

# THÈSE DE DOCTORAT

*Présentée à*

**Université de LILLE 1 – Sciences et technologies**

**École Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur**

**Électronique, microélectronique, nanoélectronique et micro-ondes**

*par*

**Aymeric PASTRE**

---

**Élaboration d'électrodes à base de films d'or nanoporeux  
et conception de micro-supercondensateurs intégrés**

---

*Soutenue publiquement le 12 juillet 2017*

## ***Composition du jury***

M. Lionel BUCHAILLOT ( <i>DR</i> )	IEMN – Université de Lille 1	Président du jury
M <sup>me</sup> Liliane GUERLOU-DEMOURGUES ( <i>PR</i> )	ICMCB – Université de Bordeaux	Rapporteur
M <sup>me</sup> Mireille RICHARD-PLOUET ( <i>CR</i> )	IMN – Université de Nantes	Rapporteur
M <sup>me</sup> Laurence BOIS ( <i>CR</i> )	LMI – Université de Lyon 1	Examineur
M. Bernard LEGRAND ( <i>DR</i> )	LAAS-CNRS – Toulouse	Examineur
M <sup>me</sup> Nathalie ROLLAND-HAESE ( <i>PR</i> )	IRCICA – Université de Lille 1	Directeur de thèse
M. Rémy BERNARD ( <i>MCF</i> )	PhLAM – Université de Lille 1	Co-Encadrant
M. Alexandre BOE ( <i>MCF</i> )	IEMN – Université de Lille 1	Co-Encadrant
M <sup>me</sup> Odile CRISTINI-ROBBE ( <i>MCF</i> )	PhLAM – Université de Lille 1	Invité



*À ma fille, Raphaëlle,  
À toutes celles et ceux qui m'ont inspiré,  
Famille, amis, collègues*



## *Remerciements*

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit se sont déroulés au sein de l'Institut de Recherche sur les Composants logiciels et matériels pour l'Information et la Communication Avancée (IRCICA, USR3380 du CNRS). À ce titre, je tiens tout d'abord à remercier M<sup>me</sup> Nathalie ROLLAND-HAESE, professeure de l'université de Lille et directrice actuelle de l'institut, ainsi que M. Alain CAPPY, professeur de l'université de Lille et ancien directeur, pour m'avoir accueilli dans leur établissement.

Je souhaite également remercier M. Lionel BUCHAILLOT, directeur de recherche CNRS et directeur de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille (IEMN, UMR8520 du CNRS) pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement M<sup>me</sup> Liliane GUERLOU-DEMOURGUES, professeure de l'université de Bordeaux (ICMCB) et M<sup>me</sup> Mireille RICHARD-PLOUET, chargée de recherche à l'IMN—université de Nantes, pour l'intérêt qu'elles ont porté à mes travaux de thèse en acceptant de les rapporter, et pour leur présence en qualité de rapporteurs de mon jury de thèse. Vos remarques et vos conseils ont été pris en considération et ont contribué à améliorer nettement la qualité du manuscrit.

Au même titre, je tiens également à remercier M<sup>me</sup> Laurence BOIS, chargée de recherche au LMI—université de Lyon et M. Bernard LEGRAND, directeur de recherche au LAAS-CNRS—Toulouse pour avoir examiné ce manuscrit et pour avoir participé à mon jury de thèse en tant qu'examineurs. Je vous remercie pour la pertinence de vos questions et de vos commentaires qui ont permis d'ennoblir les discussions scientifiques qui ont suivi l'exposé de la thèse.

En ce qui concerne l'équipe d'encadrement qui m'a accompagné tout au long de ces trois années, je souhaite tout d'abord remercier très sincèrement ma directrice de thèse M<sup>me</sup> Nathalie ROLLAND-HAESE. Merci Nathalie de m'avoir fait confiance et de m'avoir continuellement apporté votre soutien. Vous m'avez fait prendre conscience de mes forces et m'avez poussé à travailler sur mes faiblesses et je vous en suis reconnaissant.

Je tiens évidemment à remercier infiniment mes deux encadrants de thèse, M. Rémy BERNARD, maître de conférences de l'université de Lille (Laboratoire PhLAM) et M. Alexandre BOE, maître de conférences de l'université de Lille (Laboratoire IEMN). De mon point de vue, vous avez su trouver l'équilibre parfait : un savant mélange de professionnalisme et d'humanisme m'ayant permis de travailler dans les meilleures conditions possibles. Je me considère comme un véritable chanceux d'avoir été encadré dans ces conditions, car je me suis senti épaulé tout au long de cette aventure qu'est la thèse, et ce jusqu'à la rédaction du manuscrit et la préparation de la soutenance.

Je voudrais remercier Alexandre pour le temps qu'il m'a consacré, pour avoir partagé avec moi son expertise en micro-électronique ainsi que pour sa pédagogie et sa patience, notamment concernant l'apprentissage des rudiments de l'électronique au chimiste que je suis.

Je souhaite adresser un « *thanks a million* » particulier à Rémy, à qui je dois énormément. Rémy, tu m'as accueilli à bras ouverts dans ton labo de chimie et a été à mes côtés sans relâche ces 3 dernières années. Tu as su, au cours de ma formation d'apprenti-chercheur, m'enrichir de tes

nombreuses compétences et connaissances scientifiques, tu as su guider ma réflexion sans m'imposer ta façon de penser, ainsi tu m'as laissé m'interroger sur les différents verrous inhérents à mon sujet de thèse et m'a permis d'en trouver la clé. Tes conseils avisés m'ont constamment poussé à aller de l'avant, ta patience et tes encouragements m'ont toujours rassuré. Sache que ta façon d'encadrer m'a convenu parfaitement et que j'ai comme projet personnel de transmettre ces valeurs aux futures générations de jeunes chercheurs. Bon, et parce qu'il n'y a pas que la recherche dans la vie, je te remercie aussi pour les moments de décompression passés ensemble. Je pense en particulier à tes nombreux projets de « chimie amusante », à ton sens inné du recrutement de stagiaires d'exception, à tes anecdotes sur ton passé de chercheur (« *next transparent Bobo please* », « Ah bon dieu, c'est pas une idée d'génie ça! », *etc.*), et à ces phrases tant élégantes que mythiques affichées sur la porte du frigo du labo 28.

Je souhaite également remercier un membre officieux de l'équipe d'encadrement qui m'a pourtant énormément apporté, scientifiquement et humainement, et ce jusqu'au jour de ma soutenance en qualité de membre du jury invité : M<sup>me</sup> Odile CRISTINI-ROBBE, maître de conférences de l'université de Lille. Mille mercis Odile pour ton investissement dans mon projet de thèse, pour ta gentillesse et ta bonne humeur permanente.

Je remercie l'ensemble des membres du groupe CSAM (Circuits, Systèmes et Applications des Micro-ondes) de l'IEMN, basés à l'IRCICA. Après un peu plus de 7 ans passés en leur compagnie, il ne me reste que de merveilleux souvenirs. Je pense notamment à Christophe LOYEZ (actuel responsable de groupe), Laurent CLAVIER, Rédha KASSI, Bernard VERBEKE, Michel FRYZIEL et Christian « Papi » BEGUE. Ce fut un réel plaisir de croiser la route d'érudits aussi accessibles, ouverts d'esprit et sympathiques.

Je pense également avec nostalgie aux anciens doctorants et post-docs qui se sont succédés dans l'*open space* du groupe nommée « salle de calcul » : Guillaume « Barbiche » DESRUELLES, Jiejia CHEN, Mingdong LI, Charles « Carlito » ANSSENS, Thomas AVILES, Kouakou KOUASSI, Yoan BOURLIER, Benoît « QPUC master » BENSAHLA-TANI, Amal ABBADI, Xin YAN, Román IGUAL-PEREZ, Kamel GUERCHOUCHE, Viktor TOLDOV, Alex BECK et Paul SANGARE. Chacune de ces personnes a été une véritable rencontre, j'ai passé avec eux des moments inoubliables. Merci pour les instants de détente et les fous rires, et merci d'avoir su me préparer à affronter la thèse sans jamais m'en décourager. J'envoie des ondes positives à ceux qui sont engagés dans cet épisode doctoral : Riad KABOUCHE, Mauro DE FREITAS et Nicolas DE ARAUJO, qui j'en suis sûr s'en sortiront très bien.

Un immense « merci » / « mulțumesc » / « dziękuję » à mes post-docs préférées avec qui j'ai eu la chance de cohabiter dans le labo 28, avec dans l'ordre d'apparition Katarzyna « Kasia » RAULIN, Diana BRANZEA et Monika BOUET. Je ne pouvais rêver mieux que de manipuler dans un labo de chimie bercé par la musique pop-rock et les rires communicatifs de Kasia, amusé par les taquineries et les fausses râleries de Diana, galvanisé par les chorégraphies et karaokés improvisés avec Monika. Je tiens à remercier particulièrement « super Monika » pour son investissement personnel dans l'après-soutenance, tu m'as gâté avec ton diaporama rétrospectif sur mes années IRCICA, ton discours, et la remise de tous ces petits cadeaux personnalisés !

Je tiens à remercier le personnel de l'infrastructure, de la logistique et de la gestion administrative et financière de l'IRCICA : merci Anne-Sophie pour ton sourire et ta bonne humeur au quotidien, tu es un vrai rayon de soleil, merci Michel & Ahmed pour votre sympathie et votre réactivité, et merci Peggy pour nos échanges : de volants sur les terrains de badminton, et verbaux autour d'un thé à la menthe de la machine. Ces instants passés ensemble m'ont permis de déconnecter et de relativiser sur mes manip ratées. J'ai également une pensée émue pour Maryse qui faisait partie intégrante de l'institut.

De toutes ces années au sein du groupe CSAM, je me souviendrai des pauses café filtre dans la cafétéria du premier étage, agrémentées de discussions variées et de compétitions de mots fléchés du « 20 minutes », des diverses festivités organisées tout au long de l'année autour de repas gastronomiques et équilibrés (barbecues, repas de Noël, raclettes, etc.), des moments de cohésion d'équipe lors des soutenances de thèse, suivis de moments de relâchement et de joie lors des pots qui en résultaient.

Je souhaite remercier celles et ceux qui ont contribué à mes travaux de thèse en apportant leurs compétences en termes de caractérisation de matériaux : Odile CRISTINI-ROBBE pour les mesures de surface spécifique, Jean-François « Jeff » TAHON pour les mesures de conductivité électrique, Bertrand GRIMBERT pour les analyses AFM, David TROADEC pour les images TEM ainsi que Christophe BOYAVAL pour m'avoir formé à l'utilisation du MEB.

Un grand merci à mes soutiens de la rédaction de thèse : Corentin et Sara, mes compagnons des pauses café, avec qui j'ai passé des moments de qualité qui ont efficacement aidé à me changer les idées, Audrey « coiffeuse préférée » qui m'a souvent écouté me plaindre des difficultés que je rencontrais et a toujours compatit, m'a toujours rassuré avec la gentillesse et la douceur qui la caractérise. Un grand merci également aux correcteurs additionnels de mon manuscrit de thèse : mon père, Marc, et mon ami, Jeannot, qui ont eu le courage de s'attaquer à ces 212 pages pleines de jargon technique.

Je remercie l'équipe pédagogique de l'IUT de Lille qui m'a accueilli au sein de sa structure et m'a permis d'effectuer des enseignements de travaux pratiques dans des conditions idéales : Yves QUIQUEMPOIS (chef du département de Mesures Physiques), Alexandre MUSSI (responsable du module « Structure et propriété des matériaux ») et Natália CORREIA (responsable du module « Mécanique »). Un merci particulier à Alexandre qui m'accompagne encore aujourd'hui dans mon après-thèse.

Enfin, je voudrais remercier du fond du cœur mes parents, Marc & Véronick, ainsi que ma sœur, Marjory, de m'avoir toujours soutenu, conforté dans mes choix avec bienveillance, de m'avoir motivé, poussé à me dépasser avec pugnacité et de m'avoir envoyé leurs ondes positives lors de toutes les étapes cruciales de ma vie. Je tiens à leur dire à tous les trois que je suis en grande partie le reflet de ce qu'ils ont su m'inculquer, de ce qu'ils m'ont apporté, et de ce fait, s'ils sont fiers de moi, ils peuvent aussi naturellement l'être d'eux-mêmes. J'ai une pensée tendre pour mes grands-parents, Papou Aimé & Mamie Jeanine qui m'ont beaucoup apporté. Je pense souvent à vous.

Merci « des milliards des milliards » à ma fille Raphaëlle d'avoir été si gentille et sage avec son Papa durant ces trois années de thèse. Merci ma puce pour ta compréhension et ta patience vis-à-vis de ce fameux travail qui se mettait si souvent en travers de notre chemin et retardait systématiquement des moments de partage à deux, comme pour la construction de ton château de la Reine des neiges en briques Lego® ou de ton puzzle de pirates, pour nos parties endiablées de *Time's Up! Kids* ou encore pour nos dessins de bonshommes multicolores avec des bras et des jambes en bâtons.

Je souhaite remercier une dernière personne, mais non la moindre, la femme qui partage ma vie, ma « baby », Eva. Merci d'avoir été à mes côtés durant cette période de ma vie formidablement prenante, de m'avoir toujours soutenu et encouragé dans les moments difficiles, de m'avoir rassuré dans les moments de doute, et d'avoir géré les nombreux à-côtés pour me laisser me concentrer à 100% sur mon sujet. Tu as été et tu restes mon repère, mon référentiel...



---

## Élaboration d'électrodes à base de films d'or nanoporeux et conception de micro-supercondensateurs intégrés

---

### Résumé

Le travail de thèse a pour objectif la conception de micro-supercondensateurs tout-solide à base d'or nanoporeux, intégrés sur substrat de silicium. Dans un premier temps nous avons développé un procédé de formation de films d'or par réduction chimique auto-catalytique. Afin d'augmenter l'adhérence du film d'or sur le substrat de silicium, une couche d'accroche originale a été élaborée par procédé sol-gel. Il s'agit d'un film mince d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) dopé par des nanoparticules d'or. La porosité de ces films d'or a été contrôlée par une méthode de *templating* à partir de microsphères de polystyrène ( $\varnothing \approx 20$  nm). Les films d'or nanoporeux peuvent atteindre 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en l'absence de délamination. La porosité est totalement interconnectée et la taille des pores (20 nm) a été choisie afin d'être compatible avec l'électrolyte utilisé. Le procédé fait uniquement intervenir des méthodes chimiques en solution et est totalement compatible avec les procédés classiques de micro-fabrication. Les films d'or nanoporeux constituant le matériau d'électrode du micro-supercondensateur, ont été structurés par photolithographie sous la forme de peignes interdigités. L'imprégnation d'un électrolyte polymère gélifié (PVA/KOH) a permis de finaliser la fabrication du micro-supercondensateur tout-solide. Les caractérisations électrochimiques montrent que le micro-dispositif atteint une capacité surfacique de 240  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  à 20 mV/s, et peut endurer plus de 8000 cycles en ne perdant que 5% de sa capacité initiale. Ces performances sont comparables à celles des micro-supercondensateurs intégrés tout-solide rapportés dans la littérature.

---

## Development of nanoporous gold-based electrodes and design of integrated micro-supercapacitors

---

### Abstract

The thesis work aims at the design of nanoporous gold-based all-solid state micro-supercapacitors, integrated on a silicon substrate. In a first step, we have developed a process for the formation of gold films by auto-catalytic chemical reduction. In order to enhance the adhesion of the gold film to the silicon substrate, an original seed layer was produced by a sol-gel process. It consists in a thin film of zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) doped with gold nanoparticles. The porosity of these gold films was controlled by a templating method using polystyrene microspheres ( $\varnothing \approx 20$  nm). Nanoporous gold films can reach a thickness of about 1.2  $\mu\text{m}$  without any delamination. The porosity is completely interconnected and the pore size (20 nm) was chosen in order to be compatible with the electrolyte employed. The method only involves wet chemistry processes and is fully compatible with conventional micro-fabrication processes. The nanoporous gold films constituting the electrode material of the micro-supercapacitor have been structured by photolithography in the form of interdigitated combs. The impregnation of a gel polymer electrolyte (PVA/KOH) made it possible to finalize the fabrication of the all-solid state micro-supercapacitor. Electrochemical characterizations show that the micro-device reaches a surface capacitance of 240  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  at 20 mV/s, and can endure more than 8000 cycles, while losing only 5% of its initial capacitance. These performances are comparable to those of the all-solid state integrated micro-supercapacitors reported in the literature.



---

## *Sommaire général*

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre 1</u> : Étude bibliographique : Du supercondensateur au micro- supercondensateur.....</b>	<b>7</b>
<b><u>Chapitre 2</u> : Conception de films minces d'or sur substrat de silicium par méthode chimique en solution pour le développement d'électrodes de micro-supercondensateurs.....</b>	<b>65</b>
<b><u>Chapitre 3</u> : Élaboration d'électrodes à base d'or de porosité contrôlée et intégration du micro-supercondensateur.....</b>	<b>121</b>
<b><u>Chapitre 4</u> : Caractérisations électrochimiques des matériaux d'électrodes et des micro-supercondensateurs.....</b>	<b>169</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>207</b>



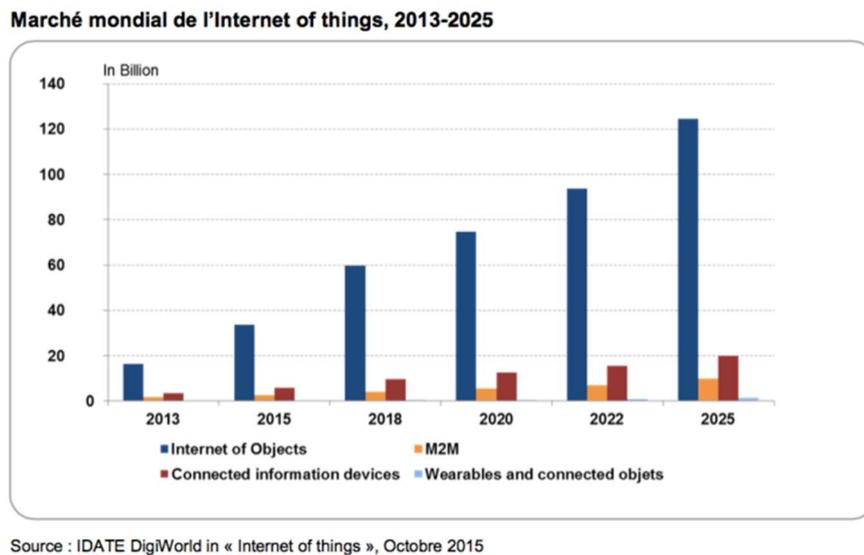
---

*Introduction générale*

---



Le développement de la microélectronique conduisant à la miniaturisation des circuits électroniques a permis l'essor de l'électronique nomade (smartphones, tablettes, appareils photos numériques, etc.) et l'émergence des réseaux de capteurs communicants (intelligence ambiante). Les prévisions de croissance dans le domaine de l'internet des objets (ou *IoT*, *Internet of Things*) sont considérables : l'IDATE (l'Institut De l'Audiovisuel et des Télécommunications en Europe) prévoit que le marché global de l'*IoT* passera de 42 milliards d'objets en 2015 à 155 milliards en 2025, correspondant à un taux de croissance annuel moyen de 14% (Fig. 1).



