapacitive properties of vanadium nitride thin films developed by reactive magnetron co-sputtering process. *Ceram. Int.* **45**, 12643–12653 (2019).
 337. Bouhtiyya, S. *et al.* Application of sputtered ruthenium nitride thin films as electrode material for energy-storage devices. **68**, 659–662 (2013).
 338. Gao, Z., Wu, Z., Zhao, S., Zhang, T. & Wang, Q. Enhanced capacitive property of HfN film electrode by plasma etching for supercapacitors. *Mater. Lett.* **235**, 148–152 (2019).
 339. Chen, L., Liu, C. & Zhang, Z. sputtering as an anode for aqueous micro-supercapacitors. *Electrochim. Acta* **245**, 237–248 (2017).
 340. Durai, G., Kuppusami, P. & Theerthagiri, J. Microstructural and supercapacitive properties of reactive magnetron co-sputtered Mo₃N₂ electrodes: Effects of Cu doping. *Mater. Lett.* **220**, 201–204 (2018).
 341. Durai, G., Kuppusami, P., Maiyalagan, T., Ahila, M. & Vinoth, P. Supercapacitive properties of manganese nitride thin film electrodes prepared by reactive magnetron sputtering : Effect of different electrolytes. *Ceram. Int.* **45**, 17120–17127 (2019).
 342. Kang, J. *et al.* Enhanced supercapacitor performance of MnO₂ by atomic doping. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 1664–1667 (2013).
 343. Song, M. K. *et al.* Erratum: Anomalous pseudocapacitive behavior of a nanostructured, mixed-valent manganese oxide film for electrical energy storage (Nano Letters (2012) 12:7 (3483-3490) (DOI: 10.1021/nl300984y)). *Nano Lett.* **12**, 4416 (2012).
 344. Zhai, T. *et al.* Oxygen vacancies enhancing capacitive

- properties of MnO₂ nanorods for wearable asymmetric supercapacitors. *Nano Energy* **8**, 255–263 (2014).
345. Naoi, K. & Simon, P. New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors. *Electrochem. Soc. Interface* **17**, 34–37 (2008).
346. Beidaghi, M. & Gogotsi, Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: Recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **7**, 867–884 (2014).
347. Zheng, S. *et al.* All-solid-state high-energy planar asymmetric supercapacitors based on all-in-one monolithic film using boron nitride nanosheets as separator. *Energy Storage Mater.* **10**, 24–31 (2018).
348. Shen, K., Ding, J. & Yang, S. 3D Printing Quasi-Solid-State Asymmetric Micro-Supercapacitors with Ultrahigh Areal Energy Density. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–7 (2018).
349. Wu, Z. S. *et al.* Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy* **1**, 107–131 (2012).
350. Brezesinski, T., Wang, J., Tolbert, S. H. & Dunn, B. Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors. *Nat. Mater.* **9**, 146–151 (2010).
351. Lee, S. W., Kim, J., Chen, S., Hammond, P. T. & Shao-Horn, Y. Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors. *ACS Nano* **4**, 3889–3896 (2010).
352. Ghodbane, O., Pascal, J. L. & Favier, F. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1130–1139 (2009).
353. Devaraj, S. & Munichandraiah, N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4406–4417 (2008).
354. Brousse, T. *et al.* Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A2171 (2006).
355. Brousse, T., Toupin, M. & Bélanger, D. A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A614 (2004).
356. Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T. & Bélanger, D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **82**, 599–606 (2006).
357. Paleo, A. J. *et al.* Supercapacitors based on AC/MnO₂ deposited onto dip-coated carbon nanofiber cotton fabric electrodes. *Energy Storage Mater.* **12**, 204–215 (2018).
358. ten Elshof, J. E. & Wang, Y. Advances in Ink-Jet Printing of MnO₂-Nanosheet Based Pseudocapacitors. *Small Methods* **3**, 1–12 (2019).
359. Kurra, N., Jiang, Q. & Alshareef, H. N. A general strategy for the fabrication of high performance microsupercapacitors. *Nano Energy* **16**, 1–9 (2015).
360. Wei, W., Cui, X., Chen, W. & Ivey, D. G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1697–1721 (2011).
361. Sakai, N., Fukuda, K., Ma, R. & Sasaki, T. Synthesis and Substitution Chemistry of Redox-Active Manganese/Cobalt Oxide Nanosheets. *Chem. Mater.* **30**, 1517–1523 (2018).
362. Wang, Y., Zhang, Y. Z., Gao, Y. Q., Sheng, G. & ten Elshof, J. E. Defect engineering of MnO₂ nanosheets by substitutional doping for printable solid-state micro-supercapacitors. *Nano Energy* **68**, 104306 (2020).
363. Li, Y. Q. *et al.* Remarkable Improvements in Volumetric Energy and Power of 3D MnO₂ Microsupercapacitors by Tuning Crystallographic Structures. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 1830–1839 (2016).
364. Morag, A., Becker, J. Y. & Jelinek, R. Freestanding Gold/Graphene-Oxide/Manganese Oxide Microsupercapacitor Displaying High Areal Energy Density. *ChemSusChem* **10**, 2736–2741 (2017).
365. Ferris, A., Garbarino, S., Guay, D. & Pech, D. 3D RuO₂ Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy. *Adv. Mater.* **27**, 6625–6629 (2015).
366. Applied, J. O. F. *et al.* Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes. **4**, 57–67 (1974).
367. Brousse, K. *et al.* Facile and Scalable Preparation of Ruthenium Oxide-Based Flexible Micro-Supercapacitors. **1903136**, 1–9 (2020).
368. Ferris, A., Bourrier, D., Garbarino, S., Guay, D. & Pech, D. 3D Interdigitated Microsupercapacitors with Record Areal Cell Capacitance. **1901224**, 1–8 (2019).
369. Prataap, R. K. V., Arunachalam, R., Raj, R. P., Mohan, S. & Peter, L. Effect of electrodeposition modes on ruthenium oxide electrodes for supercapacitors. *Curr. Appl. Phys.* **18**, 1143–1148 (2018).
370. Asbani, B. *et al.* Ultra-high areal capacitance and high rate capability RuO₂ thin film electrodes for 3D micro-supercapacitors. *Energy Storage Mater.* **42**, 259–267 (2021).
371. Lee, J. & Choh, S. M. Deposition and Properties of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide Thin Films as an Electrode for Ferroelectric Capacitors. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 7080 (1994).
372. Jow, J., Lee, H., Chen, H., Wu, M. & Wei, T. Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl₃ solutions. **52**, 2625–2633 (2007).
373. Yi, J. H., Thomas, P., Manier, M. & Mercurio, J. P. Ruthenium oxide electrodes prepared by sol-gel spin-coating. **8**, 8–11 (1998).
374. Mai, T. *et al.* Hydrous RuO₂ / carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state. *Nano Energy* **10**, 288–294 (2014).
375. Seenath, J. S., Pech, D. & Rochefort, D. Investigation of protic ionic liquid electrolytes for porous RuO₂. *J.*

- Power Sources* **548**, 232040 (2022).
376. Hong, S. Y. *et al.* High-density, stretchable, all-solid-state microsupercapacitor arrays. *ACS Nano* **8**, 8844–8855 (2014).