**Figure 1 :** Évolution du marché global de l'*IoT*

Les applications envisagées sont multiples et concernent divers secteurs : santé, environnement, domotique, avionique, ferroviaire, maintenance, etc.

De façon générique un objet connecté ou un capteur communicant comporte 4 modules :

- un module radio, qui permet la transmission des données ;
- un module capteur, constitué des différents capteurs nécessaires à la perception et/ou au contrôle de l'environnement ;
- un module « intelligence » constitué d'un microprocesseur, d'une mémoire et de convertisseurs ;
- un module micro-source d'énergie permettant d'assurer l'autonomie énergétique globale du capteur communicant.

Dans de très nombreuses applications, comme par exemple la surveillance des ouvrages d'art, des grands édifices (ponts, ouvrages de soutènement, tunnels routiers, etc.), les objets connectés doivent être miniatures et autonomes en énergie.

Le déploiement à large échelle de tels réseaux de capteurs autonomes se heurte à l'absence de sources d'énergies compactes et présentant des énergies et puissances spécifiques importantes. La multiplication du nombre de nœuds dans de tels réseaux ne permet pas à terme de se limiter à une alimentation basée sur des batteries ou des piles. En effet, il est difficilement envisageable de remplacer manuellement un grand nombre de sources d'énergie des nœuds dont la durée de vie devra

être de plusieurs dizaines d'années. Les deux solutions actuellement à l'étude sont soit la réduction de la consommation énergétique (électronique faible consommation, étude de l'impact du canal, optimisation des algorithmes, etc.), soit la réalisation de micro-sources d'énergie incluant un élément de récupération d'énergie, une unité de gestion de l'énergie et une unité de stockage.

L'unité de stockage doit répondre à deux grands types de sollicitations : l'alimentation à long terme et la réponse aux pics de courant (comme par exemple lors de la transmission de données comme illustré figure 2). Le premier type de sollicitation est majoritairement assuré par l'utilisation de piles ou micro-batteries qui répondent partiellement aux besoins en termes de densité d'énergie. Le second type de sollicitation est assuré par les micro-supercondensateurs qui répondent de façon plus pertinente aux appels de puissance et permettent ainsi, couplés à des micro-batteries, d'en augmenter la durée de vie d'un facteur 10 à 100.

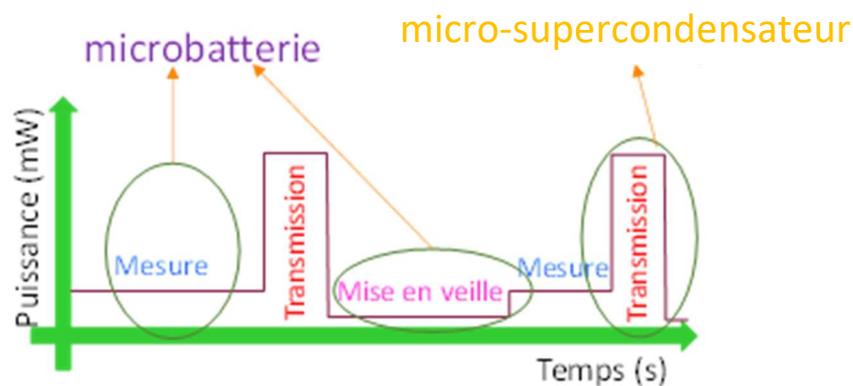


Figure 2 : Cycle type de fonctionnement d'un nœud de capteur

C'est dans ce contexte que s'inscrivent mes travaux de thèse dont l'objectif principal était d'élaborer et d'étudier des matériaux à base d'or poreux pour la réalisation de micro-supercondensateurs. Le procédé de fabrication de ces composants devra être compatible avec l'électronique du nœud de capteur autonome pour permettre leur intégration.

La fabrication de micro-supercondensateurs de plus en plus performants, implique de nombreux domaines de recherche tels que la chimie des matériaux, la micro-fabrication, l'électronique etc. L'optimisation des performances de ces micro-sources d'énergie passe par l'optimisation des matériaux qui les constituent, l'optimisation de leurs *designs* et l'optimisation du procédé d'intégration. Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent pleinement dans cette démarche. De plus, ils font partie d'un axe de recherche pluridisciplinaire développé à l'IRCICA, intitulé « objets connectés ». Dans cet axe de recherche, le laboratoire PhLAM et l'IEMN sont associés pour le développement de micro-sources d'énergie afin d'assurer dans le futur l'autonomie énergétique de ces capteurs.

Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique. Nous présenterons les caractéristiques et les propriétés de stockage d'énergie des supercondensateurs. Dans la suite, nous décrirons les différents types de supercondensateurs ainsi que leurs principes de fonctionnement. Nous détaillerons la structure et les caractéristiques générales auxquelles doivent répondre les différents éléments qui constituent les supercondensateurs. La seconde partie du chapitre portera sur la conception de micro-supercondensateurs intégrés. Un état de l'art sera présenté, dans lequel seront mises en évidence les

différentes technologies employées actuellement pour leur fabrication, mais également sur les matériaux utilisés pour les concevoir. En conclusion de ce chapitre nous présenterons la stratégie que nous avons élaborée pour la fabrication de micro-supercondensateurs à base d'or poreux, intégrés sur silicium, qui soit compatible avec les procédés de micro-fabrication.

Le deuxième chapitre présentera la conception de films d'or de porosité non contrôlée par une méthode chimique en solution. L'objectif ici est de mettre au point une méthode et un protocole de fabrication de films d'or adhérents sur des substrats de silicium, en proposant une alternative aux méthodes existantes (pulvérisation cathodique, dépôt électrochimique, etc.). Dans un premier temps nous décrirons la stratégie que nous avons établie à partir de l'état de l'art et des contraintes liées au procédé qui doit être compatible avec l'intégration. Une attention particulière a été portée à la problématique de l'adhésion des films d'or sur des substrats de silicium, via le développement d'une couche d'accroche originale constituée d'un film de zircone dopé par des nanoparticules d'or. Après avoir présenté les différentes étapes du protocole expérimental, la dernière partie du chapitre sera dédiée à l'étude et aux optimisations apportées à chacune des étapes du procédé de fabrication des films d'or par une méthode chimique en solution (couche d'accroche à base de zircone, dépôts successifs d'or). Ceci dans le but de concevoir des films d'or d'épaisseur contrôlée et adhérents sur silicium.

La réalisation de films d'or de porosité contrôlée sera présentée dans le troisième chapitre. Le but est ici d'améliorer les propriétés de stockage d'énergie, en contrôlant la structure des matériaux d'électrodes. En effet, la porosité des films élaborés dans le chapitre précédent n'est pas contrôlée. Or l'efficacité du stockage d'énergie impose d'optimiser la surface spécifique et la taille des pores du matériau d'électrode. Après un état de l'art spécifique à la création de porosité dans des films minces d'or, nous présenterons un procédé original de formation de films nanoporeux, par une méthode de *templating* avec des microsphères de polystyrène, qui s'intègre au procédé de fabrication des films d'or décrit dans le chapitre précédent. La seconde partie du troisième chapitre est dédiée à la fabrication de micro-supercondensateurs à partir des films d'or développés dans les chapitres précédents. Après avoir justifié le choix d'une structure en peignes interdigités pour l'assemblage des électrodes, une étude sera réalisée afin d'optimiser dans un second temps les paramètres des micro-supercondensateurs : dimensions et écartement des électrodes. Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'étude et à l'optimisation du procédé d'imprégnation de l'électrolyte polymère gélifié. Les premiers exemples de micro-supercondensateurs tout-solide à base d'or poreux intégrés sur substrat de silicium seront présentés.

Le quatrième chapitre sera dédié aux caractérisations électrochimiques des matériaux d'électrodes et des micro-supercondensateurs élaborés. Les différentes techniques de caractérisation permettant de déterminer les performances de nos micro-supercondensateurs y seront présentées. Afin d'étudier les structures de films d'or potentiellement les plus performantes pour la fabrication d'électrodes de micro-supercondensateurs, l'ensemble des films d'or réalisés dans les chapitres précédents seront caractérisés par des techniques de voltampérométrie cyclique en solution. Leurs capacités spécifiques respectives seront comparées. Les performances des micro-supercondensateurs seront ensuite détaillées. Les résultats des caractérisations par voltampérométrie cyclique, cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique seront présentés. L'influence de la structure du film et de la géométrie des électrodes sur les valeurs de capacité spécifique des différents micro-supercondensateurs sera discutée.

Enfin dans la conclusion générale, nous rappellerons les objectifs de ce travail, les résultats obtenus et les perspectives envisagées pour le poursuivre.



---

*CHAPITRE 1 :*

*Étude bibliographique :*

*Du supercondensateur au micro-supercondensateur*

---



*D*ans le cadre de l'axe de recherche sur l'internet des objets et de la réalisation de systèmes électroniques embarqués, assurer l'autonomie énergétique de ces systèmes miniatures devient une nécessité. Dans cette optique, le micro-supercondensateur est un système de stockage d'énergie comportant de nombreux attraits. Utilisé seul ou en complément d'une batterie, il permettrait d'améliorer l'efficacité et la durabilité des unités de stockage d'énergie.

*L'objectif de ce projet réside dans l'élaboration d'un micro-supercondensateur intégré sur substrat de silicium, via le développement d'électrodes originales constituées de films d'or de porosité contrôlée.*

*La première partie de ce chapitre sera consacrée au mode de stockage d'énergie dans les supercondensateurs. Un historique de cette récente technologie sera présenté. Le concept de la double couche électrique, élément fondamental du supercondensateur, sera ensuite décrit. La seconde partie traitera du fonctionnement d'un supercondensateur, et décrira les principales caractéristiques des constituants d'un supercondensateur. La troisième partie sera focalisée sur la présentation des micro-supercondensateurs. Les différentes configurations envisageables pour la conception de ces systèmes de stockage d'énergie miniatures seront décrites. Un état de l'art sera présenté, incluant la description des matériaux utilisés pour la conception de chacun des éléments essentiels à leur fonctionnement.*

*En conclusion, la stratégie retenue pour l'élaboration et la caractérisation de micro-supercondensateurs originaux sera abordée.*



## Table des matières

I.	Le stockage d'énergie dans un supercondensateur .....	13
I.1.	Les principaux dispositifs de stockage d'énergie .....	13
I.2.	Historique : découverte et développement des supercondensateurs .....	19
I.3.	La double couche électrique .....	23
I.3.1	Modèles théoriques .....	23
I.3.2	Optimisation de la double couche électrique .....	25
II.	Fonctionnement et constitution d'un supercondensateur .....	26
II.1.	Fonctionnement d'un supercondensateur .....	26
II.2.	Constitution d'un supercondensateur .....	28
II.2.1	L'électrode .....	28
II.2.2	L'électrolyte .....	36
II.2.3	Le séparateur .....	39
III.	Les micro-supercondensateurs .....	40
III.1.	Définition .....	40
III.2.	Conséquences de la miniaturisation sur les performances .....	41
III.3.	Intégration du micro-supercondensateur .....	42
III.4.	État de l'art des micro-supercondensateurs intégrés .....	45
III.4.1	Les micro-supercondensateurs intégrés à base de carbone .....	45
III.4.2	Les micro-supercondensateurs intégrés à base d'oxydes métalliques .....	47
III.4.3	Les micro-supercondensateurs intégrés à base de polymères conducteurs .....	49
III.4.4	Les électrolytes pour micro-supercondensateurs intégrés .....	51
III.4.5	Les collecteurs de courant pour micro-supercondensateurs intégrés .....	51



## I. Le stockage d'énergie dans un supercondensateur

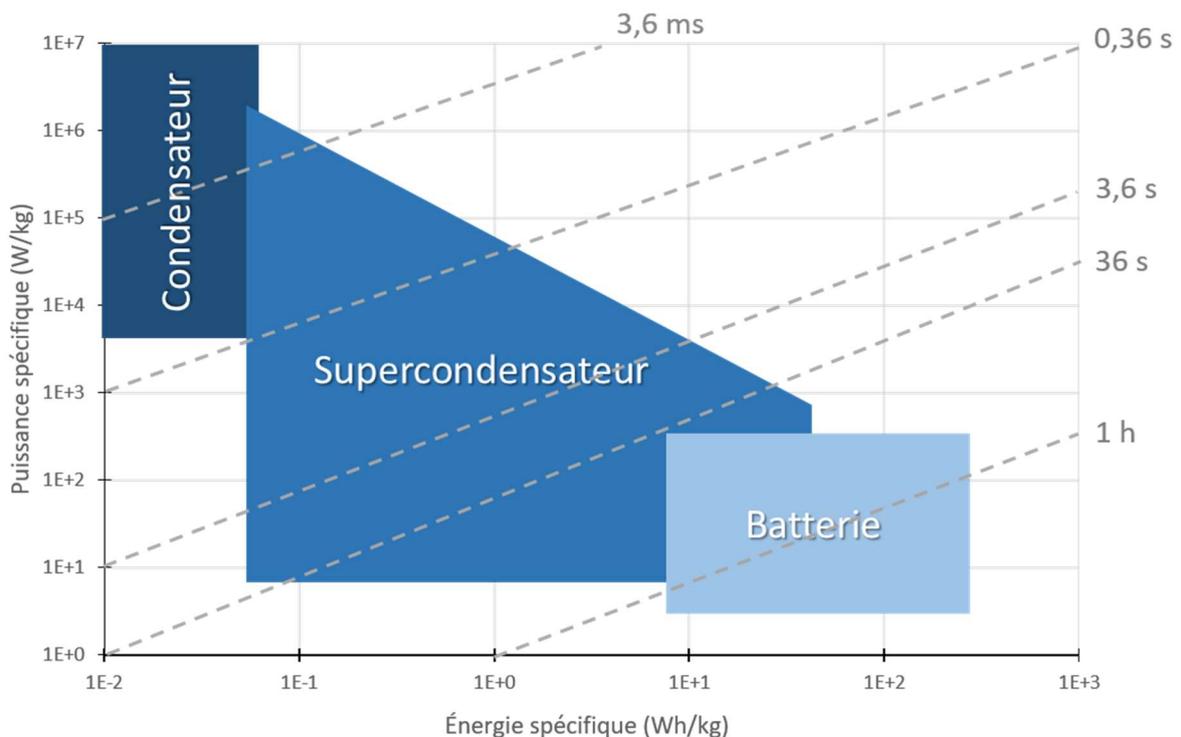
Il existe différentes technologies permettant le stockage de l'énergie. Elles peuvent être regroupées en quatre catégories : le stockage d'énergie de type i) mécanique, ii) électrochimique et électrostatique, iii) thermique et thermochimique et d) chimique [1, 2]. Le choix de la technologie à employer dépend du type d'application visé et de ses besoins en termes d'énergie et de puissance.

Dans le cadre de ces travaux de thèse dédiés au développement de micro-supercondensateurs, nous décrivons uniquement le stockage de type électrochimique et électrostatique.

### I.1. Les principaux dispositifs de stockage d'énergie

Les principaux dispositifs permettant un stockage de type électrochimique et électrostatique sont les condensateurs, les batteries et les supercondensateurs. Les performances en termes de densité d'énergie et de densité de puissance servent à comparer ces dispositifs. Elles sont conventionnellement représentées sur un diagramme logarithmique appelé « diagramme de Ragone » (Fig. I.1).

Sur le diagramme, l'énergie spécifique (ou densité d'énergie) représente la quantité d'énergie pouvant être stockée par unité de masse (ou de volume) et est exprimée en watts heures par kilogramme Wh/kg (ou Wh/m<sup>3</sup>). La puissance spécifique (ou densité de puissance) est définie comme un débit d'énergie, ou encore une quantité d'énergie fournie par unité de temps et par unité de masse (ou de volume). Elle s'exprime en watts par kilogrammes, W/kg (ou W/m<sup>3</sup>).



**Figure I.1:** Diagramme de Ragone simplifié représentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique pour les principaux dispositifs de stockage d'énergie de type électrochimique et électrostatique (inspiré de [3, 4])

L'énergie spécifique et la puissance spécifique théoriques (ou maximales) peuvent être obtenues en se basant respectivement sur les équations I.1 et I.2 [5, 6]:

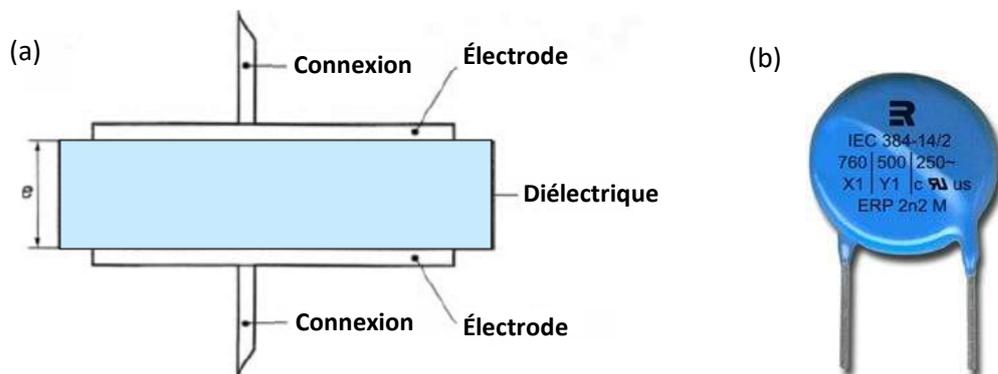
$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (I.1)$$

$$P = \frac{1}{4R_i} V^2 \quad (I.2)$$

Dans ces expressions,  $C$  représente la capacité totale du composant exprimée en farads (F),  $V$  sa tension de fonctionnement (ou tension nominale) en volts (V) et  $R_i$  sa résistance interne (ou résistance série équivalente (*Equivalent Series Resistance, ESR*)) en ohms ( $\Omega$ ).

Le rapport de la densité d'énergie sur la densité de puissance permet la détermination des constantes de temps de ces dispositifs. Elles sont représentées par les lignes en pointillés sur la figure I.1 [4]. La lecture de ce diagramme permet d'identifier clairement les différences de propriétés de stockage d'énergie entre les condensateurs, les batteries et les supercondensateurs.

Les condensateurs présentent une très forte puissance spécifique et une faible énergie spécifique. Ils fonctionnent sur un mode de stockage électrostatique (de type capacitif). D'un point de vue général, un condensateur est un composant électronique formé de deux armatures conductrices d'électricité, les électrodes, séparées par un matériau isolant, le diélectrique (Fig. I.2).



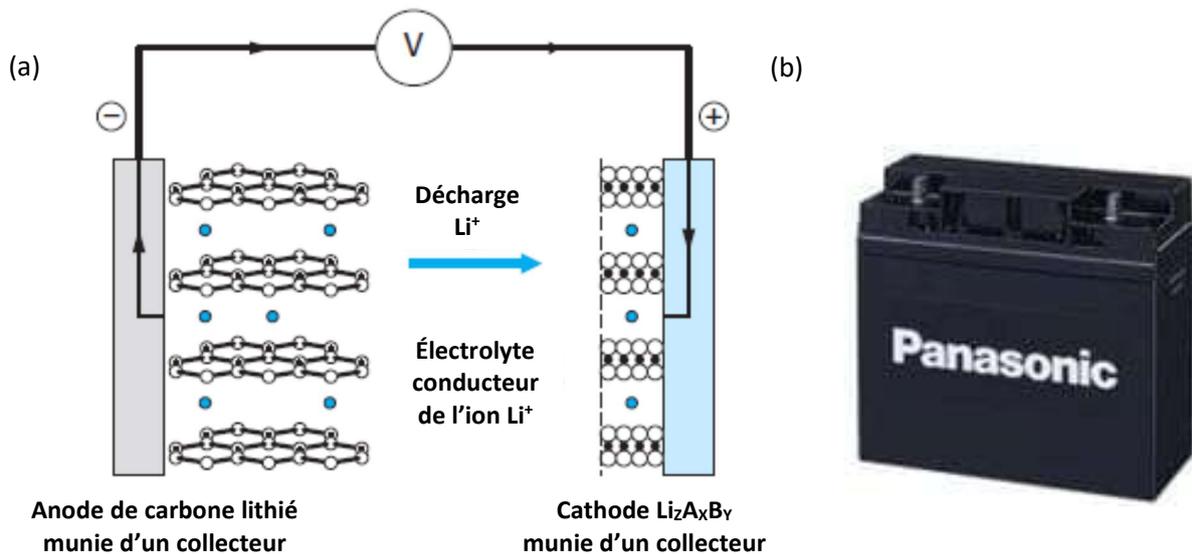
**Figure I.2:** (a) Représentation schématique d'un condensateur à isolant [7]. (b) Photographie d'un condensateur céramique Kemet ERP610W222 (760 V ; 2,2 nF) [8]

Ce composant a la capacité d'accumuler (ou de « condenser ») des charges électriques de signe opposé à la surface de chacune de ses électrodes, créant ainsi un champ électrique permettant au condensateur de stocker de l'énergie de façon électrostatique. Le mode de stockage électrostatique n'implique aucune réaction chimique, ce qui permet aux condensateurs de se charger et de se décharger complètement en un laps de temps très court (de l'ordre de quelques microsecondes ( $\mu$ s) à quelques millisecondes (ms)), et de pouvoir subir théoriquement une infinité de cycles de charge/décharge. En revanche ils ne peuvent emmagasiner que de faibles quantités d'énergie [9].

A l'inverse, les batteries possèdent une forte énergie spécifique mais une faible puissance spécifique. Elles sont composées de deux électrodes polarisées, une anode (électrode négative) et une cathode

(électrode positive), séparées par une solution conductrice d'ions, l'électrolyte (Fig. I.3). Dans le cas des batteries, l'énergie est stockée par le biais de processus dits « faradiques ». Il s'agit d'un stockage de type électrochimique. Le principe de fonctionnement d'une batterie est basé sur la conversion réversible de l'énergie électrique en énergie chimique. Aux deux interfaces électrode/électrolyte se produisent des réactions chimiques d'oxydation (à l'anode) ou de réduction (à la cathode) conduisant à l'insertion/désinsertion d'ions dans la totalité du volume du matériau d'électrode (e.g.  $\text{Li}^+$  dans le cas de batteries lithium-ion, comme illustré figure I.3). De ce fait, les batteries ont la capacité de stocker une très grande quantité d'énergie sur des temps très longs. En contrepartie, leur puissance est limitée par la cinétique des réactions d'oxydo-réduction. Ces réactions occasionnent des transformations chimiques (changement d'état d'oxydation) et structurales (modification du volume) au sein des matériaux d'électrodes, provoquant leur dégradation progressive au cours des cycles de charge/décharge. Cette dégradation limite considérablement la durée de vie d'une batterie.

*N.B.* : Le terme « batterie » désigne en toute rigueur, un ensemble d'accumulateurs connectés entre eux (cf. Fig. I.7(b)). Dans la suite du manuscrit nous emploierons le terme « batterie » au sens des anglo-saxons (*battery*) pour désigner un accumulateur [10].

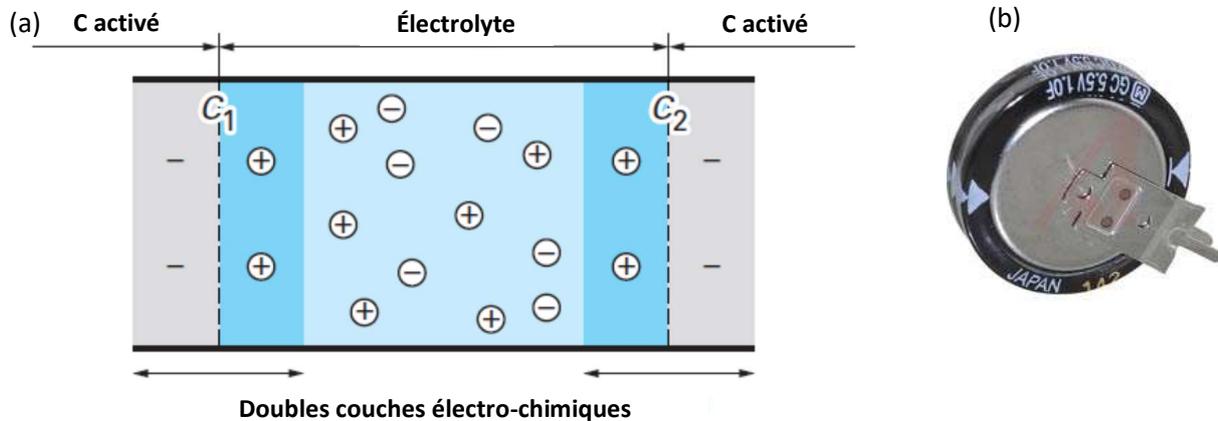


**Figure I.3:** (a) Représentation schématique d'une batterie lithium-ion [10]. (b) Photographie d'une batterie Panasonic LC-RD1217P (12 V ; 17 Ah) [8]

Enfin, les supercondensateurs présentent des caractéristiques intermédiaires entre celles des condensateurs et celles des batteries comme illustré sur le diagramme de Ragone. Il s'agit principalement de l'énergie et de la puissance spécifique, du temps et de l'efficacité de charge/décharge ainsi que de la durée de vie (cf. Tab. I.1).

Un supercondensateur est composé de deux électrodes séparées d'un électrolyte (Fig. I.4). L'originalité de ce dispositif réside dans la formation d'une double couche électrique à chaque interface électrode/électrolyte. C'est au sein de cette double couche que le stockage de l'énergie électrique se situe [11].

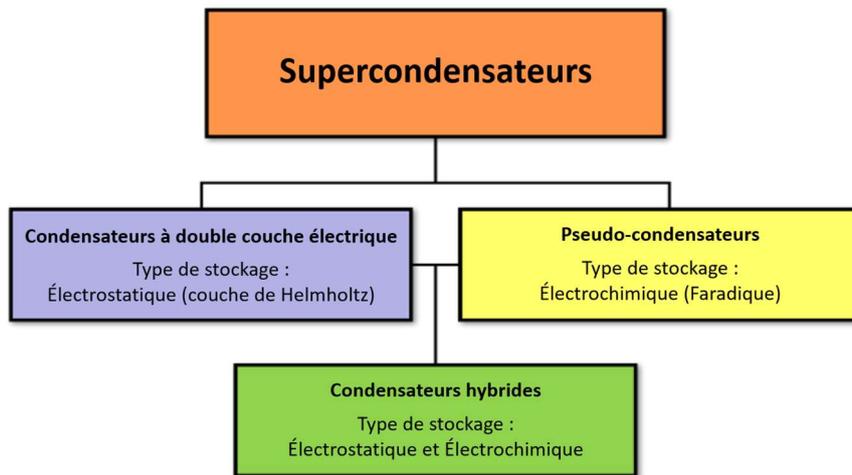
Le principe de fonctionnement de la double couche électrique sera décrit en détail dans la suite de ce chapitre (cf. Partie I.3).



**Figure I.4:** (a) Représentation schématique d'un condensateur à double couche électrique [12]  
(b) Photographie d'un condensateur à double couche électrique Panasonic EEC-S5R5V105 (5,5 V ; 1 F) [8]

Par le biais de cette double couche électrique, le supercondensateur peut stocker une plus grande quantité d'énergie que celle stockée dans un condensateur. Cette grandeur caractéristique est comprise entre 1 et 15 Wh/kg.

Selon la nature du matériau d'électrode, le type de stockage peut être à dominance électrostatique, par analogie avec les condensateurs — on parle alors de condensateurs à double couche électrique (*Electric Double-Layer Capacitor, EDLC*) — ou à dominance électrochimique, comme dans une batterie — on parlera dans ce cas de pseudo-condensateurs. Tandis que l'intégralité des matériaux d'électrodes de supercondensateurs permet de stocker de l'énergie en utilisant les propriétés capacitives de leur double couche électrique (stockage de type électrostatique), seulement certains matériaux utilisent un mécanisme de stockage d'énergie de type pseudo-capacitif (stockage de type électrochimique) [13, 14]. Il est également possible d'élaborer des condensateurs hybrides combinant les deux types de stockage. Ce sont des condensateurs polarisés, de configuration asymétrique, généralement constitués d'un matériau capacitif à l'anode et d'un matériau de type pseudo-capacitif à la cathode [15, 16]. Les différents types de supercondensateurs ainsi que leur type de stockage d'énergie sont représentés sur la figure I.5.



**Figure I.5:** Les différents types de supercondensateurs [17]

Dans le cas d'un stockage de type électrostatique, les charges sont simplement adsorbées à la surface des électrodes. Ceci permet au supercondensateur de capturer et de libérer de grandes quantités d'énergie en un court laps de temps (de quelques millisecondes (ms) à quelques minutes (min)), et ainsi d'afficher une puissance spécifique — comprise entre 0,5 et 10 kW/kg — supérieure à celle d'une batterie. Par conséquent, un supercondensateur démontre une excellente aptitude à supporter un grand nombre de cycles de charge/décharge (> 500 000 cycles), caractéristique d'une longue durée de vie.

L'efficacité d'un supercondensateur est de l'ordre de 90%, alors qu'elle n'est seulement de 80% en moyenne dans le cas des batteries [18]. L'efficacité (ou rendement) de charge/décharge représente la partie d'énergie stockée effectivement utilisable en décharge et s'exprime en pourcent (%) de l'énergie totale. La raison pour laquelle l'efficacité n'atteint pas les 100% d'un condensateur conventionnel réside en la contribution d'une résistance interne présente au sein des divers constituants du supercondensateur [12]. La résistance interne  $R_i$  correspond à la perte de charge consécutive au procédé de charge/décharge du dispositif de stockage d'énergie.

Le facteur de mérite d'un supercondensateur est sa capacité  $C$  exprimée en farads (F). La capacité traduit l'aptitude du dispositif à stocker de l'énergie électrique. Elle est définie par l'équation I.3 [19] :

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.3)$$

Dans cette expression  $Q$  représente la charge stockée en coulombs (C) et  $V$  la tension de fonctionnement du supercondensateur en volts (V). On parle de capacité spécifique lorsque la valeur de la capacité est exprimée par unité de masse, de surface ou de volume d'électrode. Elle est alors indiquée respectivement en F/g, F/cm<sup>2</sup> ou F/cm<sup>3</sup>. Ces grandeurs permettent notamment de comparer les performances des matériaux constituant les électrodes du dispositif.

Les principales caractéristiques des différents systèmes de stockage d'énergie présentés précédemment sont résumées dans le tableau suivant (Tab. I.1).

<i>Système de Stockage d'Énergie</i>	<i>Condensateur</i>	<i>Supercondensateur</i>	<i>Batterie</i>
<b>Type de Stockage</b>	Électrostatique	Électrostatique et/ou électrochimique	Électrochimique
<b>Principe</b>	Adsorption des charges à la surface des électrodes	Adsorption des ions à la surface des électrodes et/ou réactions faradiques	Réactions d'oxydo-réduction (faradiques)
<b>Puissance spécifique (kW/kg)</b>	$\gg 10$	0,5 – 10	$< 1$
<b>Énergie spécifique (Wh/kg)</b>	$< 0,1$	1 – 15	20 – 200
<b>Cyclabilité (nombre de cycles)</b>	Infini	$> 500\ 000$	$\approx 1\ 000$
<b>Temps de charge/décharge</b>	$\mu\text{s} - \text{ms}$	ms – min	1–5h (charge) 0,3–3h (décharge)
<b>Efficacité de charge/décharge (%)</b>	$\approx 100$	85 – 98	70 – 85

**Tableau I.1:** Tableau comparatif des grandeurs caractéristiques et principes généraux des condensateurs, batteries et supercondensateurs [18, 20]

En conclusion de cette partie, l'analyse du diagramme de Ragone (Fig. I.1) ainsi que l'analyse des caractéristiques de stockage d'énergie des systèmes de stockage électrostatique et électrochimique (Tab. I.1), nous permettent de mettre en évidence la complémentarité qu'il existe entre la batterie et le supercondensateur. L'association de ces deux dispositifs constitue une unité de stockage d'énergie robuste et efficace. Grâce à l'optimisation, par l'unité de gestion énergétique, de l'énergie entre ses deux composants, l'unité de stockage d'énergie pourra ainsi bénéficier des avantages des deux technologies. La batterie permet de stocker une grande quantité d'énergie sur une longue période de temps. Quant au supercondensateur, il permet de i) récupérer une grande quantité d'énergie sur des temps brefs (de l'ordre de la milliseconde), notamment dans le cas de la récupération d'énergie à partir de sources intermittentes (e.g. énergie solaire, énergie au freinage, ...), ii) fournir la puissance requise par de nombreuses applications de puissance (e.g. démarrage d'une voiture électrique, mise en rotation d'un mandrin de perceuse sans fil, ...), et iii) d'accroître la durée de vie globale du dispositif grâce à son excellente cyclabilité ( $> 500\ 000$  cycles). Toutes ces caractéristiques montrent clairement l'intérêt de développer des supercondensateurs dans le cadre de l'amélioration de l'autonomie énergétique de systèmes embarqués.

## I.2. Historique : découverte et développement des supercondensateurs

Le principe de stockage électrostatique des charges électriques a été mis en évidence au cours du 18<sup>ème</sup> siècle grâce à l'invention de la bouteille de Leyde, considérée comme l'ancêtre du condensateur [21]. Ce dispositif expérimental, créé en 1746 par le physicien néerlandais Pieter Van Musschenbroek, était initialement décrit comme un flacon de verre recouvert d'une feuille d'étain (armature extérieure, Fig. I.6(a), élément B) et rempli de feuilles d'or ou d'étain (armature intérieure Fig. I.6(a), élément A) [22]. Une accumulation de charges électrostatiques était produite grâce au frottement sur la paume de la main d'une sphère de verre (Fig. I.6(b), élément C). L'armature intérieure de la bouteille, en contact avec ce dispositif se charge d'électricité positive alors que l'armature extérieure, en contact avec la terre se charge d'électricité négative. La décharge du dispositif se produit dès lors qu'une communication électrique est établie entre les deux armatures, provoquant ainsi le court-circuit du dispositif qui s'accompagne de l'apparition d'une étincelle [22].

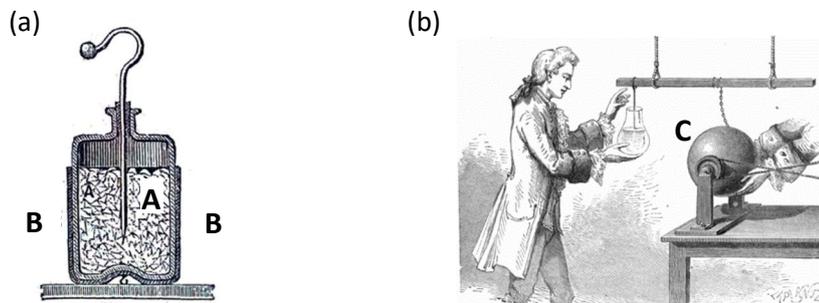


Figure I.6: Représentation (a) d'une bouteille de Leyde, (b) de la charge du dispositif [23]

Le principe du stockage électrochimique a quant à lui été démontré par le physicien italien Alessandro Volta peu de temps après. Le dispositif qu'il présente en 1800 est composé d'une alternance de disques de cuivre et de zinc empilés, séparés deux à deux par des disques de feutre imbibés de solution saline (Fig. I.7(a)). Il observa alors l'apparition d'un champ électrique, engendré par les réactions chimiques d'oxydo-réduction se produisant entre les disques métalliques (les électrodes) et la solution saline (l'électrolyte).

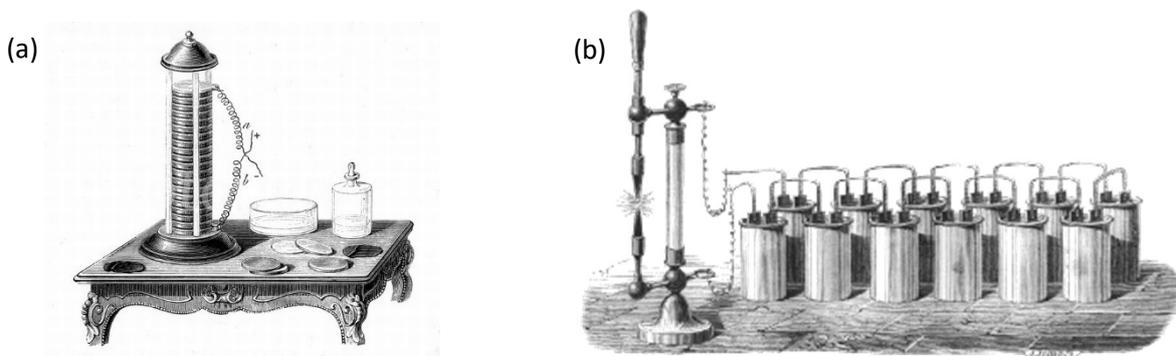
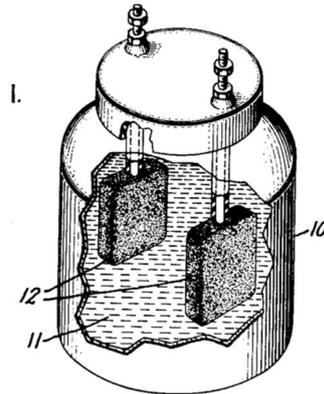


Figure I.7: Représentation (a) d'une pile voltaïque, (b) d'une batterie de piles voltaïques

Si la découverte des condensateurs et des batteries remonte à plusieurs siècles, la découverte des supercondensateurs est quant à elle beaucoup plus récente.

Le premier supercondensateur a été mis au point en 1957. Le prototype, breveté par l'ingénieur Howard I. Becker [24] était initialement décrit comme un « condensateur électrolytique basse tension ». En réalité, il s'agissait du tout premier modèle de supercondensateur. Il était composé d'électrodes de carbone poreux (Fig. I.8, élément 12) déposés sur des armatures métalliques (collecteurs de courant), immergés dans un électrolyte liquide (Fig. I.8, élément 11) (solution aqueuse d'acide sulfurique ou de chlorure d'ammonium) contenu dans un flacon isolant (Fig. I.8, élément 10).