377. Lee, G. *et al.* High-performance all-solid-state flexible micro-supercapacitor arrays with layer-by-layer assembled MWNT/MnOx nanocomposite electrodes. *Nanoscale* **6**, 9655–9664 (2014).
378. Han, J. *et al.* On-Chip Micro-Pseudocapacitors for Ultrahigh Energy and Power Delivery. *Adv. Sci.* **2**, 1–7 (2015).
379. Dubal, D. P. *et al.* 3D hierarchical assembly of ultrathin MnO₂ nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li-doped ionic liquid. *Sci. Rep.* **5**, 1–10 (2015).
380. Eustache, E., Douard, C., Retoux, R., Lethien, C. & Brousse, T. MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with 'bulk' Carbon Electrodes. *Adv. Energy Mater.* **5**, 3–7 (2015).
381. Hu, H. B., Pei, Z. B., Fan, H. J. & Ye, C. H. 3D Interdigital Au/MnO₂/Au Stacked Hybrid Electrodes for On-Chip Microsupercapacitors. *Small* **12**, 3059–3069 (2016).
382. Wang, Y., Zhang, Y. Z., Dubbink, D. & ten Elshof, J. E. Inkjet printing of δ -MnO₂ nanosheets for flexible solid-state micro-supercapacitor. *Nano Energy* **49**, 481–488 (2018).
383. Zhu, Y. G., Wang, Y., Shi, Y., Wong, J. I. & Yang, H. Y. CoO nanoflowers woven by CNT network for high energy density flexible micro-supercapacitor. *Nano Energy* **3**, 46–54 (2014).
384. Kurra, N., Alhebshi, N. A. & Alshareef, H. N. Microfabricated pseudocapacitors using Ni(OH)₂ electrodes exhibit remarkable volumetric capacitance and energy density. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–9 (2015).
385. Wu, H. *et al.* Two-dimensional Ni(OH)₂ nanoplates for flexible on-chip microsupercapacitors. *Nano Res.* **8**, 3544–3552 (2015).
386. Gong, J. *et al.* High-Performance Flexible In-Plane Micro-Supercapacitors Based on Vertically Aligned CuSe@Ni(OH)₂ Hybrid Nanosheet Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 38341–38349 (2018).
387. Feng, X. *et al.* All-solid-state planar micro-supercapacitor based on graphene/NiOOH/Ni(OH)₂ via mask-free patterning strategy. *J. Power Sources* **418**, 130–137 (2019).
388. Gu, S. *et al.* Fabrication of flexible reduced graphene oxide/Fe₂O₃ hollow nanospheres based on-chip micro-supercapacitors for integrated photodetecting applications. *Nano Res.* **9**, 424–434 (2016).
389. Lee, G. *et al.* Fully Biodegradable Microsupercapacitor for Power Storage in Transient Electronics. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1–12 (2017).
390. Qin, J. *et al.* 2D mesoporous MnO₂ nanosheets for high-energy asymmetric micro-supercapacitors in water-in-salt gel electrolyte. *Energy Storage Mater.* **18**, 397–404 (2019).
391. Zhang, Q., Zhang, J., Zhou, Z., Wei, L. & Yao, Y. Flexible quasi-solid-state 2.4 V aqueous asymmetric microsupercapacitors with ultrahigh energy density. *J. Mater. Chem. A* **6**, 20145–20151 (2018).
392. El-Kady, M. F. *et al.* Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112**, 4233–4238 (2015).
393. Yue, Y. *et al.* A Flexible Integrated System Containing a Microsupercapacitor, a Photodetector, and a Wireless Charging Coil. *ACS Nano* **10**, 11249–11257 (2016).
394. Li, L. *et al.* High-Performance Pseudocapacitive Microsupercapacitors from Laser-Induced Graphene. *Adv. Mater.* **28**, 838–845 (2016).
395. Liu, Z. *et al.* Capacitance and voltage matching between MnO₂ nanoflake cathode and Fe₂O₃ nanoparticle anode for high-performance asymmetric micro-supercapacitors. *Nano Res.* **10**, 2471–2481 (2017).
396. Adalati, R., Kumar, A., Kumar, Y. & Chandra, R. A High-Performing Asymmetric Supercapacitor of Molybdenum Nitride and Vanadium Nitride Thin Films as Binder-Free Electrode Grown through Reactive Sputtering. *Energy Technol.* **8**, 1–10 (2020).
397. Wang, F. *et al.* A High-Energy-Density Asymmetric Microsupercapacitor for Integrated Energy Systems. *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1–7 (2015).
398. Hwang, J. Y. *et al.* Direct preparation and processing of graphene/RuO₂ nanocomposite electrodes for high-performance capacitive energy storage. *Nano Energy* **18**, 57–70 (2015).
399. Shen, K., Ding, J. & Yang, S. 3D Printing Quasi-Solid-State Asymmetric Micro-Supercapacitors with Ultrahigh Areal Energy Density. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–7 (2018).
400. Chen, Y.-I., Lin, K.-Y. & Chou, C.-C. Thermal stability of CrTaN hard coatings prepared using biased direct current sputter deposition. *Thin Solid Films* **544**, 606–611 (2013).
401. Lin, S., Zhang, J., Zhu, R., Fu, S. & Yun, D. Effects of sputtering pressure on microstructure and mechanical properties of ZrN films deposited by magnetron sputtering. *Mater. Res. Bull.* **105**, 231–236 (2018).
402. Gu, B., Tu, J. P., Zheng, X. H., Yang, Y. Z. & Peng, S. M. Comparison in mechanical and tribological properties of Cr–W–N and Cr–Mo–N multilayer films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 2189–2193 (2008).
403. Chen, C.-S., Liu, C.-P., Tsao, C.-Y. A. & Yang, H.-G. Study of mechanical properties of PVD ZrN films, deposited under positive and negative substrate bias conditions. *Scr. Mater.* **51**, 715–719 (2004).
404. Lee, J.-W., Tien, S.-K., Kuo, Y.-C. & Chen, C.-M. The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 3330–3335 (2006).
405. Swann, S. Magnetron sputtering. *Phys. Technol.* **19**, 67 (1988).
406. Elangovan, T. *et al.* Nanostructured CrN thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering.

- Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **167**, 17–25 (2010).
407. Richardt, A. & Durand, A. M. Le Vide-Les couches minces, les couches dures, Edition in Fine. *Chap. V* **23**, (1994).
408. Aissani, L. *et al.* Evolution of microstructure, mechanical and tribological properties of vanadium carbonitride coatings sputtered at different nitrogen partial pressures. *Surf. Coatings Technol.* **374**, 531–540 (2019).
409. Pessoa, R. S. *et al.* 18 - Plasma-assisted techniques for growing hard nanostructured coatings: An overview. in (ed. Aliofkhaezai, M. B. T.-A.-A. N.) 455–479 (Woodhead Publishing, 2015). doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-211-3.00018-2.
410. Kelly, P. J. & Arnell, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* **56**, 159–172 (2000).
411. Aissani, L., Alhoussein, A., Zia, A. W., Mamba, G. & Rtimi, S. Magnetron Sputtering of Transition Metal Nitride Thin Films for Environmental Remediation. *Coatings* **12**, 1–29 (2022).