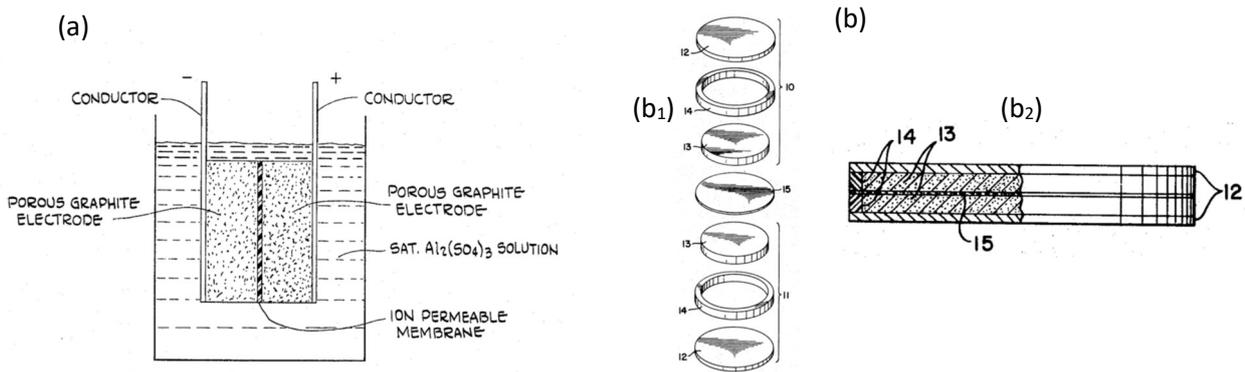


**Figure I.8:** Schéma du premier supercondensateur breveté par H.I. Becker

Son principe de fonctionnement est basé sur la formation d'une double couche électrique aux interfaces électrode/électrolyte. Ceci met en évidence un mécanisme de stockage d'énergie de type capacitif.

Quelques années plus tard, le chimiste américain de la société *Standard oil company of Ohio (SOHIO)* Robert A. Rightmire, apporte des améliorations au dispositif de Becker afin de concevoir un supercondensateur ayant la structure qu'on lui connaît actuellement [25]. En effet, le brevet qu'il dépose en 1966 fait apparaître un élément supplémentaire dans la composition du supercondensateur : une « membrane perméable aux ions » appelée séparateur (Fig. I.9(a)). De plus, les performances du prototype de R. A. Rightmire sont accrues du fait de la présence d'une « micro-couche de matériau réactif [...] capable de subir des réactions d'oxydation ou de réduction [...], comme par exemple le sulfate de plomb ou l'hydroquinone ». Le mécanisme de stockage d'énergie est dans ce cas de type pseudo-capacitif.

En 1970, Donald L. Boos de la *SOHIO* dépose un brevet [26] sur la conception d'un supercondensateur miniaturisé (Fig. I.9 (b)), composé d'un empilement de disques, reprenant la structure décrite quatre ans plus tôt par son confrère R. A. Rightmire. Alors que le dispositif breveté par H. I. Beker présentait une capacité volumique moyenne de  $0,6 \text{ F/cm}^3$  une fois chargé à  $1,5 \text{ V}$ , le dispositif proposé par D.L. Boos affiche une capacité volumique 20 fois supérieure ( $12 \text{ F/cm}^3$ ) à tension équivalente.

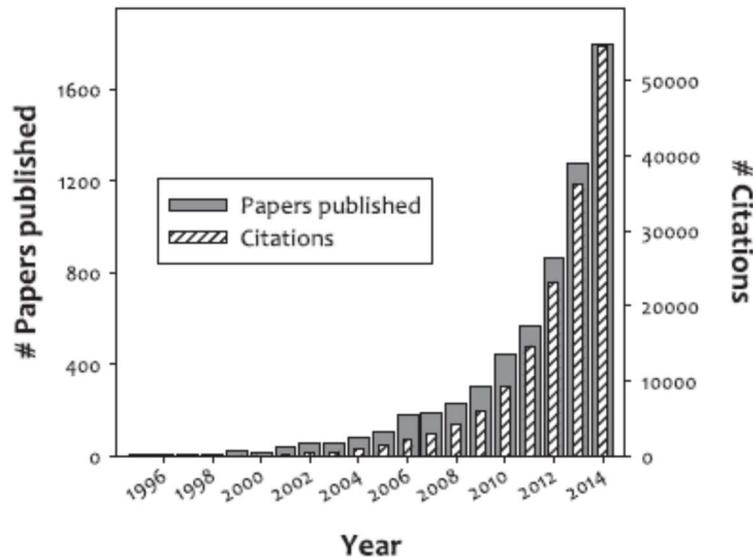


**Figure I.9:** Schémas des supercondensateurs proposés par (a) R.A. Rightmire et (b) D.L. Boos ((b<sub>1</sub>) schéma éclaté, (b<sub>2</sub>) schéma compacté du dispositif)

La mise sur le marché des supercondensateurs sous le nom commercial de *supercapacitor* a débuté en 1978 grâce à la commercialisation de la gamme *FA series* par la société japonaise *NEC TOKIN* (anciennement *NEC (Nippon Electric Company)*). Les supercondensateurs de cette gamme fonctionnent sous tension électrique comprise entre 3,5 et 12 V, et présentent des capacités nominales comprises entre 0,01 et 6,5 F [27]. La même année, la société japonaise *Panasonic* (anciennement *Matsushita Electric Industrial corporation*) démarre la production de sa gamme *gold capacitor* [28], suivie par la production de la gamme *Dynacap* par *ELNA corporation* au cours des années 1980. Ces dispositifs affichent respectivement des capacités comprises entre 0,1 et 2000 F, sur la gamme 2,3 – 5,5 V ; et comprises entre 0,033 et 100 F, sur la gamme 2,5 – 6,8 V [27]. Dans le même temps, la société *Pinnacle Research Institute (PRI)* utilise des électrodes à base d'oxydes métalliques pour fabriquer son *PRI Ultracapacitor*, annonçant une capacité volumique de 700 F/cm<sup>3</sup> [29].

Dès 1989, les supercondensateurs font l'objet d'un programme de développement (*The Ultracapacitor program*) initié aux États-Unis par le *Department of Energy (DoE)*. Le contrat a été alloué à la société américaine *Maxwell technologies* [30]. L'objectif entre 1992 et 2003 était le développement de la technologie « supercondensateur » afin d'assister les batteries dans les véhicules électriques hybrides durant les phases d'accélération (apport de puissance) et de freinage (récupération d'énergie). A l'issue de ce programme, la société *Maxwell* mettra sur le marché sa gamme de supercondensateurs *Boostcap*, remplissant parfaitement le cahier des charges établi par le *DoE* en termes de performances et de coût [31].

Globalement, depuis ces vingt dernières années, le développement de supercondensateurs au sein des laboratoires de recherche connaît une croissance exponentielle. En témoigne l'étude statistique du nombre de publications concernant l'élaboration de supercondensateurs entre 1994 et 2014 (Fig. I.10).



**Figure I.10:** Évolution du nombre de publication scientifique traitant de l'élaboration de supercondensateurs entre les années 1994 et 2014 [32]

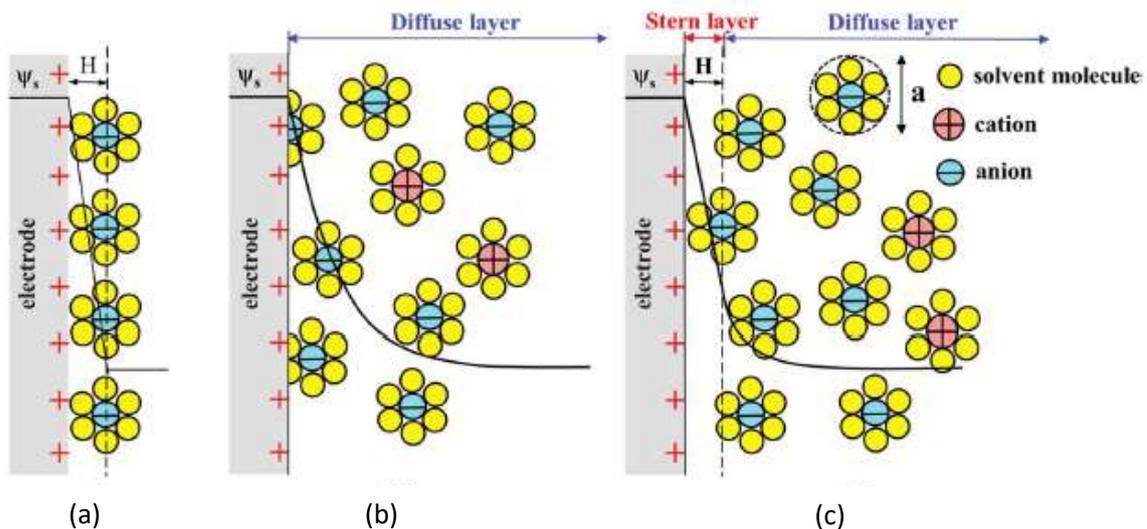
Le graphique présenté figure I.10 montre l'intérêt croissant de la communauté scientifique pour le développement de supercondensateurs aux performances accrues. L'optimisation des performances de ces systèmes de stockage d'énergie nécessite la compréhension de leur constitution ainsi que de leur principe de fonctionnement.

### I.3. La double couche électrique

#### I.3.1 Modèles théoriques

Pour pouvoir appréhender le principe de fonctionnement d'un supercondensateur, il est indispensable de comprendre les phénomènes physiques se produisant à l'interface entre l'électrolyte et chaque électrode, liés à la formation de la double couche électrique.

Une double couche électrique se forme lorsqu'un conducteur électronique, l'électrode, entre en contact avec un conducteur ionique, l'électrolyte [33]. La première modélisation du mécanisme de formation de cette double couche a été établie par le physicien allemand Hermann L. Helmholtz en 1853 [34]. Ce modèle préliminaire a par la suite bénéficié d'améliorations successivement apportées par le physicien français Louis G. Gouy (en 1910) [35], le chimiste anglais David L. Chapman (en 1913) [36], ainsi que le physicien allemand Otto Stern (en 1924) [37]. Ces différents modèles ainsi que la variation associée du potentiel électrique  $\Psi$  dans l'électrolyte, sont représentés sur la figure I.11.  $\Psi_s$  correspond au potentiel électrique à la surface d'une électrode chargée positivement, et  $H$  à l'épaisseur de la couche de Helmholtz.



**Figure I.11:** Modèles de doubles couches électriques aux abords d'une électrode positivement chargée, selon (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman et (c) Stern [38]

Sous l'effet d'un champ électrique, les ions de charge opposée se répartissent dans l'électrolyte en vis-à-vis des charges électriques en surface de l'électrode, afin d'assurer l'électro-neutralité du système. Le stockage d'énergie dans la double couche se fait donc par séparation de charges à l'interface électrode/électrolyte [19].

Cette description de la formation de la double couche électrique est celle de H. L. Helmholtz (Fig. I.11(a)). Il précise alors que cette monocouche d'ions se forme à une distance  $H$  de l'électrode, approximativement égale au rayon de l'espèce ionique. Cette distance correspond ainsi à l'épaisseur de la double couche électrique nommée « couche de Helmholtz » [14, 39, 40].

La double couche électrique se comporte ainsi comme un condensateur de capacité  $C$  (en F) définie par l'équation I.4 [3, 41] :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{H} \quad (1.4)$$

$\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_r$  correspondent aux permittivités diélectriques du vide et de l'électrolyte,  $S$  à la surface active de l'électrode et  $H$  à l'épaisseur de la couche de Helmholtz [42].

Cette relation montre que la valeur de la capacité augmente linéairement avec l'augmentation de surface du matériau (*i.e.* l'électrode dans le cas de supercondensateur) et la diminution de l'épaisseur de la couche de Helmholtz (*i.e.* la distance entre les charges de signe opposé) [19, 27, 41].

En ce qui concerne les condensateurs à double couche électrique idéaux, la charge est transférée dans la double couche électrique et donc aucune réaction faradique n'est mise en jeu. Ce type de stockage est dit « capacitif ». Il est d'origine purement électrostatique. Dans ce cas, la capacité est indépendante de la tension de fonctionnement du dispositif et s'exprime comme suit (Éq. I.5) [16, 42] :

$$C = \frac{dQ}{dV} = cste \quad (1.5)$$

$Q$  indique la charge stockée en coulombs (C) et  $V$  la tension du dispositif en volts (V).

L. G. Gouy et D. L. Chapman proposent une amélioration du modèle initial dans laquelle ils décrivent la formation d'une multicouche de contre-ions dite « couche diffuse » en lieu et place de la monocouche de Helmholtz (Fig. I.11(b)). Afin de modéliser la répartition des ions de l'électrolyte aux abords de l'électrode chargée, Gouy et Chapman ont pris en compte divers phénomènes. Ils ont considéré que la mobilité des ions dans l'électrolyte était régie par la combinaison de i) l'effet de diffusion ionique gouvernée par les gradients de concentration et de ii) l'effet d'électromigration induite par le gradient de potentiel électrique. Cependant, en considérant les ions comme des charges ponctuelles, leur modèle a tendance à surestimer le nombre d'ions en surface de l'électrode et donc à surestimer la capacité de la double couche [38, 39, 43].

O. Stern décrit quant à lui les ions comme étant des charges de taille finie notée  $a$  (Fig. I.11 (c)). Le modèle de double couche électrique qu'il a établi combine les deux modèles précédents (celui de Helmholtz et celui de Gouy-Chapman). Il décrit la formation simultanée de deux couches : une couche compacte d'ions fortement adsorbés à une distance  $H$  de l'électrode — la couche de Stern — et une couche diffuse dans laquelle la mobilité des ions est guidée par l'influence combinée de la diffusion et des forces électrostatiques. Par conséquent, la capacité spécifique de la double couche  $C_{DC}^S$  définie selon le modèle de Stern s'exprime comme étant la somme des capacités spécifiques de la couche de Stern  $C_{St}^S$  et de la couche diffuse  $C_D^S$  associées en série (Éq. I.6) [19, 38, 39]:

$$\frac{1}{C_{DC}^S} = \frac{1}{C_{St}^S} + \frac{1}{C_D^S} \quad (1.6)$$

Les modèles de doubles couches électriques permettent dans un premier temps d'explicitier les phénomènes physico-chimiques qui se produisent à l'interface entre une électrode de supercondensateur et l'électrolyte.

### 1.3.2 Optimisation de la double couche électrique

Une grande surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte permet d'adsorber un maximum de charges à la surface de l'électrode et ainsi de stocker une quantité d'énergie maximale dans la double couche électrique.

Les méthodes d'accroissement de cette surface sont nombreuses. Il peut s'agir d'une structuration du matériau sous la forme d'agrégats de macroparticules, de nanotubes ou nanofibres, ou encore une micro-structuration d'un matériau tridimensionnel par la création d'un réseau de pores dans le volume. Cette dernière méthode constitue l'alternative la plus efficace quant à l'optimisation de l'interface électrode/électrolyte. Ainsi, à volume apparent égal, un matériau poreux présentera une surface en contact avec l'électrolyte considérablement plus grande que celle du matériau massif équivalent [16]. Cette surface correspond à la surface spécifique.

Afin d'optimiser la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie, il est nécessaire de faire correspondre la porosité du matériau d'électrode aux ions contenus dans l'électrolyte utilisé. Pour ce faire, il est indispensable de pouvoir contrôler la taille des pores, de s'assurer de l'accessibilité de tous les pores présents dans le volume de l'électrode et d'affiner leur distribution de taille [41, 44].

En effet, si la taille de pore est trop faible, le pore devient inaccessible aux ions de l'électrolyte et ne permet pas la formation d'une double couche électrique [44]. Ainsi, tandis que les pores non-accessibles participent au calcul de la surface spécifique, ils ne contribuent pas à la capacité de la double couche [27].

A l'inverse, un matériau contenant des pores trop grands par rapport à la taille des ions de l'électrolyte (e.g. des macropores), présente des espaces libres qui ne contribuent pas au stockage de charges de type capacitif. D'autre part, les macropores contribuent considérablement à l'augmentation du volume poreux d'un matériau, provoquant une augmentation de la résistance interne du matériau d'électrode et ainsi une diminution de la puissance spécifique du dispositif (cf. Éq. 1.2) [20].

Différentes théories concernant le mécanisme de formation de la double couche à l'intérieur de pores de faible taille (sub-nanométriques) ont été établies et se contredisent [4]. Les tentatives de modélisation sont nombreuses et constituent un axe de recherche encore à l'étude actuellement. Théoriquement, les pores de taille inférieure à 0,5 nm sont inaccessibles aux ions hydratés contenus dans les électrolytes aqueux [45, 46], et les pores de taille inférieure à 1 nm sont inaccessibles aux ions solvatés présents dans les électrolytes organiques [47]. Cette théorie a été réfutée par J. Chmiola *et al.* [48], qui a démontré la contribution au stockage de charges des pores de taille sub-nanométrique d'une électrode à base de matériau carboné en présence d'électrolyte organique. Il explique ce phénomène par le procédé de désolvatation de l'ion — c'est-à-dire d'élimination de la sphère de solvation entourant l'ion. Ce procédé permet ainsi la pénétration de l'ion désolvaté dans les pores, réduisant la distance inter-charges dans la double couche et contribuant fortement à l'accroissement de la capacité du dispositif.

Il est à noter que les modèles de doubles couches électriques décrits précédemment ne modélisent pas parfaitement les distributions de charges réelles présentes dans les matériaux actifs poreux des électrodes de supercondensateurs [41]. En effet, la mobilité des ions diffère selon s'ils se trouvent à la surface d'une électrode plane ou dans le volume poreux du matériau d'électrode. Dans le premier cas les charges stockées dans la double couche sont entièrement disponibles et peuvent être adsorbées/désorbées dans un court laps de temps. Dans le deuxième cas, seulement une partie de ces charges est disponible, et la géométrie de l'électrode ralentit fortement la cinétique des réactions d'adsorption/désorption des charges. Ceci conduit à une augmentation de la résistance interne du système matrice poreuse/électrolyte [33]. Par conséquent, ces modèles ne sont valables que pour des électrodes planes.

## II. Fonctionnement et constitution d'un supercondensateur

Un supercondensateur est conventionnellement constitué de deux électrodes, séparées par un électrolyte et un séparateur, comme le montre la figure II.1.

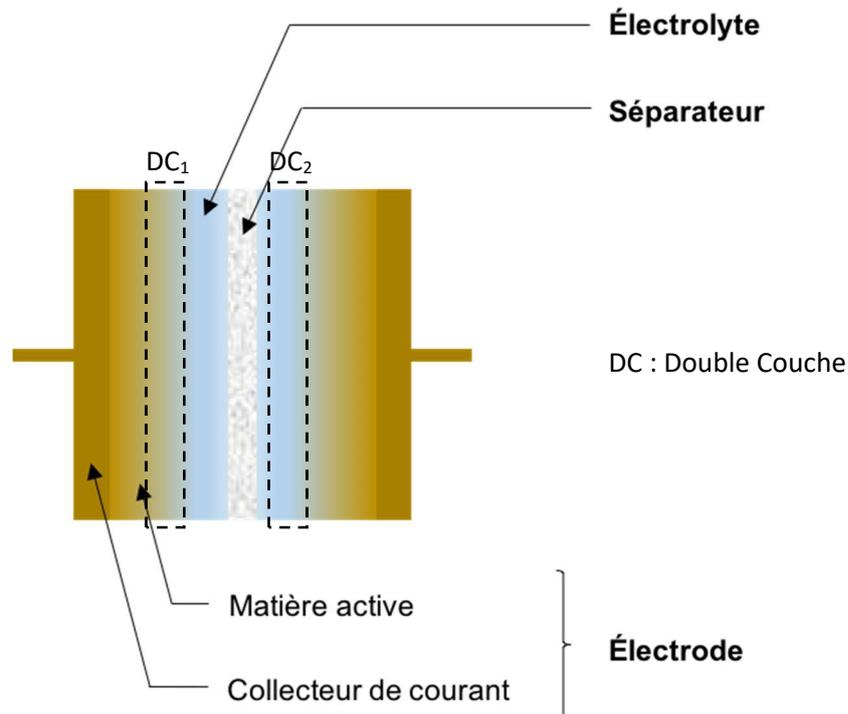
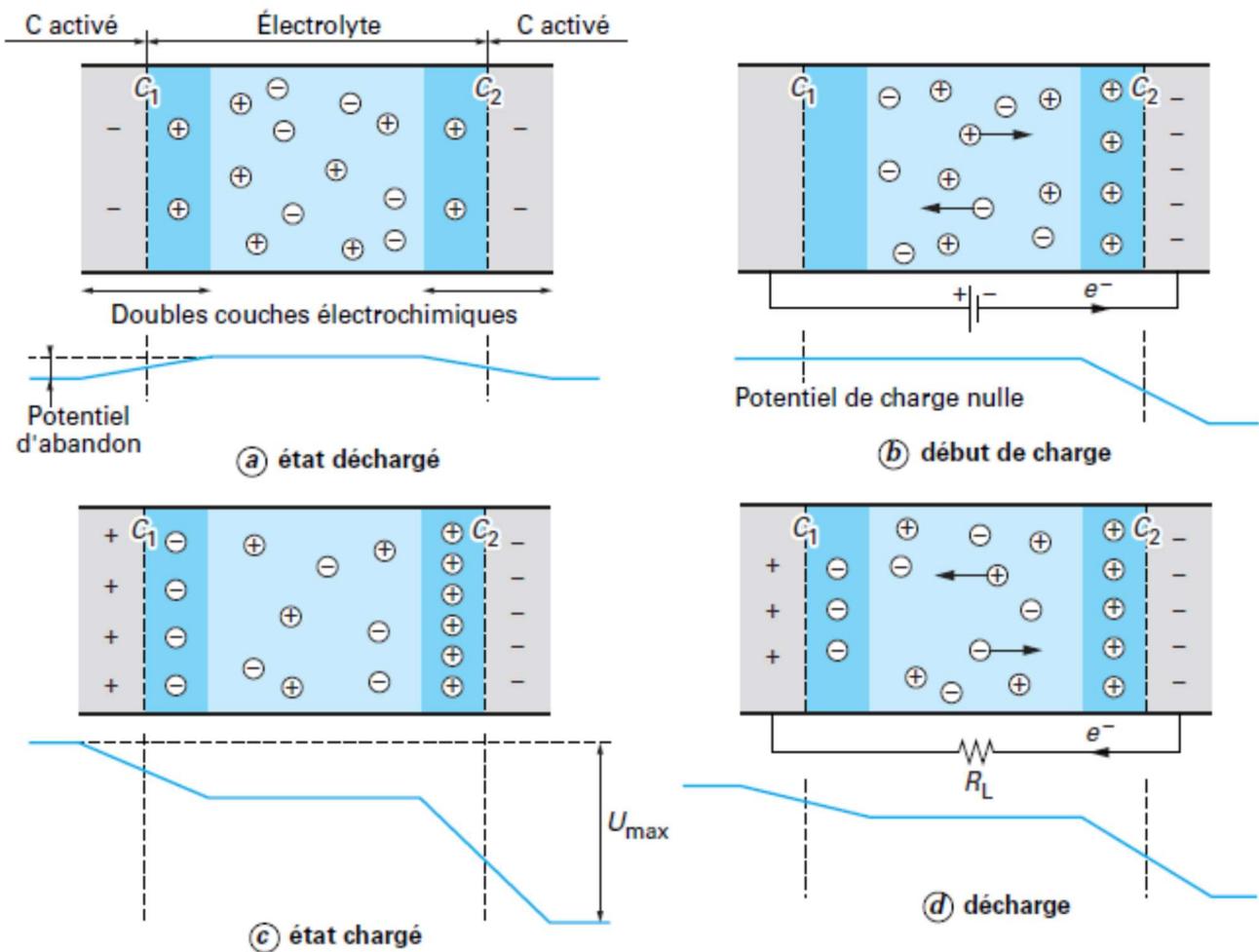


Figure II.1: Représentation des différents éléments constituant un supercondensateur

### II.1. Fonctionnement d'un supercondensateur

A l'état déchargé (Fig. II.2(a)), le contact de l'électrolyte avec les électrodes du dispositif provoque une accumulation spontanée de charges de part et d'autre de l'interface électrode/électrolyte. L'adsorption des espèces ioniques aux électrodes se fait sans ségrégation particulière entre les anions et les cations. Lorsqu'on applique une différence de potentiel aux bornes du dispositif, les espèces ioniques migrent sélectivement vers les électrodes de charges opposées (Fig. II.2(b)). Si lors de la charge du dispositif, le potentiel maximal applicable  $U_{max}$  est atteint, les deux doubles couches électriques se comportent comme deux condensateurs (Fig. II.2(c) et II.3) de capacités  $C_1$  et  $C_2$ . Au cours de la décharge, les ions se répartissent de façon aléatoire dans tout le volume de l'électrolyte, et un courant électrique est disponible afin d'alimenter le circuit électrique extérieur (Fig. II.2(d)) [12].

Les différentes étapes du procédé de charge/décharge d'un supercondensateur ainsi que l'évolution de la répartition des charges se produisant durant ce procédé sont représentées sur la figure II.2.

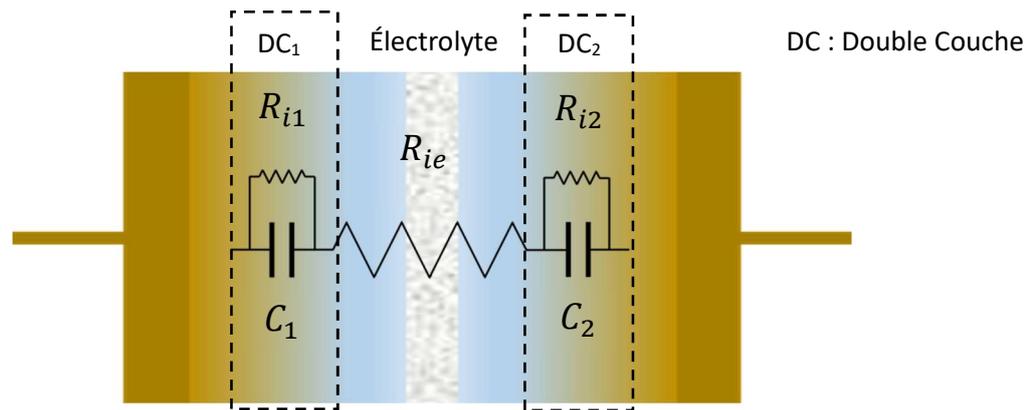


**Figure II.2:** Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un supercondensateur à base de carbone activé [12]

A l'état chargé, la capacité totale d'un condensateur à double couche électrique  $C_T$  correspond à la capacité des deux interfaces électrode/électrolyte placées en série ( $C_1$  et  $C_2$ ) [49]. Elle est donnée par l'équation II.1. [38, 42, 50]

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (II.1)$$

Ces capacités sont représentées sur la figure II.3. Les résistances  $R_{ie}$ ,  $R_{i1}$  et  $R_{i2}$  correspondent aux composantes de la résistance interne, liées respectivement à l'électrolyte et aux deux interfaces électrode/électrolyte [20].



**Figure II.3:** Schéma d'un condensateur à double couche électrique dans son état chargé. Le circuit électrique simplifié est superposé au schéma (inspiré de [12])

## II.2. Constitution d'un supercondensateur

Comme il a été dit précédemment, un supercondensateur est constitué de deux électrodes, d'un électrolyte et dans certains cas d'un séparateur. Dans cette partie, nous allons détailler les fonctions et la constitution de ces différents éléments du supercondensateur.

### II.2.1 L'électrode

L'électrode est constituée d'un matériau actif et d'un collecteur de courant [51]. Une électrode de supercondensateur doit présenter i) une grande surface spécifique, *i.e.* une grande surface de contact avec l'électrolyte, ii) une bonne conductivité électrique et iii) un contact efficace entre son matériau actif et son collecteur de courant.

#### II.2.1.1. *Le matériau actif*

Le matériau actif correspond à la partie de l'électrode qui présente une grande surface spécifique. Cette surface peut être accrue par micro-structuration du matériau, notamment par la création d'un réseau tridimensionnel de pores (cf. Partie I.3.2).

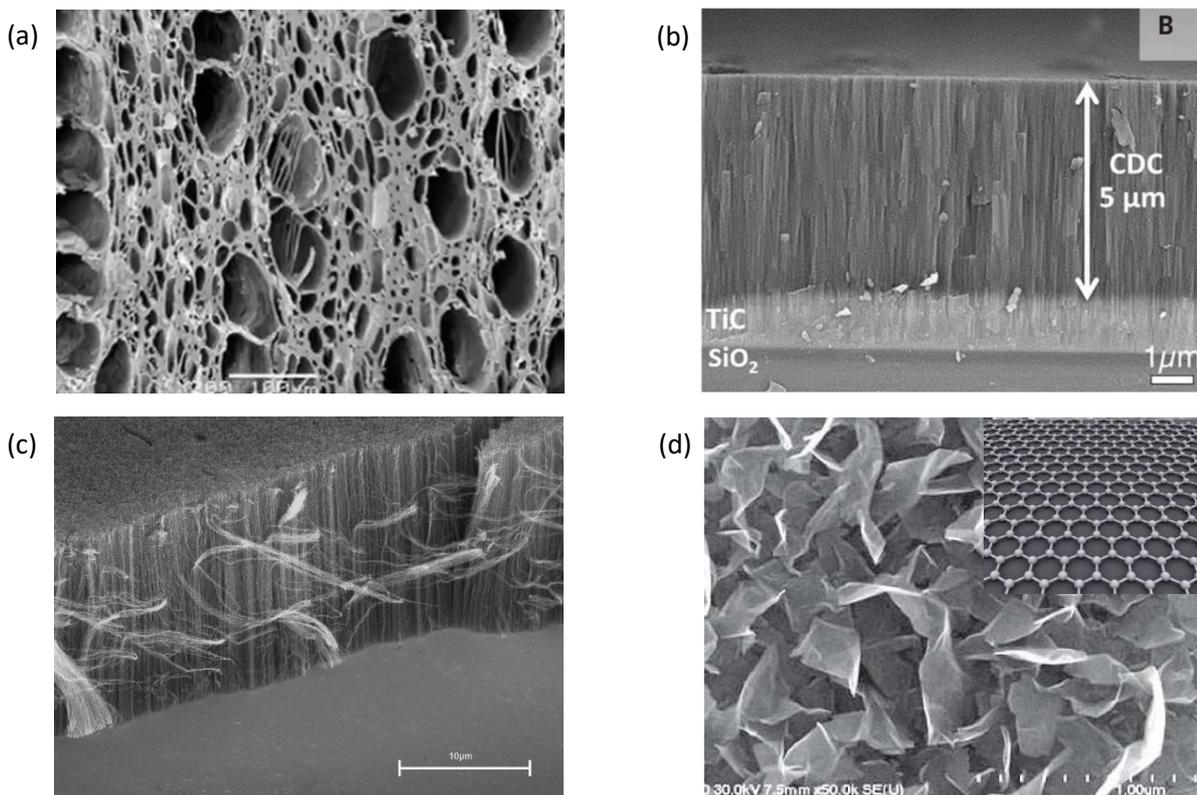
Le matériau actif sur lequel doivent venir s'adsorber les ions contenus dans l'électrolyte doit également présenter une bonne conductivité électrique. Ceci permettra de faire efficacement transiter les électrons du supercondensateur vers le circuit électrique externe. Cependant l'augmentation du volume poreux du matériau actif nécessaire à l'accroissement de sa surface spécifique, provoque une diminution de la conductivité électrique du matériau [52]. Il est donc nécessaire de trouver le bon compromis entre une bonne conductivité électrique et un volume poreux important lors de l'élaboration du matériau actif d'électrode.

Considérant les critères de sélection cités précédemment, les matériaux ayant prouvé leur potentiel en tant que matériau actif d'électrode sont les matériaux carbonés, les oxydes métalliques et les polymères conducteurs.

II.2.1.1.1. Les matériaux à base de carbone

Depuis le premier prototype de supercondensateur breveté par Becker en 1957 jusqu'à la production industrielle de dispositifs commerciaux, les matériaux à base de carbone sont les plus largement utilisés dans la conception d'électrodes de supercondensateurs. Ceci notamment en raison de leur faible coût, de leur forte abondance, de leur grande surface spécifique (pouvant excéder les 2000 m<sup>2</sup>/g [4, 53]) et de l'expérience acquise durant les décennies de développement technologique [3, 4, 43]. En outre, ces matériaux présentent de nombreux autres avantages : ils font preuve d'une très bonne stabilité chimique, sont non-toxiques et sont selon leur structure de relativement bons conducteurs électriques [6]. Selon le type de matériau carboné, la valeur de conductivité électrique peut atteindre le millier de siemens par centimètre (S/cm) (e.g. dans le cas de tissus de carbone activé [4] ou de nanotubes de carbone [52]).

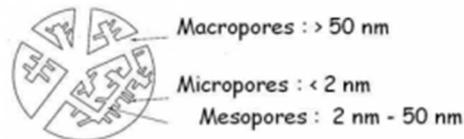
Les matériaux carbonés ont été étudiés sous différentes formes : les carbones activés (*Activated Carbon, AC*), les carbones dérivés de carbures (*Carbide-Derived Carbon, CDC*), les nanotubes de carbone (*Carbon NanoTube, CNT*), ainsi que le graphène, pour ne citer que les principaux (Fig. II.4) [5, 6, 14].



**Figure II.4:** Images prises au Microscope Électronique à Balayage (MEB) de différents types de matériaux à base de carbone : (a) carbones activés [54], (b) carbones dérivés de carbures [55], (c) nanotubes de carbone [56] et (d) graphène [57].  
 Encart fig. II.4(d) : structure du graphène

Le carbone activé (Fig. II.4(a)) est le matériau carboné le plus couramment utilisé. Il est produit par la carbonisation et l'activation de précurseurs organiques naturels tels que le charbon, le bois, la coque

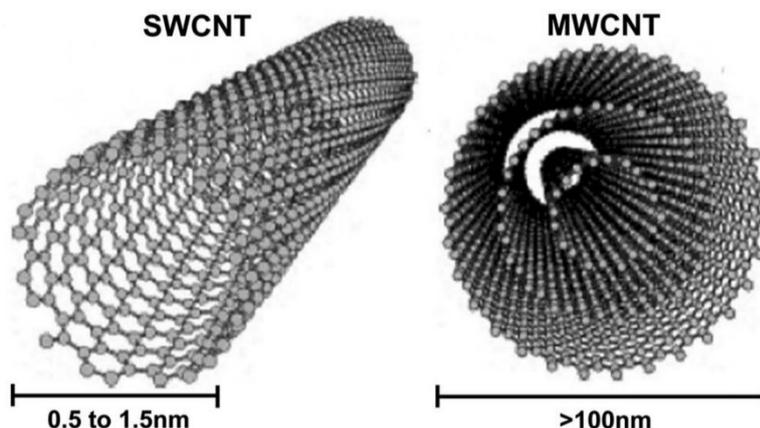
de noix de coco, etc. L'étape d'activation du matériau carboné (oxydation sélective par  $\text{CO}_2$ , vapeur d'eau ou traitement au  $\text{KOH}$ ) permet de générer des pores de différentes tailles, allant du micropore ( $< 2 \text{ nm}$  de diamètre) au macropore ( $> 50 \text{ nm}$  de diamètre) (Fig. II.5) [4, 41, 58]. Ce type de matériau carboné présente une très grande surface spécifique ( $> 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mais sa porosité n'est pas en totalité accessible aux ions de l'électrolyte (porosité fermée ou trop petite).



**Figure II.5:** Types de pores présents dans un carbone activé [4]

Les carbones dérivés de carbures (Fig. II.4(b)) sont issus de l'extraction sélective (par chloration ou décomposition sous vide [41]) des métaux et métalloïdes contenus dans les carbures comme par exemple les carbures de titane ( $\text{TiC}$ ), de zirconium ( $\text{ZrC}$ ), de tungstène ( $\text{WC}$ ), de silicium ( $\text{SiC}$ ), ou de bore ( $\text{B}_4\text{C}$ ). Ce procédé permet d'obtenir une porosité contrôlée en termes de taille de pores, et de distribution de taille de pores. Selon le précurseur utilisé et selon la température de synthèse, il est possible d'ajuster précisément la taille des pores générés dans le matériau [41].

Les nanotubes de carbone (Fig. II.4(c)) sont généralement fabriqués par décomposition catalytique d'hydrocarbures et peuvent prendre la forme de nanotubes de carbone à paroi simple (*Single-Walled Carbon NanoTubes, SWCNT*) ou à parois multiples (*Multi-Walled Carbon NanoTubes, MWCNT*) selon les conditions de synthèse (Fig. II.6) [41]. En dépit de leur surface spécifique plus faible que celle du carbone activé ( $600 \text{ m}^2/\text{g}$ ), les *CNT* affichent de bonnes capacités de stockage d'énergie. Ceci est lié au fait que leur taille de pores (mésopores, de diamètre compris entre 2 et 50 nm) et leur structure enchevêtrée permettent une accessibilité optimale de l'électrolyte dans le matériau. Les *CNT* ont également d'excellentes propriétés mécaniques et sont de très bons conducteurs électriques [41].



**Figure II.6:** Schémas représentant des nanotubes de carbone (a) à paroi simple (*SWCNT*) et (b) à parois multiples (*MWCNT*)

Le graphène (Fig. II.4(d)) est un matériau carboné utilisé depuis le début des années 2000. Il se présente sous la forme d'un réseau bidimensionnel cristallin polyaromatique d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes. Le graphène peut être produit par exfoliation (clivage mécanique) du graphite massif en oxyde de graphène suivi de sa réduction par croissance épitaxiale, ou encore par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition, CVD*). Le graphène possède une très grande surface spécifique, une bonne stabilité chimique et thermique, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques et de conductivité électrique [5, 41].