412. Magnfält, D. Fundamental processes in thin film growth: The origin of compressive stress and the dynamics of the early growth stages. (2014).
413. Luedtke, W. D. & Landman, U. Metal-on-metal thin-film growth: Au/Ni(001) and Ni/Au(001). *Phys. Rev. B* **44**, 5970–5972 (1991).
414. Yu, H. Z. & Thompson, C. V. Grain growth and complex stress evolution during Volmer–Weber growth of polycrystalline thin films. *Acta Mater.* **67**, 189–198 (2014).
415. Bunshah, R. F. *Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications.* (William Andrew Pub, 2001).
416. Rtimi, S., Baghriche, O., Pulgarin, C., Sanjines, R. & Kiwi, J. Design, testing and characterization of innovative TiN–TiO₂ surfaces inactivating bacteria under low intensity visible light. *RSC Adv.* **2**, 8591–8595 (2012).
417. Aigner, R. Filter technologies for converged RF-frontend architectures: SAW, BAW and beyond. in *2010 Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems (SiRF)* 136–139 (IEEE, 2010).
418. Le, P. H. & Luo, C. W. Thermoelectric and topological insulator bismuth chalcogenide thin films grown using pulsed laser deposition. *Appl. Laser Ablation—Thin Film Depos. Nanomater. Synth. Surf. Modif.* 55–84 (2016).
419. Thornton, J. A. High Rate Thick Film Growth. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239–260 (1977).
420. Anders, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films* **518**, 4087–4090 (2010).
421. Sun, X. W., Huang, H. C. & Kwok, H. S. On the initial growth of indium tin oxide on glass. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2663–2665 (1996).
422. Movchan, B. A.; Demchishin, A. V. STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINUM OXIDES, AND ZIRCONIUM DIOXIDE IN VACUUM (in Russian). *Fiz. Met. Met.* **28** 653-60 (Oct 1969). (1969).
423. Mahieu, S., Ghekiere, P., Depla, D. & De Gryse, R. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films* **515**, 1229–1249 (2006).
424. Thornton, J. A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings. *J Vac Sci Technol* **11**, 666–670 (1974).
425. Aissani, L. *et al.* Effect of annealing treatment on the microstructure, mechanical and tribological properties of chromium carbonitride coatings. *Surf. Coatings Technol.* **359**, 403–413 (2019).
426. Tengdelius, L. *et al.* Hard and elastic epitaxial ZrB₂ thin films on Al₂O₃(0001) substrates deposited by magnetron sputtering from a ZrB₂ compound target. *Acta Mater.* **111**, 166–172 (2016).
427. Nedfors, N. *et al.* Characterization of magnetron sputtered Cr–B and Cr–B–C thin films for electrical contact applications. *Surf. Coatings Technol.* **266**, 167–176 (2015).
428. Wang, H., Zhang, S., Li, Y. & Sun, D. Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films. *Thin Solid Films* **516**, 5419–5423 (2008).
429. Chen, C.-S., Liu, C.-P. & Tsao, C.-Y. A. Influence of growth temperature on microstructure and mechanical properties of nanocrystalline zirconium carbide films. *Thin Solid Films* **479**, 130–136 (2005).
430. Liao, M. Y., Y.Gotoh, H.Tsuji & J.Ishikawa. Crystallographic structure and composition of vanadium nitride films deposited by direct sputtering of a compound target. *J. Vac. Sci. Technol.* **146**, (2004).
431. Wojcieszak, D. *et al.* Mechanical and structural properties of titanium dioxide deposited by innovative magnetron sputtering process. *Mater. Sci.* **33**, 660–668 (2016).
432. Qiu, Y., Zhang, S., Li, B., Lee, J. W. & Zhao, D. Influence of nitrogen partial pressure and substrate bias on the mechanical properties of VN coatings. *Procedia Eng.* **36**, 217–225 (2012).
433. Chu, X., Barnett, S. A., Wong, M. S. & Sproul, W. D. Reactive magnetron sputter deposition of polycrystalline vanadium nitride films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **14**, 3124–3129 (1996).
434. Aissani, L. *et al.* Investigating the effect of nitrogen on the structural and tribo-mechanical behavior of vanadium nitride thin films deposited using R.F. magnetron sputtering. *J. Mater. Sci.* **56**, 17319–17336 (2021).
435. Wu, C. K., Huang, J. H. & Yu, G. P. Optimization of deposition processing of VN thin films using design of experiment and single-variable (nitrogen flow rate) methods. *Mater. Chem. Phys.* **224**, 246–256 (2019).
436. Aissani, L., Alhoussein, A., Nouveau, C., Ghelani, L. &

- Zaabat, M. Influence of film thickness and Ar–N₂ plasma gas on the structure and performance of sputtered vanadium nitride coatings. *Surf. Coatings Technol.* **378**, (2019).
437. Suszko, T., Gulbiński, W., Urbanowicz, A. & Gulbiński, W. Preferentially oriented vanadium nitride films deposited by magnetron sputtering. *Mater. Lett.* **65**, 2146–2148 (2011).
438. Forniés, E., Escobar Galindo, R., Sánchez, O. & Albella, J. M. Growth of CrN_x films by DC reactive magnetron sputtering at constant N₂/Ar gas flow. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 6047–6053 (2006).
439. Vignaud, G. & Gibaud, A. REFLEX: A program for the analysis of specular X-ray and neutron reflectivity data. *J. Appl. Crystallogr.* **52**, 201–213 (2019).
440. Bean, C. P., DeBlois, R. W. & Nesbitt, L. B. Eddy-Current Method for Measuring the Resistivity of Metals. *J. Appl. Phys.* **30**, 1976–1980 (2004).
441. Lukatskaya, M. R. *et al.* Probing the Mechanism of High Capacitance in 2D Titanium Carbide Using In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500589 (2015).
442. Kim, K. *et al.* Dense Charge Accumulation in MXene with a Hydrate-Melt Electrolyte. *Chem. Mater.* **31**, 5190–5196 (2019).
443. Deng, W. *et al.* Li/K mixed superconcentrated aqueous electrolyte enables high-performance hybrid aqueous supercapacitors. *Energy Storage Mater.* **20**, 373–379 (2019).
444. Krummacker, J. & Balducci, A. Al(TFSI)₃ as a Conducting Salt for High-Voltage Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Chem. Mater.* **30**, 4857–4863 (2018).
445. Wang, D.-W., Li, F. & Cheng, H.-M. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor. *J. Power Sources* **185**, 1563–1568 (2008).
446. Huang, H.-C., Huang, C.-W., Hsieh, C.-T. & Teng, H. Electric double layer capacitors of high volumetric energy based on ionic liquids and hierarchical-pore carbon. *J. Mater. Chem. A* **2**, 14963–14972 (2014).
447. Aguedo, J., Lorencova, L., Barath, M., Farkas, P. & Tkac, J. Electrochemical impedance spectroscopy on 2d nanomaterial mxene modified interfaces: Application as a characterization and transducing tool. *Chemosensors* **8**, 1–21 (2020).
448. Taberna, P. L., Simon, P. & Fauvarque, J. F. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A292 (2003).
449. De Levie, R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochim. Acta* **8**, 751–780 (1963).
450. Diard, J.-P., Le Gorrec, B. & Montella, C. Linear diffusion impedance. General expression and applications. *J. Electroanal. Chem.* **471**, 126–131 (1999).
451. Portet, C., Taberna, P. L., Simon, P. & Laberty-Robert, C. Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications. *Electrochim. Acta* **49**, 905–912 (2004).
452. Miller, J. R., Outlaw, R. A. & Holloway, B. C. Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance. *Science (80-.)*. **329**, 1637–1639 (2010).
453. OYAMA, S. T. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. vol. 530 (1996).
454. Alpen, U. v, Rabenau, A. & Talat, G. H. Ionic conductivity in Li₃N single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **30**, 621–623 (1977).
455. Chen, J. G. Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization, and reactivities. *Chem. Rev.* **96**, 1477–1498 (1996).
456. Alexander, A.-M. & Hargreaves, J. S. J. Alternative catalytic materials: carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4388–4401 (2010).
457. Gage, S. H., Trewyn, B. G., Ciobanu, C. V., Pylypenko, S. & Richards, R. M. Synthetic advancements and catalytic applications of nickel nitride. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 4059–4076 (2016).
458. Balogun, M.-S. *et al.* Facile synthesis of titanium nitride nanowires on carbon fabric for flexible and high-rate lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 10825–10829 (2014).
459. Tan, Y. *et al.* Negative electrode materials of molybdenum nitride/N-doped carbon nano-fiber via electrospinning method for high-performance supercapacitors. *Electrochim. Acta* **277**, 41–49 (2018).
460. An, G.-H., Lee, D.-Y. & Ahn, H.-J. Vanadium nitride encapsulated carbon fibre networks with furrowed porous surfaces for ultrafast asymmetric supercapacitors with robust cycle life. *J. Mater. Chem. A* **5**, 19714–19720 (2017).
461. Xu, Y., Wang, J., Shen, L., Dou, H. & Zhang, X. One-Dimensional Vanadium Nitride Nanofibers Fabricated by Electrospinning for Supercapacitors. *Electrochim. Acta* **173**, 680–686 (2015).
462. Cheng, F. *et al.* Preparation of nanocrystalline VN by the melamine reduction of V₂O₅ xerogel and its supercapacitive behavior. *Mater. Chem. Phys.* **131**, 268–273 (2011).
463. Hanumantha, P. J. *et al.* Vanadium nitride supercapacitors: Effect of Processing Parameters on electrochemical charge storage behavior. *Electrochim. Acta* **207**, 37–47 (2016).
464. Choi, D., Blomgren, G. E. & Kumta, P. N. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors. *Adv. Mater.* **18**, 1178–1182 (2006).
465. Pande, P., Rasmussen, P. G. & Thompson, L. T. Charge storage on nanostructured early transition metal nitrides and carbides. *J. Power Sources* **207**, 212–215 (2012).
466. Djire, A. *et al.* Unveiling the pseudocapacitive charge storage mechanisms of nanostructured vanadium nitrides using in-situ analyses. *Nano Energy* **60**, 72–81

- (2019).
467. Lu, Z. *et al.* Carbon nanotube based fiber supercapacitor as wearable energy storage. *Front. Mater.* **6**, 138 (2019).
468. Devan, R. S., Patil, R. A., Lin, J.-H. & Ma, Y.-R. One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3326–3370 (2012).
469. Zhao, J., Liu, B., Xu, S., Yang, J. & Lu, Y. Fabrication and electrochemical properties of porous VN hollow nanofibers. *J. Alloys Compd.* **651**, 785–792 (2015).
470. Mo, T., Xu, J., Yang, Y. & Li, Y. Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation. *Catal. Today* **261**, 101–115 (2016).
471. He, T. *et al.* Intercalation structure of vanadium nitride nanoparticles growing on graphene surface toward high negative active material for supercapacitor utilization. *J. Alloys Compd.* **781**, 1054–1058 (2019).
472. Li, Q. *et al.* Spatially confined synthesis of vanadium nitride nanodots intercalated carbon nanosheets with ultrahigh volumetric capacitance and long life for flexible supercapacitors. *Nano Energy* **51**, 128–136 (2018).
473. Yang, Y. *et al.* Ultra-small vanadium nitride quantum dots embedded in porous carbon as high performance electrode materials for capacitive energy storage. *J. Power Sources* **333**, 61–71 (2016).
474. Gao, B. *et al.* Nitrogen-Doped Carbon Encapsulated Mesoporous Vanadium Nitride Nanowires as Self-Supported Electrodes for Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *Adv. Mater. Interfaces* **2**, 1500211 (2015).
475. Eustache, E., Frappier, R., Bouhtiyia, S., Pierson, J. & Brousse, T. Electrochemistry Communications Asymmetric electrochemical capacitor microdevice designed with vanadium nitride and nickel oxide thin film electrodes. **28**, 104–106 (2013).
476. Zhou, X., Chen, H., Shu, D., He, C. & Nan, J. Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material. *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 495–500 (2009).
477. Ding, S. *et al.* Controlled synthesis of hierarchical NiO nanosheet hollow spheres with enhanced supercapacitive performance. *J. Mater. Chem.* **21**, 6602–6606 (2011).
478. Soo, L. T., Loh, K. S., Mohamad, A. B. & Daud, W. R. W. The effect of varying N/C ratios of nitrogen precursors during non-metal graphene catalyst synthesis. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 9069–9076 (2017).
479. Zhong, Y. *et al.* Confining Sulfur in Integrated Composite Scaffold with Highly Porous Carbon Fibers/Vanadium Nitride Arrays for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1706391 (2018).
480. Zhou, Y., Guo, W. & Li, T. A review on transition metal nitrides as electrode materials for supercapacitors. *Ceram. Int.* **45**, 21062–21076 (2019).
481. Shi, J. *et al.* Review of Transition Metal Nitrides and Transition Metal Nitrides / Carbon nanocomposites for supercapacitor electrodes. *Mater. Chem. Phys.* **245**, 122533 (2020).
482. Lu, X. *et al.* High Energy Density Asymmetric Quasi-Solid-State Supercapacitor Based on Porous Vanadium Nitride Nanowire Anode. (2013) doi:dx.doi.org/10.1021/nl400760a.
483. El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S. & Kaner, R. B. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. *Science (80-.)*. **335**, 1326–1330 (2012).
484. Yuan, L. *et al.* Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Carbon Nanoparticles/MnO₂ Nanorods Hybrid Structure. *ACS Nano* **6**, 656–661 (2012).
485. Lu, X. *et al.* Stabilized TiN Nanowire Arrays for High-Performance and Flexible Supercapacitors. *Nano Lett.* **12**, 5376–5381 (2012).
486. Poker, D. B. & Klabunde, C. E. Temperature dependence of electrical resistivity of vanadium, platinum, and copper. *Phys. Rev. B* **26**, 7012–7014 (1982).
487. Anders, A. *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*. vol. 8 (Wiley New York, 2000).
488. Soo Kang, J. *et al.* Reactively sputtered nickel nitride as electrocatalytic counter electrode for dye- and quantum dot-sensitized solar cells. *Sci. Rep.* **5**, 1–11 (2015).