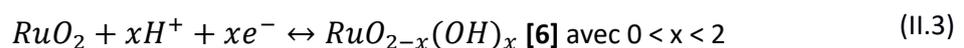
#### II.2.1.1.2. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux offrant la possibilité de développer des supercondensateurs à haute énergie spécifique [6, 27]. Les électrodes à base d'oxydes métalliques, permettent un stockage de l'énergie de type électrochimique avec une faible contribution de type électrostatique [6]. En effet, les ions contenus dans l'électrolyte conduisent à des réactions électrochimiques de type faradique avec les oxydes métalliques. Les réactions mises en jeu sont i) la réaction d'oxydo-réduction et ii) le procédé d'électrosorption [14, 16, 59, 60]. Ces réactions sont rapides et réversibles, et se produisent majoritairement à la surface des électrodes ou dans le volume du matériau d'électrode proche de la surface [16, 19, 41]. Ceci permet une capture et une libération des charges relativement rapides, justifiant ainsi les grandes valeurs de puissance spécifique de ce type de supercondensateurs comparativement aux batteries. Le transfert d'électron entre l'électrode et les ions de l'électrolyte est effectué à travers la double couche électrique [19, 61–63]. Ce type de supercondensateur est qualifié de pseudo-condensateur. La capacité est dans ce cas dépendante de sa tension de fonctionnement et s'exprime selon l'équation II.2 [16] :

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (II.2)$$

Parmi les oxydes métalliques utilisés comme matériaux actifs d'électrodes de pseudo-condensateurs, nous pouvons trouver les oxydes de métaux nobles comme l'oxyde de ruthénium ( $RuO_2$ ) ou l'oxyde d'iridium ( $IrO_2$ ) ainsi que les oxydes de métaux de transition comme les oxydes de manganèse ( $MnO_2$ ), de nickel ( $NiO$ ) de molybdène ( $MoO_3$ ), de vanadium ( $V_2O_5$ ) etc. [41]. Les oxydes métalliques les plus étudiés sont l'oxyde de ruthénium et l'oxyde de manganèse.

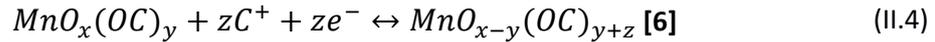
L'oxyde de ruthénium permet d'atteindre des performances record en termes de stockage d'énergie parmi les matériaux pseudo-capacitifs existants. Ce dernier présente une bonne stabilité chimique et d'excellentes propriétés de conductivité électrique (jusqu'à  $3 \times 10^2 \Omega^{-1}cm^{-1}$  [41]) [5]. Il possède trois états d'oxydation ( $Ru(II)$ ,  $Ru(III)$ ,  $Ru(IV)$ ) dans la gamme d'utilisation en tension (Éq. II.3), ce qui lui permet de stocker 90% de l'énergie sous forme électrochimique (les 10% restants représentent la contribution de la double couche électrique) [6, 41].



Cet oxyde métallique peut être synthétisé sous la forme de nanotubes, de nano-feuilles, de nano-tiges ou encore de films poreux, dans le but d'accroître sa surface spécifique et ainsi accroître la contribution du stockage capacitif de la double couche électrique [5]. En contrepartie, le  $RuO_2$  possède des désavantages tels que sa faible abondance, son coût élevé et sa nocivité vis-à-vis de l'environnement,

limitant fortement son éventuel développement commercial.

L'oxyde de manganèse est présenté comme une alternative prometteuse à l'oxyde de ruthénium. En effet cet oxyde est beaucoup moins onéreux que le RuO<sub>2</sub>, est peu toxique, relativement respectueux de l'environnement et possède tout comme ce dernier plusieurs états d'oxydation possibles (Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(VI)) dans la gamme d'utilisation en tension du supercondensateur (Éq. II.4) [6]. Contrairement au RuO<sub>2</sub>, le MnO<sub>2</sub> présente une faible conductivité électrique (entre 10<sup>-5</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> et 10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> [5]), ce qui lui vaut d'être généralement déposé sur une structure métallique hautement conductrice telle que l'or nanoporeux [64, 65].



C<sup>+</sup> représente les protons ou cations de métaux alcalins (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), MnO<sub>x-y</sub>(OC)<sub>y+z</sub> et MnO<sub>x</sub>(OC)<sub>y</sub> représentent MnO<sub>2</sub> n H<sub>2</sub>O respectivement à son plus bas et son plus haut degré d'oxydation.

Tout comme le RuO<sub>2</sub>, le MnO<sub>2</sub> peut être obtenu sous différentes formes telles que des nano-fils, des nano-tiges, ou des structures plus exotiques comme les *flower-like microspheres* [66, 67] ou encore les *flower-like nanowhiskers* [68]. Ainsi, de même que pour le RuO<sub>2</sub>, la morphologie et la cristallinité du matériau influencent les performances de stockage d'énergie de l'oxyde de manganèse. Le mécanisme de stockage d'énergie du MnO<sub>2</sub> est également principalement pseudo-capacitif avec une faible contribution du stockage de type capacitif.

### II.2.1.1.3. Les polymères conducteurs

A l'instar des oxydes métalliques, les polymères conducteurs mettent en jeu des réactions faradiques avec l'électrolyte. Le stockage de charges dans un ce type de matériau est effectué par le biais du procédé d'intercalation [14, 16, 59]. Il s'agit d'un procédé d'oxydo-réduction qui se produit non plus seulement en surface mais dans le volume du matériau actif d'électrode [16, 27].

Les polymères conducteurs les plus utilisés sont la polyaniline (PAni), le polypyrrole (Ppy) ou le polythiophène (PT) et leurs dérivés [69–72]. Ces polymères constituent des systèmes dits « conjugués ». Cela signifie qu'ils sont constitués d'atomes liés entre eux par une succession de liaisons simples (liaisons σ) avec au moins une liaison multiple (liaison π) délocalisée. Cette structure permet la délocalisation des électrons au sein de la chaîne du polymère [72]. Quand l'oxydation du matériau se produit, les ions de l'électrolyte viennent s'intégrer au sein de la chaîne polymère. La réduction provoque la libération des ions dans l'électrolyte [27].

Ces matériaux ont l'avantage d'être peu onéreux, faciles à synthétiser et flexibles [73]. Ils présentent une bonne conductivité électronique dans leur état dopé (entre 0,1 et 500 S/cm selon le polymère choisi) [72]. En revanche durant le procédé d'intercalation rédox, les polymères conducteurs subissent des déformations mécaniques (gonflement/rétrécissement) dans tout le volume du matériau pseudo-capacitif et non pas seulement en surface [27]. Ceci permet d'en améliorer leurs propriétés en termes de quantité de charges stockées mais présente l'inconvénient de dégrader progressivement le matériau d'électrode et donc sa faculté à endurer de grands nombres de cycles de charge/décharge [70].

II.2.1.1.4. Comparaison des performances des différents matériaux actifs

La figure II.7 présente les valeurs de capacité spécifique (massique) de divers matériaux actifs d'électrodes. Elle nous permet de mettre en évidence les performances record des électrodes à base d'oxyde de ruthénium, pouvant atteindre les 1200 F/g. Un autre oxyde métallique, le  $MnO_2$ , présente également de très bonnes performances (jusqu'à 800 F/g). Les polymères conducteurs ainsi que les matériaux carbonés affichent quant à eux des valeurs de capacité spécifique inférieures aux types précédents, pouvant aller jusqu'à 400 F/g.

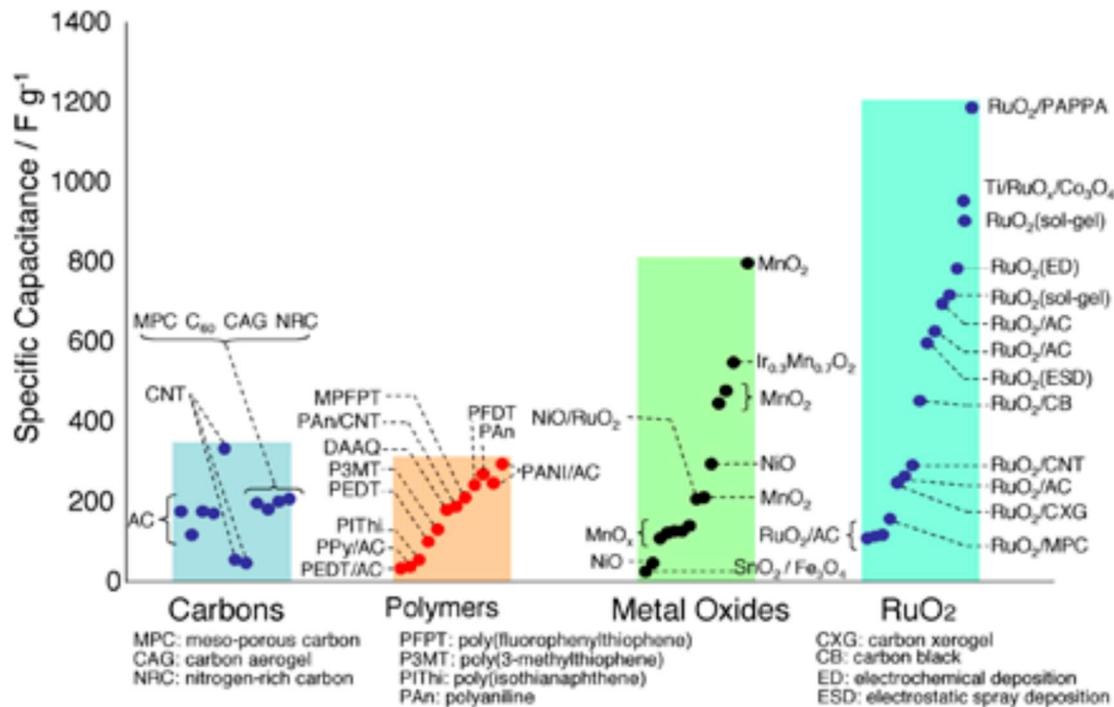


Figure II.7: Valeurs de capacité spécifique (massique) de divers matériaux actifs d'électrodes [74]

Pour résumer, les matériaux couramment employés dans la conception de pseudo-condensateurs sont certains oxydes métalliques et polymères conducteurs. Ces matériaux cumulent les effets des deux types de procédés de stockage de charges (faradique et capacitif) avec une contribution majeure du stockage de type faradique (électrochimique). Ainsi, ils présentent une meilleure capacité spécifique (10 à 100 fois supérieure [41]) que les condensateurs à double couche électrique. Les pseudo-condensateurs sont donc des dispositifs à grandes valeurs d'énergie spécifique [16, 27]. Cependant leur puissance spécifique est limitée par la cinétique des procédés faradiques [75].

A l'inverse, les condensateurs à double couche électrique (EDLC) présentent un stockage de charges de type capacitif (électrostatique). Il se situe au niveau de la double couche électrique créée à l'interface électrode/électrolyte par l'adsorption des charges à la surface de l'électrode. Les condensateurs à double couche électrique sont majoritairement constitués à base de matériaux carbonés. Ils permettent d'apporter une contribution en termes de puissance spécifique au dispositif.

Les principales caractéristiques des deux types de supercondensateurs sont résumées dans le tableau II.1.

<i>Type de supercondensateur</i>	<i>Condensateur à double couche électrique (EDLC)</i>	<i>Pseudo-condensateur</i>	
Type de stockage principal	Électrostatique (Capacitif)	Électrochimique (Faradique)	
Matériau actif	Matériaux carbonés	Oxydes métalliques	Polymères conducteurs
Puissance spécifique (kW/kg)	1 – 5	1 – 10	0,1 – 0,5
Énergie spécifique (Wh/kg)	1 – 5	2 – 10	2 – 10
Cyclabilité (nombre de cycles)	> 100 000	> 50 000	> 10 000
Capacité spécifique (F/g)	60 – 300	300 – 1200	135 – 250

**Tableau II.1:** Caractéristiques principales des EDLC et des pseudo-condensateurs (inspiré de [74, 76])

#### II.2.1.2. Le collecteur de courant

Le collecteur de courant constitue la partie conductrice électrique de l'électrode d'un supercondensateur. Il doit également être inerte chimiquement vis-à-vis des électrolytes aqueux notamment [4]. Son rôle principal est de collecter les charges générées au sein du matériau actif, et de les transférer au circuit électrique extérieur.

Pour que ce procédé de collection/transfert de charge soit efficace, le contact entre le matériau actif et le collecteur de courant doit être optimal. Dans le cas des matériaux carbonés, le matériau actif est généralement déposé directement sur un collecteur de courant métallique, en utilisant un liant organique (souvent polymérique) [77] ou en laminant le film [78]. Cependant la présence d'un liant organique à l'interface entre le collecteur de courant et le matériau actif composant l'électrode est une source importante de résistance interne du supercondensateur. De plus, lorsque le supercondensateur est soumis à de nombreux cycles de charge/décharge, le contact entre le collecteur de courant et le matériau actif se dégrade de façon irréversible au cours du temps. Ceci provoque l'augmentation de la résistance interne du supercondensateur, ce qui limite ses performances en termes de puissance spécifique (cf. Éq. 1.2) [5, 20]. Les oxydes métalliques et les polymères

conducteurs sont quant à eux généralement déposés sur les collecteurs de courant métalliques par dépôt électrolytique [64, 65, 79, 80].

Les alliages d'aluminium sont les collecteurs de courant les plus utilisés en association avec des électrolytes organiques. Les électrolytes aqueux contenant des acides/bases fort(e)s nécessitent le choix de métaux résistants à la corrosion comme le titane (Ti), le nickel (Ni), le platine (Pt), l'or (Au), ou encore l'acier inoxydable.

Récemment, des collecteurs de courant tridimensionnels tels que les mousses de nickel ou les films d'or nanoporeux — pour ne citer que les plus usuels — connaissent un intérêt croissant. Ces collecteurs de courant possèdent une structure macroporeuse (diamètre de pores > 50 nm) favorisant l'ancrage mécanique du matériau actif [77, 81], en s'abstenant de la présence éventuelle de liants organiques. D'autre part la structure poreuse du collecteur de courant permet d'augmenter significativement la surface spécifique de l'électrode, et ainsi d'améliorer les propriétés du dispositif en termes de capacité (cf. Éq. I.4) et donc d'énergie spécifique (cf. Éq. I.1) [82].

### II.2.1.3. L'électrode homogène

Les électrodes qualifiées dans ce manuscrit de « homogènes » sont constituées d'un matériau à grande surface spécifique qui est suffisamment bon conducteur électrique pour faire office à la fois de matériau actif et de collecteur de courant, au sein d'une même électrode.

Il peut s'agir d'un matériau carboné nanostructuré tel que les nanotubes de carbone (CNT) [83, 84] ou le graphène [85], ou encore d'un métal noble nanoporeux tel que l'or [86].

Ce type particulier d'électrode présente notamment l'avantage de s'affranchir des contraintes liées au contact entre le collecteur de courant et le matériau actif, limitant ainsi l'impact de la résistance interne sur les performances de stockage d'énergie du dispositif [85]. En outre, l'architecture d'un tel dispositif est ainsi considérablement simplifiée [84].

M. Kaempgen *et al.* [84] a utilisé un matériau actif (CNT) cumulant de bonnes propriétés électriques et de bonnes propriétés mécaniques pour élaborer un supercondensateur flexible. Ce dispositif présente une capacité massique de 36 F/g, une énergie spécifique de 6 Wh/kg et une puissance spécifique de 23 kW/kg.

M. F. El-Kady *et al.* [85] a conçu des électrodes homogènes à base de graphène. Ce matériau possède une bonne conductivité électrique de 1738 S/m et une grande surface spécifique de 1520 m<sup>2</sup>/g. La capacité spécifique de son dispositif est de 3,67 mF/cm<sup>2</sup>, son énergie spécifique de 1,36 mWh/cm<sup>3</sup> et sa puissance spécifique est de 20 W/cm<sup>3</sup>.

X.Y. Lang *et al.* [86] a démontré en 2011 le comportement capacitif d'une électrode homogène composée d'un collecteur de courant ainsi que d'un matériau actif à base d'or nanoporeux. Les valeurs de capacité spécifique et de puissance spécifique de son supercondensateur atteignent respectivement 24 F/cm<sup>3</sup> et 8,31 mWh/cm<sup>3</sup>.

## II.2.2 L'électrolyte

L'électrolyte est un milieu contenant des ions mobiles, compris entre les deux électrodes d'un supercondensateur. La nature de l'électrolyte définit la gamme d'utilisation en tension du supercondensateur, et donc impacte la puissance et l'énergie du dispositif. Ceci est mis en évidence par les équations I.1 et I.2 (début de partie I.1), montrant que la puissance et l'énergie varient en fonction du carré de la tension de fonctionnement ( $V^2$ ).

La tension de fonctionnement du supercondensateur est limitée par la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Cette fenêtre est définie par un potentiel minimal (le potentiel de réduction, ou limite cathodique) et un potentiel maximal (le potentiel d'oxydation, ou limite anodique). Entre ces deux valeurs de potentiel, l'électrolyte ne subit ni oxydation ni réduction. En dehors de cette fenêtre, la mise sous tension du dispositif provoque la décomposition de l'électrolyte. Cette valeur de tension porte le nom de « tension de claquage » [27].

La conductivité ionique de l'électrolyte, sa concentration en ions ainsi que sa stabilité électrochimique vis-à-vis du matériau d'électrode sont des paramètres également impactant les performances du supercondensateur :

- une conductivité ionique importante de l'électrolyte limite fortement la résistance interne du dispositif, permettant d'atteindre de grandes puissances spécifiques (cf. Éq. I.2) [27] ;
- la concentration en ion dans l'électrolyte doit être suffisante, afin d'éviter un éventuel effet de déplétion, c'est-à-dire un défaut d'ions au contact de la surface ou dans les cavités poreuses du matériau actif de l'électrode. Ceci provoque la dégradation des performances accessibles d'un dispositif [3, 87]. La concentration minimale afin d'éviter cet effet de déplétion en ions d'un électrolyte a été établie par Zheng and Jow [88] à 0,2M, à surface d'électrode égale ;
- l'électrolyte ne doit faire subir aucun changement chimique (e.g. corrosion) ni aucune modification mécanique (e.g. gravure, dégradation) au matériau actif de l'électrode choisi, au risque de diminuer les performances du dispositif de stockage d'énergie [41].

D'autre part, l'électrolyte doit pénétrer dans la porosité contenue au sein du matériau actif de l'électrode. Ceci justifie la nécessité d'accorder le choix de l'électrolyte avec la morphologie du matériau d'électrode. La taille des ions doit donc correspondre à la taille des pores du matériau actif d'électrode afin de garantir une performance optimale en termes de stockage énergétique. En outre, pour permettre une meilleure pénétration, l'électrolyte doit présenter une faible viscosité et une bonne mouillabilité de la surface du matériau actif d'électrode [6, 89].

En fonction des critères décrits précédemment, on distingue quatre types d'électrolytes : les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques, les liquides ioniques et les électrolytes polymères.

### II.2.2.1. Les électrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux ont l'avantage d'être d'excellents conducteurs ioniques (de l'ordre du siemens par centimètre, S/cm [20, 90]), ce qui leur permet d'atteindre de fortes puissances spécifiques (jusqu'à

10 kW/kg\*<sup>1</sup>.

Cependant ils présentent une fenêtre de stabilité électrochimique relativement étroite (1 V), du fait de la décomposition de l'eau à 1,23 V [3, 6]. Par conséquent les électrolytes aqueux présentent des énergies spécifiques relativement limitées (de l'ordre de 1,1 Wh/kg\*) [7].

La capacité des supercondensateurs employant des électrolytes aqueux est généralement supérieure à celle des supercondensateurs à base d'électrolytes organiques [59]. Ceci est expliqué par la haute permittivité diélectrique des systèmes aqueux (cf. Éq. I.4) [59], de leur plus grande concentration en ions ainsi que du faible rayon ionique des espèces en solution [6].

Ces électrolytes contiennent majoritairement des acides forts (e.g. l'acide sulfurique, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou des bases fortes (e.g. l'hydroxyde de potassium, KOH), du fait de leur dissociation totale dans l'eau.