489. Meng, Z. *et al.* Transition Metal Nitrides for Electrocatalytic Application: Progress and Rational Design. *Nanomater. (Basel, Switzerland)* **12**, (2022).
490. Yang, C., Wang, R., Jiang, B. & Hao, J. Effect of target power ratio on microstructure and deposition rate of TiN film deposited by dual pulse power magnetron sputtering. *Ceram. Int.* **48**, 29652–29658 (2022).
491. Jampani, P. *et al.* Vanadium nitride supercapacitors: Effect of Processing Parameters on electrochemical charge storage behavior. *Electrochim. Acta* **207**, 37–47 (2016).
492. Ghimbeu, C. M., Raymundo-Piñero, E., Fioux, P., Béguin, F. & Vix-Guterl, C. Vanadium nitride/carbon nanotube nanocomposites as electrodes for supercapacitors. *J. Mater. Chem.* **21**, 13268–13275 (2011).
493. Zhang, L. *et al.* High rate electrochemical capacitors from three-dimensional arrays of vanadium nitride functionalized carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24381–24393 (2011).
494. Glushenkov, A. M., Hulicova-Jurcakova, D., Llewellyn, D., Lu, G. Q. & Chen, Y. Structure and capacitive properties of porous nanocrystalline VN prepared by temperature-programmed ammonia reduction of v₂O₅. *Chem. Mater.* **22**, 914–921 (2010).
495. Porto, R. L. *et al.* Titanium and vanadium oxynitride powders as pseudo-capacitive materials for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **82**, 257–262 (2012).
496. Chen, B., Han, L. & Li, B. Pseudo-capacitance

- behaviour of reactively sputtered vanadium nitride electrodes deposited at different working pressures: The critical role of surface chemistry. *Mater. Chem. Phys.* **236**, 121820 (2019).
497. Achour, A., Islam, M., Ahmad, I., Saeed, K. & Solaymani, S. Electrochemical stability enhancement in reactive magnetron sputtered VN films upon annealing treatment. *Coatings* **9**, (2019).
498. Chen, M. *et al.* Coupling PEDOT on Mesoporous Vanadium Nitride Arrays for Advanced Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *Small* **16**, 2003434 (2020).
499. Huang, X., Zeng, Z. & Zhang, H. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 1934–1946 (2013).
500. Huang, X., Tan, C., Yin, Z. & Zhang, H. 25th Anniversary Article: Hybrid Nanostructures Based on Two-Dimensional Nanomaterials. *Adv. Mater.* **26**, 2185–2204 (2014).
501. Yin, Z. *et al.* Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1300574 (2014).
502. Bi, W. *et al.* Metallic mesocrystal nanosheets of vanadium nitride for high-performance all-solid-state pseudocapacitors. *Nano Res.* **8**, 193–200 (2015).
503. Farges, G., Beuprez, E. & Degout, D. Preparation and characterization of V–N films deposited by reactive triode magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **54–55**, 115–120 (1992).
504. Létiche, M. *et al.* Sputtered Titanium Carbide Thick Film for High Areal Energy on Chip Carbon-Based Micro-Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1606813 (2017).
505. Hong, Y. C., Shin, D. H. & Uhm, H. S. Production of vanadium nitride nanopowders from gas-phase VOCl₃ by making use of microwave plasma torch. *Mater. Chem. Phys.* **101**, 35–40 (2007).
506. Dai, Z. N., Miyashita, A., Yamamoto, S., Narumi, K. & Naramoto, H. Crystalline and nearly stoichiometric vanadium nitride thin film by PLD. *Thin Solid Films* **347**, 117–120 (1999).
507. Huang, J. H., Lin, C. H. & Yu, G. P. Texture evolution of vanadium nitride thin films. *Thin Solid Films* **688**, 137415 (2019).
508. Pelleg, J., Zevin, L. Z. & Lungo, S. Reactive-sputter-deposited substrates TiN films on glass substrates. *Thin Solid Films* **197**, 117–128 (1991).
509. Mei, A. B. *et al.* Dynamic and structural stability of cubic vanadium nitride. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **91**, 1–11 (2015).
510. Isaev, E. I. *et al.* Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study. *J. Appl. Phys.* **101**, (2007).
511. Kosolapova, T. Y. *Handbook Of High Temperature Compounds: Properties, Production, Applications.* (1990).
512. Shu, D. *et al.* Enhanced capacitance and rate capability of nanocrystalline VN as electrode materials for supercapacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 1209–1225 (2013).
513. Ouldhamadouche, N. *et al.* Electrodes based on nano-tree-like vanadium nitride and carbon nanotubes for micro-supercapacitors. *J. Mater. Sci. Technol.* **34**, 976–982 (2018).
514. Yang, Y., Kirchgeorg, R., Hahn, R. & Schmuki, P. Formation of aligned nanoporous/nanotubular layers of vanadium oxy-nitrides. *Electrochem. commun.* **43**, 31–35 (2014).
515. Choi, B. D., Blomgren, G. E. & Kumta, P. N. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors **. 1178–1182 (2006) doi:10.1002/adma.200502471.
516. Kartachova, O. *et al.* Evolution of the electrochemical capacitance of transition metal oxynitrides with time: the effect of ageing and passivation. *J. Mater. Chem. A* **2**, 12940–12951 (2014).
517. Fateh, N., Fontalvo, G. A., Gassner, G. & Mitterer, C. The Beneficial Effect of High-Temperature Oxidation on the Tribological Behaviour of V and VN Coatings. *Tribol. Lett.* **28**, 1–7 (2007).
518. Manjunatha, R., Karajić, A., Teller, H., Nicoara, K. & Schechter, A. Electrochemical and Chemical Instability of Vanadium Nitride in the Synthesis of Ammonia Directly from Nitrogen. *ChemCatChem* **12**, 438–443 (2020).
519. Shvets, P., Dikaya, O., Maksimova, K. & Goikhman, A. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. *J. Raman Spectrosc.* **50**, 1226–1244 (2019).
520. Sanchez, C., Morineau, R. & Livage, J. Electrical conductivity of amorphous V₂O₅. *Phys. status solidi* **76**, 661–666 (1983).
521. Liao, M. Y., Gotoh, Y., Tsuji, H. & Ishikawa, J. Growth and stress evolution of hafnium nitride films sputtered from a compound target. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **22**, 214–220 (2004).
522. El-Kady, M. F. *et al.* Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 4233–4238 (2015).
523. Dinh, T. M., Mesnilgrente, F., Conédéra, V., Kyeremateng, N. A. & Pech, D. Realization of an Asymmetric Interdigitated Electrochemical Micro-Capacitor Based on Carbon Nanotubes and Manganese Oxide. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2016 (2015).
524. Huang, P. *et al.* On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors. *Science (80-.).* **351**, 691–695 (2016).
525. Lei, Y. *et al.* Three-Dimensional Ti₃C₂T_x MXene-Prussian Blue Hybrid Microsupercapacitors by Water Lift-Off Lithography. *ACS Nano* **16**, 1974–1985 (2022).
526. Wu, Z. *et al.* Direct growth of porous vanadium nitride on carbon cloth with commercial-level mass loading for solid-state supercapacitors. *Chem. Eng. J.* **444**, 136597 (2022).