#### II.2.2.2. Les électrolytes organiques

Les supercondensateurs à base d'électrolytes organiques, contrairement au type précédent, peuvent stocker de grandes quantités d'énergies (jusqu'à 4,2 Wh/kg\*), compte tenu de leur large fenêtre de stabilité électrochimique (> 2,7 V) (cf. Éq. I.1) [6, 91, 92]. Néanmoins, ils présentent une résistance interne entre 20 et 50 fois plus grande que les électrolytes aqueux, limitant fortement leur puissance spécifique (jusqu'à 1 kW/kg\*) comme l'indique la formule du calcul de la puissance spécifique (cf. Éq. I.2) [3].

Les électrolytes organiques sont principalement composés de sels d'ammonium ou de phosphonium quaternaire dissous dans des solvants organiques tels que l'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN) ou le carbonate de propylène (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) pour les plus utilisés [20, 41, 93]. Les composés les plus couramment employés sont le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>), le tétrafluoroborate de tétraéthylphosphonium (Et<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>) ou le tétrafluoroborate de triéthylméthylammonium (Et<sub>3</sub>MeNBF<sub>4</sub>). La taille de ces ions étant plus grande que celle des ions contenus dans les électrolytes aqueux, la quantité d'ions adsorbés à la surface d'un matériau actif sera plus faible à surface effective équivalente [16, 94]. Par conséquent, la capacité spécifique des dispositifs employant des électrolytes organiques sera inférieure à celle des systèmes à électrolytes aqueux.

#### II.2.2.3. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels organiques purs qui sont liquides à température ambiante. Ils sont ainsi nommés *RTIL* pour *Room Temperature Ionic Liquids*.

Ces électrolytes ont la particularité d'être électrochimiquement stables sur une grande gamme en tension (de 2 V à 6 V) [90], conférant une très grande énergie spécifique aux dispositifs dans lesquels ils sont employés (cf. Éq. I.1). Ils sont également non volatils, résistants à la température et très peu inflammables, ce qui permet leur utilisation dans des conditions climatiques extrêmes sur une grande période de temps [90, 41].

Cependant, les liquides ioniques présentent une conductivité ionique relativement faible (comprise

---

\* Les valeurs citées sont extraites de l'article [7] et concernent les électrolytes aqueux (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et organiques associés à des matériaux actifs d'électrodes carbonés (de type capacitif). Il est à noter que ces valeurs sont plus grandes dans le cas d'une association avec des matériaux actifs d'électrodes impliquant des réactions faradiques (de type pseudo-capacitif)

entre 0,1 et 18 mS/cm [90, 95–97]), ainsi qu’une forte viscosité à température ambiante, ce qui limite grandement les performances en termes de puissance du dispositif [90, 96, 98]. Ces contraintes imposent l’utilisation des liquides ioniques à plus haute température, en dehors de la gamme d’utilisation standard des supercondensateurs comprise entre -30°C et 60°C [5].

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques telles que leur viscosité, leur point de fusion ou leur conductivité ionique varient considérablement selon la nature de l’anion et du cation associés [41]. La conductivité varie également en fonction de la viscosité des liquides ioniques et de leur température d’utilisation [90]. Afin de pallier la faible conductivité des liquides ioniques, ces derniers peuvent être dissous dans des solvants organiques tels que l’acétonitrile ou le carbonate de propylène par exemple [6, 99].

Le mécanisme de stockage d’énergie agissant dans les dispositifs incluant des liquides ioniques est légèrement différent de celui impliquant des électrolytes aqueux. Dans le cas des liquides ioniques, les ions sont essentiellement contenus dans la couche de Helmholtz [41].

Les liquides ioniques les plus couramment utilisés sont composés de l’association hautement asymétrique [5, 98] de cations comme l’imidazolium [100] (e.g. le 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIM)) ou le pyrrolidinium [101] (e.g. le N,N-propylméthyl-pyrrolidinium (P13)) et d’anions tels que le tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) [102], le bis(trifluorométhane)sulfonylimide ( $\text{TFSI}^-$ ) [102], le bis(-fluorosulfonyl)imide ( $\text{FSI}^-$ ) [102], ou l’hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) [103].

Ils constituent un type d’électrolyte pour supercondensateur à l’avenir prometteur, permettant notamment d’améliorer leurs performances en termes de capacité spécifique et d’énergie spécifique [6, 90, 99, 104, 105].

Un comparatif de certaines propriétés physico-chimiques d’exemples représentatifs des trois types d’électrolytes présentés précédemment figure sur le tableau II.2.

Électrolyte	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Résistivité (Ω.cm)	Fenêtre de stabilité (V)
KOH (aqueux)	1,29	1,9	1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aqueux)	1,3	1,35	1
Carbonate de propylène (organique)	1,2	52	2 – 3
Acétonitrile (organique)	0,78	18	2,5 – 3
Liquide ionique	1,3 – 1,5	125 (25°C) 28 (100°C)	4 3,25

**Tableau II.2:** Comparaison de certaines propriétés physico-chimiques d’électrolytes aqueux, organiques, et de liquides ioniques (inspiré de [4]).

#### II.2.2.4. Les électrolytes polymères

Les ions contenus dans les électrolytes aqueux, organiques et les liquides ioniques peuvent être incorporés dans des matrices polymériques ou inorganiques leur permettant de passer à un état quasi-solide. Ces électrolytes sont appelés « électrolytes polymères gélifiés » (*Gel Polymer Electrolytes, GPE*) [106].

Les *GPE* formés de matrices polymériques telles que l'alcool polyvinylique (*PVA*) [107–110], l'acide polyacrylique (*PAA*) [111], ou le polymétacrylate de méthyle (*PMMA*) [110], incluant des solutions aqueuses (e.g.  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KOH$ ...) sont appelés « hydrogels » [112]. Ceux incorporant des sels ioniques dissous dans un solvant organique sont nommés « organogels » [113]. Suivant un protocole similaire, des liquides ioniques peuvent également être incorporés dans des matrices polymériques [110, 114] mais aussi dans des matrices inorganiques (généralement à base de gels de silice ( $SiO_2$ )). Ces électrolytes sont alors appelés *ILGPE* (*Ionic Liquid Gel Polymer Electrolytes*) [41] ou encore « ionogels » [115–118].

Les *GPE*, à l'état liquide au moment de la synthèse, subissent des étapes de gélification et/ou de polymérisation afin de former une matrice dans laquelle transitent librement les ions qu'ils contiennent. Ainsi, la présence de la matrice ne dégrade pas leur conductivité ionique. A titre d'illustration, les hydrogels peuvent atteindre une conductivité ionique d'environ 0,6 S/cm (dans le cas d'électrolytes polymères conducteurs de protons) [112], c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle des électrolytes aqueux. Dans le cas des ionogels, elle peut atteindre 10 mS/cm à température ambiante, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle des liquides ioniques [117].

Les matrices polymériques et inorganiques confèrent également à ces électrolytes d'excellentes propriétés mécaniques (rigidité dans le cas d'une matrice inorganique ou flexibilité dans le cas d'une matrice polymère), ainsi qu'une bonne stabilité électrochimique et thermique [41].

Ces électrolytes permettent la conception de supercondensateurs qualifiés de « tout-solide », ainsi que l'intégration sur puce de micro-dispositifs de stockage d'énergie, évitant ainsi une étape supplémentaire d'encapsulation, indispensable dans le cas de l'utilisation d'électrolytes liquides (cf. Partie III.3).

#### II.2.3 Le séparateur

Le séparateur est une barrière physique poreuse et électriquement isolante placée entre les deux électrodes du supercondensateur. Il permet d'empêcher un court-circuit du composant consécutif au contact physique de ses électrodes, tout en étant perméable aux espèces ioniques de l'électrolyte liquide [50]. Afin d'être efficace, le séparateur doit être fin, fortement poreux, électriquement résistant, ainsi que bon conducteur ionique [3, 119].

Dans le cas d'électrolytes organiques, du papier Whatman® ou des membranes polymériques (polyéthylène (PE) ou polypropylène (PP)) sont couramment utilisés en tant que séparateur. Concernant les électrolytes aqueux, les séparateurs majoritairement employés sont des fibres de verre ou des céramiques [12, 27, 119].

L'utilisation d'électrolytes polymères permet de s'affranchir de la présence d'un séparateur. Ceci simplifie considérablement la structure du supercondensateur.

En résumé, l'élaboration d'un supercondensateur nécessite une optimisation conjointe de chacun des éléments le constituant. L'électrode du dispositif doit à la fois présenter une bonne conductivité électrique, un contact intime entre le matériau actif et le collecteur de courant ainsi qu'une grande surface spécifique. La porosité générée au sein du matériau actif permettant d'accroître cette surface spécifique nécessite un contrôle précis en termes de taille de pores, de densité de pores et de distribution de taille de pores. De plus, elle doit permettre l'accessibilité de l'électrolyte et doit correspondre à la taille des ions de l'électrolyte.

### III. Les micro-supercondensateurs

La tendance actuelle est à la technologie nomade. Les systèmes électroniques dits « embarqués » sont de plus en plus miniatures. Ils sont basés sur une technologie sans fil et exigent une certaine autonomie énergétique. L'unité de stockage d'énergie se doit donc également d'être miniaturisée. La technologie des supercondensateurs n'échappe pas à cette réalité. Actuellement, les batteries miniatures (ou micro-batteries ( $\mu$ -batt.)) associées à un système de récupération d'énergie (solaire, mécanique, thermique...) remplissent cette fonction d'autonomie énergétique. Cependant elles présentent, analogiquement aux batteries macroscopiques, une durée de vie et une puissance spécifique relativement limitées (cf. Partie I.1). Dans ce contexte, les micro-supercondensateurs ( $\mu$ -SC) proposent une solution aux problématiques d'autonomie énergétique et de puissance, tout en respectant l'exigence dimensionnelle des systèmes embarqués.

#### III.1. Définition

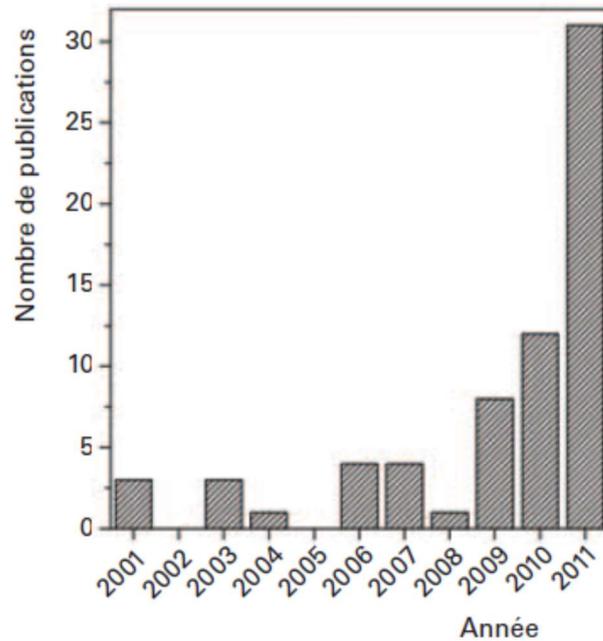
Les micro-supercondensateurs sont apparus au début des années 2000 et depuis, le développement de cette nouvelle technologie connaît un intérêt croissant dans le domaine de la recherche académique (Fig. III.1).

Le  $\mu$ -SC est un supercondensateur aux dimensions miniaturisées. Tout comme son homologue macroscopique il permet le stockage de l'énergie électrique, à la différence qu'il présente des dimensions considérablement réduites : sa surface d'empreinte — c'est-à-dire la surface occupée physiquement par le dispositif — est inférieure au centimètre carré ( $\text{cm}^2$ ), et son épaisseur atteint seulement la centaine de microns ( $\mu\text{m}$ ) [51]. Le  $\mu$ -SC reprend la structure du supercondensateur macroscopique, à savoir deux électrodes séparées par un électrolyte et si besoin est, par un séparateur.

Le préfixe « micro- » fait référence à la résolution micrométrique des motifs de ses électrodes mais également aux techniques de micro-fabrication nécessaires à son intégration [51, 120].

Selon le type d'application visé, ce microsystème de stockage d'énergie peut être intégré ou non. Un microsystème est intégré lorsqu'il est présent sur le même support que les autres composants d'une puce électronique. Dans le cas où il s'agit d'un dispositif miniature indépendant (non-intégré), le  $\mu$ -SC est généralement composé d'électrodes flexibles déposées sur un substrat de papier, tissu ou polymère [120].

Dans le présent manuscrit, le terme « micro-supercondensateur » désignera un supercondensateur miniature, intégré sur puce électronique.



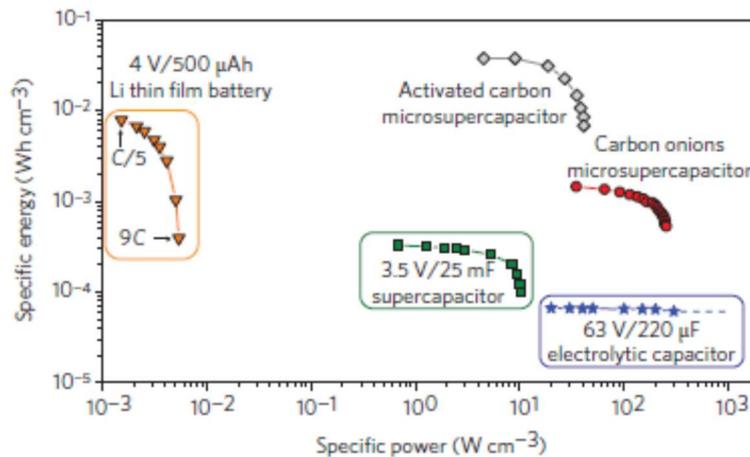
**Figure III.1:** Évolution chronologique du nombre de publications concernant l'élaboration de  $\mu$ -SC [51]

Le principe de fonctionnement des  $\mu$ -SC étant basé sur celui des supercondensateurs macroscopiques, les performances des  $\mu$ -SC sont également déterminées selon les mêmes critères que ceux utilisés dans le cas des supercondensateurs. Parmi ces grandeurs physiques, nous retrouvons la capacité spécifique, la puissance et l'énergie spécifiques, l'efficacité de charge/décharge du dispositif, sa cyclabilité, ainsi que sa gamme d'utilisation en tension et en température [51].

### III.2. Conséquences de la miniaturisation sur les performances

La miniaturisation du dispositif de stockage d'énergie impose d'adapter les grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer les performances du micro-dispositif. En effet, les performances d'un micro-supercondensateur ne sont plus exprimées en termes de capacité massique, de puissance et d'énergie massiques, mais plutôt en termes de grandeurs surfaciques et/ou volumiques. Ce changement d'unité s'explique par la faible masse de matériau actif d'électrode comparativement à la masse totale du micro-dispositif, ainsi que par la multiplication des incertitudes de sa mesure. Par conséquent la mesure de grandeurs caractéristiques par unité de masse n'est pas pertinente dans le cas précis des  $\mu$ -SC. Parmi les grandeurs physiques citées précédemment, la capacité surfacique exprimée en  $F/cm^2$  (*i.e.* par rapport à la surface d'empreinte du micro-dispositif) constitue le facteur de mérite d'un  $\mu$ -SC. La capacité volumique (en  $F/cm^3$ ) permettra d'évaluer les performances des matériaux actifs d'électrodes et de les comparer entre eux [51, 120].

Contrairement aux batteries qui ont tendance à voir leur énergie volumique diminuer lors du passage à l'échelle microscopique [121], les micro-supercondensateurs présentent des performances de puissance et d'énergie spécifiques surpassant celles des supercondensateurs [122] (Fig. III.2).



**Figure III.2:** Comparaison des énergies et puissances spécifiques des principaux dispositifs de stockage d'énergie (condensateur, batterie et supercondensateur) ainsi que celles de micro-dispositifs [122]

En effet la grande énergie spécifique des batteries réside dans le volume de leurs électrodes. La diminution de ce volume entraîne ainsi la diminution de la quantité d'énergie stockée dans la batterie. Dans le cas des supercondensateurs, le stockage d'énergie est lié à la surface du matériau actif d'électrode. Le fort rapport surface/volume du matériau actif de l'électrode d'un supercondensateur macroscopique — et à fortiori de celle d'un micro-supercondensateur — conduit à de très grandes valeurs de puissance et d'énergie spécifiques [122–124].

### III.3. Intégration du micro-supercondensateur

L'intégration du micro-dispositif sur le même support que d'autres composants électroniques nécessite l'utilisation de procédés de micro-fabrication. Ces procédés se doivent d'être parfaitement compatibles avec les procédés de fabrication des matériaux d'électrodes (collecteur de courant et matériau actif) du supercondensateur macroscopique. Pour permettre l'intégration d'un micro-dispositif électronique, il ne s'agit pas simplement de diminuer la dimension totale d'un macro-dispositif, il est nécessaire de développer un procédé de fabrication différent de celui employé pour les dispositifs macroscopiques.

Les supports classiquement utilisés en microélectronique sont des substrats de silicium, de verre ou de polymère flexible, dépendamment de l'application visée [51].

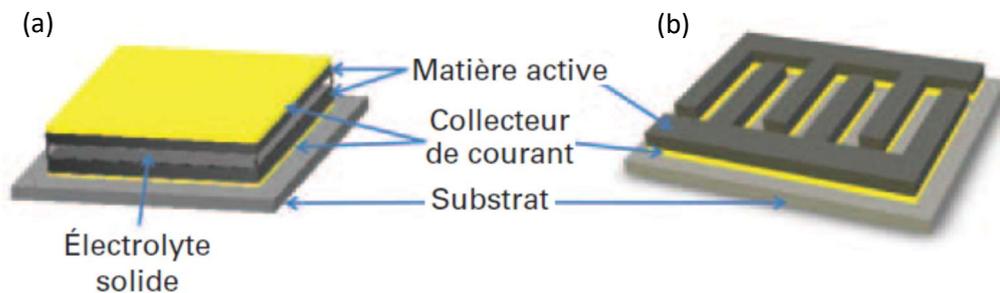
Il existe deux principales architectures utilisées pour intégrer un dispositif : la configuration empilée et la configuration planaire interdigitée (Fig. III.3) [51].

La première architecture consiste à déposer successivement les éléments du supercondensateur sous forme de couches minces. Le collecteur de courant est déposé à même le substrat, puis le matériau actif est déposé sur le collecteur de courant. L'électrolyte (et le séparateur le cas échéant) est(ont) ensuite déposé(s) sur le matériau actif et enfin les matériaux constituant la deuxième électrode sont déposés symétriquement sur l'électrolyte [51].