527. Jroni, A. *et al.* Major Improvement in the Cycling Ability of Pseudocapacitive Vanadium Nitride Films for

- Micro-Supercapacitor. *Adv. Energy Mater.* **2203462**, 1–16 (2023).
528. Fairley, N. Casa Software Ltd. *CasaXPS* **2**, 1999–2011 (2013).
529. Zolotov, P. I. *et al.* Influence of sputtering parameters on the main characteristics of ultra-thin vanadium nitride films. *J. Phys. Conf. Ser.* **1124**, 51030 (2018).
530. Hanumantha, P. J. *et al.* A Simple Low Temperature Synthesis of Nanostructured Vanadium Nitride for Supercapacitor Applications. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A2195–A2206 (2013).
531. Liu, Y., Liu, L., Kong, L., Kang, L. & Ran, F. Supercapacitor Electrode Based on Nano-Vanadium Nitride Incorporated on Porous Carbon Nanospheres Derived from Ionic Amphiphilic Block Copolymers & Vanadium-Contained Ion Assembly Systems. *Electrochim. Acta* **211**, 469–477 (2016).
532. Surnev, S., Ramsey, M. G. & Netzer, F. P. Vanadium oxide surface studies. *Prog. Surf. Sci.* **73**, 117–165 (2003).
533. De Souza, E. F., Chagas, C. A., Ramalho, T. C. & De Alencastro, R. B. A versatile low temperature solid-state synthesis of vanadium nitride (VN) via a ‘guanidinium-route’: Experimental and theoretical studies from the key-intermediate to the final product. *Dalt. Trans.* **41**, 14381–14390 (2012).
534. Wagner, C. D. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy.* (Perkin-Elmer, 1979).
535. Powell, C. J. Growth and trends in Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy for surface analysis. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **21**, S42–S53 (2003).
536. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.* (1992).
537. Goldstein, J. I. *et al.* *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.* (Springer, 2017).
538. Redinger, J., Marksteiner, P. & Weinberger, P. Vacancy-induced changes in the electronic structure of transition metal carbides and nitrides: calculation of X-ray photoemission intensities. *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter* **63**, 321–333 (1986).
539. Sanjinés, R., Wiemer, C., Hones, P. & Lévy, F. Chemical bonding and electronic structure in binary VN γ and ternary T_{1-x}V_xN_y nitrides. *J. Appl. Phys.* **83**, 1396–1402 (1998).
540. Conway, B. E. *Electrochemical Capacitors Based on Pseudocapacitance. Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications* (1999). doi:10.1007/978-1-4757-3058-6_10.
541. Snook, G. A., Kao, P. & Best, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources* **196**, 1–12 (2011).
542. Rogers, J. A., Maznev, A. A., Banet, M. J. & Nelson, K. A. *Optical generation and characterization of acoustic waves in thin films: Fundamentals and applications.* *Annual Review of Materials Science* vol. 30 (2000).
543. Zhou, Z. *et al.* Wear and friction of TiAlN/VN coatings against Al₂O₃ in air at room and elevated temperatures. *Acta Mater.* **58**, 2912–2925 (2010).
544. Bonner, O. D. & Curry, J. D. Infrared spectra of liquid H₂O and D₂O. *Infrared Phys.* **10**, 91–94 (1970).
545. Zhao, Y. *et al.* Graphene aerogel modified with a vanadium nitride film by a sputtering method for use in high-performance supercapacitors. *Mater. Lett.* **261**, 127085 (2020).
546. Zhao, H., Lei, M., Chen, X. & Tang, W. Facile route to metal nitrides through melamine and metal oxides. *J. Mater. Chem.* **16**, 4407–4412 (2006).
547. Buha, J., Djerdj, I., Antonietti, M. & Niederberger, M. Thermal Transformation of Metal Oxide Nanoparticles into Nanocrystalline Metal Nitrides Using Cyanamide and Urea as Nitrogen Source. *Chem. Mater.* **19**, 3499–3505 (2007).
548. Jiang, Q., Kurra, N., Alhabeb, M., Gogotsi, Y. & Alshareef, H. N. All Pseudocapacitive MXene-RuO₂ Asymmetric Supercapacitors. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1703043 (2018).
549. Eustache, E. *et al.* Asymmetric electrochemical capacitor microdevice designed with vanadium nitride and nickel oxide thin film electrodes. *Electrochem. commun.* **28**, 104–106 (2013).
550. Adalati, R., Kumar, A., Kumar, Y. & Chandra, R. A High-Performing Asymmetric Supercapacitor of Molybdenum Nitride and Vanadium Nitride Thin Films as Binder-Free Electrode Grown through Reactive Sputtering. *Energy Technol.* **8**, 1–10 (2020).
551. Wei, B. *et al.* All nitride asymmetric supercapacitors of niobium titanium nitride-vanadium nitride. *J. Power Sources* **481**, 228842 (2021).
552. Wang, S. *et al.* All-solid-state high-energy planar hybrid micro-supercapacitors based on 2D VN nanosheets and Co(OH)₂ nanoflowers. *npj 2D Mater. Appl.* **2**, 1–8 (2018).
553. Xie, Y. & Tian, F. Capacitive performance of molybdenum nitride/titanium nitride nanotube array for supercapacitor. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **215**, 64–70 (2017).
554. He, T., Zhang, W., Manasa, P. & Ran, F. Quantum dots of molybdenum nitride embedded in continuously distributed polyaniline as novel electrode material for supercapacitor. *J. Alloys Compd.* **812**, 152138 (2020).
555. Roy, A. *et al.* Facile synthesis of high surface area molybdenum nitride and carbide. *J. Solid State Chem.* **228**, 232–238 (2015).
556. Wang, Y. & Lin, R. Y. Amorphous molybdenum nitride thin films prepared by reactive sputter deposition. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **112**, 42–49 (2004).
557. Inumaru, K., Baba, K. & Yamanaka, S. Preparation of superconducting molybdenum nitride MoN_x (0.5 ≤ x ≤ 1) films with controlled composition. *Phys. B Condens. Matter* **383**, 84–85 (2006).
558. Zhang, W.-B. *et al.* Electrochemical Performance of

- Pseudo-Capacitive Intermetallic Molybdenum Nitride in Acid. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1300–A1305 (2016).
559. Park, H.-C. *et al.* Mesoporous molybdenum nitride nanobelts as an anode with improved electrochemical properties in lithium ion batteries. *J. Power Sources* **269**, 534–541 (2014).
560. Pande, P. *et al.* Pseudocapacitive charge storage via hydrogen insertion for molybdenum nitrides. *J. Power Sources* **289**, 154–159 (2015).
561. Lee, K. H., Lee, Y. W., Ko, A. R., Cao, G. & Park, K. W. Single-crystalline mesoporous molybdenum nitride nanowires with improved electrochemical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 37–39 (2013).
562. Shah, S. I. U., Hector, A. L. & Owen, J. R. Redox supercapacitor performance of nanocrystalline molybdenum nitrides obtained by ammonolysis of chloride- and amide-derived precursors. *J. Power Sources* **266**, 456–463 (2014).
563. Alén, P., Ritala, M., Arstila, K., Keinonen, J. & Leskelä, M. Atomic Layer Deposition of Molybdenum Nitride Thin Films for Cu Metallizations. *J. Electrochem. Soc.* **152**, G361 (2005).
564. Ruan, D. *et al.* High-Performance Porous Molybdenum Oxynitride Based Fiber Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 29699–29706 (2017).
565. Xiong, Z., Yang, J., Gao, Z., Yang, Q. & Shi, D. Orthorhombic Mo₃N₂ nanobelts with improved electrochemical properties as electrode material for supercapacitors. *Results Phys.* **16**, 102941 (2020).
566. Liu, J., Huang, K., Tang, H. L. & Lei, M. Porous and single-crystalline-like molybdenum nitride nanobelts as a non-noble electrocatalyst for alkaline fuel cells and electrode materials for supercapacitors. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 996–1001 (2016).
567. Li, X. liang *et al.* Synthesis and characterization of uniform nanoparticles of γ -Mo₂N for supercapacitors. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **19**, 620–625 (2009).
568. Ting, Y.-J. (Bernie), Lian, K. & Kherani, N. Fabrication of Titanium Nitride and Molybdenum Nitride for Supercapacitor Electrode Application. *ECS Meet. Abstr.* **MA2011-01**, 265–265 (2011).
569. Wang, Y. & Lin, R. Y. Amorphous molybdenum nitride thin films prepared by reactive sputter deposition. *Mater. Sci. Eng. B* **112**, 42–49 (2004).
570. Anitha, V. P., Major, S., Chandrashekharam, D. & Bhatnagar, M. Deposition of molybdenum nitride thin films by r.f. reactive magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **79**, 50–54 (1996).
571. Jehn, H. & Ettmayer, P. The molybdenum-nitrogen phase diagram. *J. Less-Common Met.* **58**, 85–98 (1978).
572. Tagliazucca, V., Leoni, M. & Weidenthaler, C. Crystal structure and microstructural changes of molybdenum nitrides traced during catalytic reaction by in situ X-ray diffraction studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 6182–6188 (2014).
573. Guntur, V. Molybdenum Nitride Films in the Back Contact Structure of Flexible Substrate Cadmium Telluride Solar Cells. (University of South Florida, 2011).
574. Ganin, A. Y., Kienle, L. & Vajenine, G. V. Synthesis and characterisation of hexagonal molybdenum nitrides. *J. Solid State Chem.* **179**, 2339–2348 (2006).
575. Rische, D. MOCVD of Tungsten and Molybdenum Nitrides. (University of Bochum, Bochum, Germany, 2007).
576. Savvides, N. High T_c superconducting B1 phase MoN films prepared by low-energy ion-assisted deposition. *J. Appl. Phys.* **62**, 600–610 (1987).
577. Mändl, S. *et al.* High temperature nitrogen plasma immersion ion implantation into molybdenum. *Surf. Coatings Technol.* **180–181**, 362–366 (2004).
578. Ihara, H., Kimura, Y., Senzaki, K., Kezuka, H. & Hirabayashi, M. Electronic structures of B1 MoN, fcc Mo_2N , and hexagonal MoN. *Phys. Rev. B* **31**, 3177–3178 (1985).
579. Wu, J. D., Wu, C. Z., Zhong, X. X., Song, Z. M. & Li, F. M. Surface nitridation of transition metals by pulsed laser irradiation in gaseous nitrogen. *Surf. Coatings Technol.* **96**, 330–336 (1997).
580. Lowther, J. E. Lattice model for the properties of non-stoichiometric cubic and hexagonal molybdenum nitride. *J. Alloys Compd.* **364**, 13–16 (2004).
581. Bull, C. L. *et al.* Crystal structure and high-pressure properties of γ -Mo₂N determined by neutron powder diffraction and X-ray diffraction. *J. Solid State Chem.* **179**, 1762–1767 (2006).
582. Saito, K. & Asada, Y. Superconductivity and structural changes of nitrogen-ion implanted Mo thin films. *J. Phys. F Met. Phys.* **17**, 2273 (1987).
583. Hones, P., Martin, N., Regula, M. & Lévy, F. Structural and mechanical properties of chromium nitride, molybdenum nitride, and tungsten nitride thin films. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36**, 1023–1029 (2003).
584. Stöber, L. *et al.* Impact of sputter deposition parameters on molybdenum nitride thin film properties. *J. Micromechanics Microengineering* **25**, 74001 (2015).
585. Aouadi, S. M. *et al.* Adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag tribological nanocomposite coatings for aerospace applications. *Tribol. Lett.* **29**, 95–103 (2008).
586. Kattelus, H., Koskenala, J., Nurmela, A. & Niskanen, A. Stress control of sputter-deposited Mo-N films for micromechanical applications. *Microelectron. Eng.* **60**, 97–105 (2002).
587. Kumar, R., Bhuvana, T. & Sharma, A. Ammonolysis synthesis of nickel molybdenum nitride nanostructures for high-performance asymmetric supercapacitors. *New J. Chem.* **44**, 14067–14074 (2020).
588. Vadahanambi, S. & Park, H. Carbon sheathed molybdenum nitride nanoparticles anchored on reduced graphene oxide as high-capacity sodium-ion battery anodes and supercapacitors. *New J. Chem.* **42**, 5668–5673 (2018).

589. Papaconstantopoulos, D. A., Pickett, W. E., Klein, B. M. & Boyer, L. L. Electronic properties of transition-metal nitrides: The group-V and group-VI nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN, and WN. *Phys. Rev. B* **31**, 752–761 (1985).
590. Roberson, S. L., Finello, D. & Davis, R. F. Electrochemical evaluation of molybdenum nitride electrodes in H₂SO₄ electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* **29**, 75–80 (1999).
591. Liu, J. *et al.* Synthesis of Mo₂N nanolayer coated MoO₂ hollow nanostructures as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2691–2697 (2013).
592. Yang, W. & POURRAIX, A. Rapports Techniques CEBELCOR, 141. (1981).
593. Nightingale, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.* **63**, 1381–1387 (1959).
594. Byun, J., Ahn, S. H. & Kim, J. J. Self-terminated electrodeposition of platinum on titanium nitride for methanol oxidation reaction in acidic electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 9603–9611 (2020).
595. Gregory, A. J. A STUDY OF A PLATINUM ELECTROPLATING BATH. vol. 111 (UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON, 1991).
596. Freixas, J. *et al.* Sputtered Titanium Nitride: A Bifunctional Material for Li-Ion Microbatteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A493–A500 (2015).
597. Szabó, Z. *et al.* Homogeneous transparent conductive ZnO:Ga by ALD for large LED wafers. *Appl. Surf. Sci.* **379**, 304–308 (2016).
598. Seo, S. *et al.* Direct In Situ Growth of Centimeter-Scale Multi-Heterojunction MoS₂/WS₂/WSe₂ Thin-Film Catalyst for Photo-Electrochemical Hydrogen Evolution. *Adv. Sci.* **6**, (2019).
599. Hussain, S. *et al.* Layer-modulated, wafer scale and continuous ultra-thin WS₂ films grown by RF sputtering: Via post-deposition annealing. *J. Mater. Chem. C* **4**, 7846–7852 (2016).
600. Villamayor, M. M. S. *et al.* Wafer-sized WS₂ monolayer deposition by sputtering. *Nanoscale* (2022) doi:10.1039/d1nr08375a.
601. Wu, W. *et al.* Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **150**, 296–300 (2010).
602. Stoney, G. G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **82**, 172–175 (1909).
603. Nečas, D. & Klapetek, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Phys.* **10**, 181–188 (2012).
604. Dehm, G., Weiss, D. & Arzt, E. In situ transmission electron microscopy study of thermal-stress-induced dislocations in a thin Cu film constrained by a Si substrate. *Mater. Sci. Eng. A* **309–310**, 468–472 (2001).
605. Vaz, F. *et al.* Residual stress states in sputtered Ti–xSixNy films. *Thin Solid Films* **402**, 195–202 (2002).
606. Besnard, A., Ardigo, M. R., Imhoff, L. & Jacquet, P. Curvature radius measurement by optical profiler and determination of the residual stress in thin films. *Appl. Surf. Sci.* **487**, 356–361 (2019).
607. Ardigo, M. R., Ahmed, M. & Besnard, A. Stoney formula: Investigation of curvature measurements by optical profilometer. *Adv. Mater. Res.* **996**, 361–366 (2014).
608. Cooper, J. S. & McGinn, P. J. Combinatorial screening of fuel cell cathode catalyst compositions. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 662–668 (2007).
609. Hatchard, T. D., Topple, J. M., Fleischauer, M. D. & Dahn, J. R. Electrochemical performance of SiAlSn films prepared by combinatorial sputtering. *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, 6–10 (2003).
610. Whitacre, J. F., West, W. C. & Ratnakumar, B. V. A Combinatorial Study of Li[sub y]Mn[sub x]Ni[sub 2-x]O[sub 4] Cathode Materials Using Microfabricated Solid-State Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1676 (2003).
611. MOREL, A. Matériaux nanocomposite pour le stockage de l'énergie. (Université de Nantes, 2015).
612. Wei, B. *et al.* Bimetallic vanadium-molybdenum nitrides using magnetron co-sputtering as alkaline hydrogen evolution catalyst. *Electrochem. commun.* **93**, 166–170 (2018).
613. Kartachova, O., Glushenkov, A. M., Chen, Y., Zhang, H. & Chen, Y. Bimetallic molybdenum tungsten oxynitride: structure and electrochemical properties. *J. Mater. Chem. A* **1**, 7889–7895 (2013).
614. Chen, C., Zhao, D., Xu, D. & Wang, X. γ -Mo₂N/Co₃Mo₃N composite material for electrochemical supercapacitor electrode. *Mater. Chem. Phys.* **95**, 84–88 (2006).
615. Zhou, X. *et al.* Mesoporous Coaxial Titanium Nitride-Vanadium Nitride Fibers of Core-shell Structures for High-Performance Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3058–3063 (2011).
616. Bugnet, M. Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX. (2013).
617. Magné, D. Damien MAGNE Synthèse et structure électronique de phases MAX et MXènes. (2016).
618. Li, T. *et al.* Fluorine-Free Synthesis of High-Purity Ti₃C₂T_x (T=OH, O) via Alkali Treatment. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 6115–6119 (2018).
619. Venkateshalu, S. *et al.* New Method for the Synthesis of 2D Vanadium Nitride (MXene) and Its Application as a Supercapacitor Electrode. *ACS Omega* **5**, 17983–17992 (2020).
620. Beckers, M., Schell, N., Martins, R. M. S., Mücklich, A. & Möller, W. Phase stability of epitaxially grown Ti₂AlN thin films. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 111–114 (2006).
621. Alkazaz, M. Synthèse de films minces de phases MAX par recuit thermique – Application à la formation de contacts ohmiques sur SiC. vol. Page 21 (2014).

622. Dolique, V. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti₂AlN. *Sciences-New York* vol. Page 40 (2007).
623. Grieseler, R., Kups, T., Wilke, M., Hopfeld, M. & Schaaf, P. Formation of Ti₂AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing. *Mater. Lett.* **82**, 74–77 (2012).
624. Wilhelmsson, O., Palmquist, J. P., Nyberg, T. & Jansson, U. Deposition of Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ epitaxial films by magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1066–1068 (2004).
625. Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H. & Hultman, L. The Mn + 1Al_xN phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films* **518**, 1851–1878 (2010).
626. Torres, C. *et al.* Applied Surface Science Development of the phase composition and the properties of Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ MAX-phase thin films – A multilayer approach towards high phase purity. *Appl. Surf. Sci.* **537**, 147864 (2021).
627. Persson, P. O. ., Kodambaka, S., Petrov, I. & Hultman, L. Epitaxial Ti₂AlN(0 0 1) thin film deposition by dual-target reactive magnetron sputtering. *Acta Mater.* **55**, 4401–4407 (2007).
628. Beckers, M. *et al.* Formation of basal plane fiber-textured Ti₂AlN films on amorphous substrates. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **4**, 121–123 (2010).
629. Joelsson, T., Flink, A., Birch, J. & Hultman, L. Deposition of single-crystal Ti₂AlN thin films by reactive magnetron sputtering from a 2Ti:Al compound target. *J. Appl. Phys.* **102**, (2007).
630. Beckers, M., Schell, N., Martins, R. M. S., Mücklich, A. & Möller, W. In situ x-ray diffraction studies concerning the influence of Al concentration on the texture development during sputter deposition of Ti–Al–N thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **23**, 1384–1391 (2005).
631. Hans, M. *et al.* Spinodal decomposition of reactively sputtered (V_{0.64}Al_{0.36})_{0.49}N_{0.51} thin films. *Surf. Coatings Technol.* **389**, 125641 (2020).
632. DAHER, M. A. Réalisation et optimisation de Transistors HEMT GaN forte puissance et haute fréquence par technologie de transfert de couches sur substrat hôte. (2020).
633. Bugnet, M. Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX. (2013).
634. Boonruang, C., Thongtem, T., McNallan, M. & Thongtem, S. Effect of nitridation and carburization of γ-TiAl alloys on wear resistance. *Mater. Lett.* **58**, 3175–3181 (2004).
635. Inoue, M., Nunogaki, M. & Yamamoto, T. NOVEL REACTIVE PLASMA PROCESSING FOR TRANSFORMING SURFACES OF METALS AND INTERMETALLICS TO CERAMICS. *Mater. Manuf. Process.* **17**, 553–565 (2002).
636. Nunogaki, M., Inoue, M. & Yamamoto, T. Ceramic layers formed on metals by reactive plasma processing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2537–2541 (2002).
637. Zhao, B., Sun, J., Sheng Wu, J. & Xin Yuan, Z. Gas nitriding behavior of TiAl based alloys in an ammonia atmosphere. *Scr. Mater.* **46**, 581–586 (2002).
638. Sopunna, K., Thongtem, T., McNallan, M. & Thongtem, S. Surface modification of the γ-TiAl alloys by the nitridation. *Surf. Sci.* **566–568**, 810–815 (2004).
639. Höglund, C. *et al.* Topotaxial growth of Ti₂AlN by solid state reaction in AlN/Ti(0001) multilayer thin films. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 174106 (2007).
640. Gilligan, R. & Nikoloski, A. N. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources. *Miner. Eng.* **146**, 106106 (2020).