La deuxième architecture est la configuration la plus couramment utilisée afin d'intégrer un  $\mu$ -SC. Elle consiste à déposer les deux électrodes simultanément sur le même substrat, suivant un motif interdigité. Les électrodes sont séparées physiquement l'une de l'autre de façon à éviter tout contact

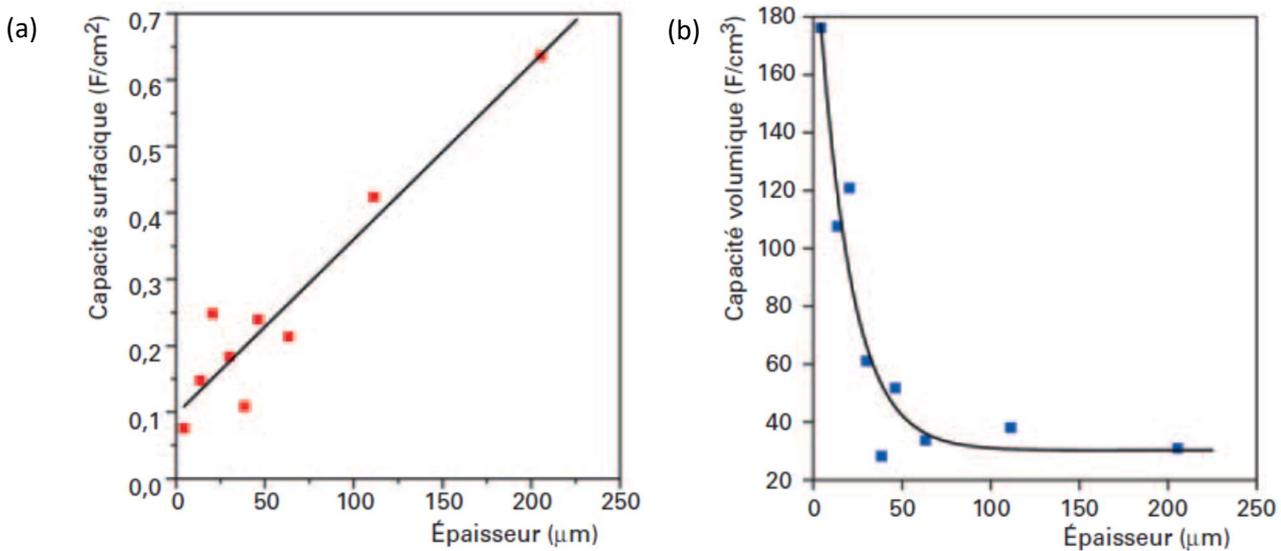
physique qui provoquerait un court-circuit. Cette configuration ne nécessite donc pas la présence d'un séparateur. Chaque électrode prend la forme d'un peigne comprenant un nombre défini de doigts. L'électrolyte est ensuite déposé sur la structure des électrodes et entre les deux électrodes. Les procédés de micro-fabrication actuels tels que la photolithographie permettent de définir avec une bonne résolution les dimensions des éléments du micro-dispositif [51]. Dans le cas précis des  $\mu$ -SC à configuration planaire interdigitée, la résolution d'un motif correspond à l'écart entre les deux électrodes du dispositif.

La configuration d'un micro-dispositif de stockage d'énergie et en particulier sa résolution, influencent considérablement ses performances. En effet la diminution de la résolution entraîne une diminution de la distance moyenne de diffusion des ions entre les électrodes, conduisant à l'augmentation de la puissance spécifique du micro-dispositif [120, ,125].



**Figure III.3:** Schémas des configurations (a) empilée et (b) planaire interdigitée couramment utilisées dans la conception de  $\mu$ -SC ([51])

Une autre grandeur ayant un impact sur les performances d'un micro-dispositif est l'épaisseur du matériau actif d'électrode. Il a été démontré que la capacité surfacique d'un micro-dispositif augmente linéairement par rapport à l'épaisseur de matériau actif (jusqu'à 200  $\mu$ m d'épaisseur) (Fig. III.4(a)). En revanche l'augmentation de cette même épaisseur atteint une limite en termes de capacité volumique (Fig. III.4(b)) [126]. Ce phénomène est expliqué par la mauvaise imprégnation de l'intégralité du volume d'un matériau actif de trop forte épaisseur par l'électrolyte. Ceci entraîne la réduction de la proportion volumique du matériau actif impliquée dans le mécanisme de stockage d'énergie qu'il soit de type capacitif ou pseudo-capacitif [51].



**Figure III.4:** Évolution de la capacité (a) surfacique et (b) volumique, d'une couche de CDC en fonction de son épaisseur [51]

La conception de  $\mu$ -SC intégrés nécessite parfois une étape finale d'encapsulation du micro-dispositif, notamment dans le cas de l'utilisation d'électrolytes liquides. Cette étape permet d'éviter les éventuelles fuites de liquides, ainsi que l'altération d'électrolytes sensibles à l'humidité ou à l'oxydation, comme les électrolytes organiques ou certains liquides ioniques. Ainsi, dans ce dernier cas, le procédé d'encapsulation devra s'effectuer sous atmosphère contrôlée (inerte, d'hygrométrie contrôlée) ou sous vide. La température à laquelle s'effectue l'encapsulation est également un paramètre à prendre en compte. Elle ne doit pas excéder la température d'ébullition de l'électrolyte liquide ou de fusion du matériau actif d'électrode. Les procédés d'encapsulation les plus couramment utilisés sont i) le laminage d'un film polymère ou métallique et ii) le positionnement d'un capot hermétique sur le micro-dispositif complet [127]. Ce dernier procédé entraîne inévitablement l'augmentation des dimensions (épaisseur totale et surface d'empreinte) du micro-dispositif. Les procédés utilisés doivent être entièrement compatibles avec les procédés de micro-fabrication mis en œuvre dans l'intégration du micro-dispositif sur puce [51].

Afin de s'affranchir des contraintes inhérentes à l'encapsulation de micro-dispositifs composés d'électrolytes liquides, les  $\mu$ -SC intégrés sont désormais couramment élaborés à partir d'électrolytes solides (e.g. le LIPON, le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>...) ou quasi-solides (e.g. PVA/KOH...) (cf. Partie II.2.2.4 et III.4.4) [51]. Ils sont alors qualifiés de «  $\mu$ -SC intégrés tout-solide ».

L'intégration monolithique — c'est-à-dire en un même bloc — du dispositif de stockage d'énergie aux côtés des autres composants électroniques présente un avantage certain en termes d'efficacité. En effet, la proximité des éléments interconnectés sur un même substrat permet de limiter considérablement les pertes diélectriques inhérentes aux lignes de métallisation (connectiques) les reliant.

### III.4. État de l'art des micro-supercondensateurs intégrés

Les matériaux constituant les éléments des  $\mu$ -SC sont typiquement de même nature que ceux employés pour la conception de supercondensateurs macroscopiques (cf. Partie II.2).

L'état de l'art suivant présente une sélection des  $\mu$ -SC publiés dans la littérature scientifique par type de matériau actif d'électrode, recensant leurs performances en termes de stockage énergétique ainsi que leurs méthodes de fabrication.

#### III.4.1 Les micro-supercondensateurs intégrés à base de carbone

Les matériaux actifs carbonés présentant de grandes surfaces spécifiques ont été exhaustivement étudiés et leurs méthodes de dépôt optimisées pour la conception de supercondensateurs macroscopiques de type EDLC. Cependant le passage à l'échelle microscopique a nécessité le développement de méthodes de dépôts innovantes et adaptées aux dimensions finales du dispositif. En effet, certains de ces matériaux carbonés étant sous la forme de poudre (carbone activé, oignons de carbone, oxyde de graphite), le dépôt d'un liant organique est nécessaire afin d'assurer la cohésion du matériau et son adhésion au collecteur de courant [51]. Afin d'effectuer le dépôt de ces matériaux actifs avec une résolution correcte pour les intégrer dans des microsystèmes, des techniques telles que l'impression par jet d'encre [124], l'électrophorèse [122, 128], la sérigraphie [127], ou encore l'écriture directe par laser [85, 129] ont été développées dès la moitié des années 2000.

En ce qui concerne le dépôt de matériaux carbonés tels que les carbones dérivés de carbures (*CDC*) et les nanotubes de carbone (*CNT*), les méthodes chimiques (dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) [130]) ou physiques (pulvérisation cathodique [131]) ont été employés par les équipes de recherche travaillant sur la conception de micro-dispositifs intégrés.

En 2010, D. Pech *et al.* [124] a réussi à déposer du **carbone activé** (AC) en suspension dans de l'éthylène glycol (solvant) et du polytétrafluoroéthylène (PTFE) (liant organique) par la technique d'impression par jet d'encre. Le dépôt du matériau actif a été effectué sélectivement avec une résolution de 40  $\mu\text{m}$  sur un collecteur de courant en or déposé selon une configuration planaire interdigitée. Les caractérisations du micro-dispositif contenant un électrolyte liquide organique (tétrafluoroborate de tétraéthylammonium ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) dans du carbonate de propylène (PC, 1 mol/L), démontrent le comportement capacitif du  $\mu$ -SC, présentant une capacité spécifique maximale de 2,1  $\text{mF}/\text{cm}^2$  (à une vitesse de balayage de 1  $\text{mV}/\text{s}$ ) sur une gamme de tension de 2,5 V.

En 2012, H. Durou *et al.* [127] utilise la technique de sérigraphie pour déposer de fortes épaisseurs (> 200  $\mu\text{m}$ ) de ce même matériau carboné (le **carbone activé**) en présence de liant organique dans des cavités gravées directement dans un substrat de silicium. Les caractérisations de ce  $\mu$ -SC en présence d'électrolyte organique ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ , 1M), sur une gamme de tension de 2,5 V, indiquent une capacité spécifique de 81  $\text{mF}/\text{cm}^2$  (à 5  $\text{mV}/\text{s}$ ) ainsi qu'une puissance spécifique de 34,4  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . En 2012, H. Durou est le premier à intégrer dans son procédé de fabrication une étape finale d'encapsulation du micro-dispositif, évitant une éventuelle fuite de l'électrolyte liquide.

D. Pech *et al.* [122] a utilisé la technique d'électrophorèse pour effectuer le dépôt d'**oignons de carbone** (OLC) sans liant organique. Le dépôt a été réalisé sur un collecteur de courant en or, selon une configuration planaire interdigitée, avec une résolution de 100  $\mu\text{m}$ . Ce micro-dispositif présente une capacité spécifique de 0,9  $\text{mF}/\text{cm}^2$  mesurée à une grande vitesse de balayage de 100  $\text{V}/\text{s}$ . La valeur record de puissance spécifique (509  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) obtenue avec ce micro-dispositif en présence d'un électrolyte organique ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ , 1M), associé à une constante de temps de 26 ms rivalise avec les performances des condensateurs électrolytiques. Ces performances sont principalement dues à

l'absence de liant organique ainsi qu'à la structure singulière des oignons de carbone, composés de couches graphitiques concentriques dont la surface est totalement accessible aux ions de l'électrolyte [51].

En 2013, W.-W. Liu *et al.* [128] utilise la même technique de dépôt que D. Pech (l'électrophorèse) pour fabriquer un micro-supercondensateur à base de « **boîte quantique de graphène** » (*GQD*). Les électrodes sont déposées en configuration planaire interdigitée avec une résolution de 200  $\mu\text{m}$ , sur une épaisseur de 312 nm. Le micro-dispositif de W.-W. Liu présente une capacité spécifique de 468,1  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , une énergie spécifique de 0,074  $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$  et une puissance spécifique de 7,5  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  (à 1000 V/s) dans un électrolyte aqueux. De plus ce  $\mu\text{-SC}$  affiche des constantes de temps très faibles (103,6  $\mu\text{s}$  dans un électrolyte aqueux et 53,8  $\mu\text{s}$  dans un liquide ionique), du fait de la grande surface spécifique des *GQD* ainsi que de l'abondance de leurs sites actifs.

W. Gao *et al.* [129] réalise en 2011 des électrodes selon diverses configurations (planaires et empilées) à base de **graphène**, par réduction d'oxydes de graphite (*GO*) au moyen de la technique d'écriture directe par laser. Le graphène se forme au contact du faisceau laser et définit ainsi la structure des électrodes. L'oxyde de graphite non réduit étant un bon conducteur ionique ainsi qu'un bon isolant électrique, sert à la fois d'électrolyte et de séparateur. W. Gao obtient une capacité spécifique de 0,51  $\text{mF}/\text{cm}^2$  (à 40 mV/s), une énergie volumique de  $4,3 \times 10^{-4} \text{Wh}/\text{cm}^3$  et une puissance spécifique de 1,7  $\text{W}/\text{cm}^3$  concernant la configuration planaire circulaire.

En 2013, M. F. El-Kady *et al.* [85] utilisera la même technique que W. Gao en se servant d'un laser de graveur de DVD, permettant de produire sur le même disque plus de cent  $\mu\text{-SC}$  à base de **graphène** en moins de 30 minutes. Les performances de ces micro-dispositifs indiquent une capacité spécifique de 2,32  $\text{mF}/\text{cm}^2$ .

En 2013 P. Huang *et al.* [131] s'inspire des travaux de J. Chmiola [126] sur le dépôt physique (par pulvérisation cathodique) de **carbones dérivés de carbures** (*CDC*) en l'absence de liant organique, pour concevoir son propre  $\mu\text{-SC}$  intégré sur substrat de silicium. La gravure ionique réactive d'un film de carbure de titane (TiC), est suivie par sa chloration conduisant à la formation d'un film de *CDC* en configuration planaire interdigitée avec une résolution de 150  $\mu\text{m}$ . Le collecteur de courant (Au) est ensuite sélectivement déposé par évaporation sur le matériau actif (*CDC*). Ce micro-dispositif a une capacité spécifique de 1,5  $\text{mF}/\text{cm}^2$  (à 100 mV/s) sur une gamme en tension de 2 V (électrolyte  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ , 1M), ainsi qu'une puissance spécifique de 84  $\text{mW}/\text{cm}^2$ .

La même année, Y. Q. Jiang *et al.* [130] a fabriqué un micro-dispositif interdigité à base de **nanotubes de carbone à parois multiples alignés verticalement** (*VA-MWCNT*). Ce matériau actif d'une épaisseur de 80  $\mu\text{m}$  a été déposé par dépôt chimique en phase vapeur (*CVD*), sur un collecteur de courant métallique (Mo/Al) avec une résolution d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Les caractérisations du micro-dispositif contenant un liquide ionique (1-Butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([BMIM][BF<sub>4</sub>])) conduisent à une valeur de capacité spécifique de 428  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  (à 50 mV/s) et de puissance spécifique de 0,28  $\text{mW}/\text{cm}^2$ .

Très récemment les performances des  $\mu\text{-SC}$  à base de matériaux actifs d'électrodes carbonés connaissent une nette croissance. Courant 2016, les travaux de B. Xie *et al.* [132] et P. Huang *et al.* [55] sur la conception de  $\mu\text{-SC}$  intégrés à base de **graphène** et de **carbones dérivés de carbures** respectivement, ont notamment permis d'accéder à des valeurs de capacités spécifiques de 3,9  $\text{mF}/\text{cm}^2$  (à 10 mV/s) et de 350  $\text{F}/\text{cm}^3$  (à 20 mV/s) respectivement.

L'état de l'art concernant les  $\mu\text{-SC}$  à base de matériaux carbonés est résumé dans le tableau III.1.

Matériau actif	Électrolyte	Capacité spécifique		Vitesse de balayage (mV/s)	Résolution ( $\mu\text{m}$ )	Référence
		Surfacique (mF/cm <sup>2</sup> )	Volumique (F/cm <sup>3</sup> )			
AC	1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /PC	2,1	—	1	40	[124]
AC	1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /PC	81	—	5	—	[127]
OLC	1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /PC	0,9 1,7	1,35	100 000 1 000	100	[122]
GQD	0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,47	—	1 000 000	200	[128]
rGO	GO hydraté	0,51	3,1	40	—	[129]
rGO	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,32	3,05	—	—	[85]
CDC	1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /PC	1,5	—	100	150	[131]
VA-MWCNT	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	0,428	—	50	50	[130]
rGO	PVA/LiCl	3,9	—	1000	100	[132]
CDC	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	350	20	15	[55]

**Tableau III.1:** État de l'art de micro-supercondensateurs à base de matériaux carbonés tels que les carbones activés (AC), oignons de carbone (OLC), boîte quantique de graphène (GQD), oxyde de graphène réduit (rGO), carbones dérivés de carbures (CDC) et nanotubes de carbone à parois multiples alignés verticalement (VA-MWCNT)

#### III.4.2 Les micro-supercondensateurs intégrés à base d'oxydes métalliques

De manière analogue aux condensateurs macroscopiques, les  $\mu$ -SC voient leur énergie spécifique augmenter avec l'utilisation d'oxydes métalliques en tant que matériau actif d'électrode. Les premiers  $\mu$ -SC à base d'oxydes métalliques datent du début des années 2000. Ils étaient réalisés en configuration empilée, suivant le modèle d'une technologie de stockage d'énergie déjà mûre : les micro-batteries [133].

En 2001, H.-K. Kim *et al.* [134] dépose par pulvérisation cathodique RF des couches minces d'**oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)**, prenant en sandwich un électrolyte couramment employé dans les  $\mu$ -batt. : le LiPON. Il obtient une valeur de capacité volumique de  $2,5 \times 10^{-2}$  F/cm<sup>2</sup>  $\mu\text{m}$  sur une gamme en tension de 2 V. Cette valeur est comparable avec celle de son précédent dispositif à base d'**oxyde de ruthénium (RuO<sub>2</sub>)** en présence de LiPON (38 mF/cm<sup>2</sup>  $\mu\text{m}$ ) [135]. Le dépôt par co-pulvérisation cathodique d'un composite d'oxyde de ruthénium-tungstène (**RuO<sub>2</sub>-W**) permettra à cette équipe de recherche d'atteindre une capacité spécifique de 201 mF/cm<sup>2</sup> (54,2 mF/cm<sup>2</sup>  $\mu\text{m}$ ) en 2003 [136]. Enfin, M.-J. Lee *et al.* remplace en 2006 le LiPON par de l'oxyde de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), un électrolyte à conduction protonique, obtenant des valeurs de capacité volumique de  $9,4 \times 10^{-4}$  F/cm<sup>2</sup>  $\mu\text{m}$  [137].

Dans la recherche de la miniaturisation des dispositifs de stockage d'énergie, C. B. Arnold *et al.* propose l'usinage d'un film de **RuO<sub>2</sub>** par technique laser afin de concevoir un  $\mu$ -SC planaire symétrique (non-interdigité) d'une surface d'empreinte de 2 mm<sup>2</sup> [138]. Les caractérisations de ce micro-dispositif en présence d'un électrolyte liquide aqueux (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) annoncent une capacité massique de 720 F/g, ainsi qu'une énergie massique et une puissance massique de 9 mWh/g et 1100 mW/g respectivement.

C.-C. Liu *et al.* [139] a conçu le premier  $\mu$ -SC en configuration planaire interdigitée à base d'oxyde métallique. Les électrodes de ce micro-dispositif sont constituées de **RuO<sub>2</sub> hydraté** déposé par dépôt électrolytique, sur lequel a été effectuée la croissance de nanotiges de RuO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique réactive. L'utilisation de la photolithographie a permis de déposer les constituants de ce micro-dispositif avec une résolution de 20  $\mu$ m. Sa capacité spécifique maximale a été estimée à 21,4 mF/cm<sup>2</sup> (à 50 mV/s) dans un électrolyte aqueux (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

En 2013, S. Makino *et al.* [140] réalise un  $\mu$ -SC à base de **RuO<sub>2</sub>** en configuration interdigitée avec une résolution record de 5  $\mu$ m. Il est parvenu à ce résultat grâce au procédé de dépôt électrolytique contrôlé qu'il a mis au point. Son  $\mu$ -SC expose une capacité spécifique de 12,6 mF/cm<sup>2</sup> ainsi qu'une énergie massique de 12,5 Wh/kg en présence d'un électrolyte aqueux (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Le RuO<sub>2</sub> est un oxyde métallique qui présente de grandes capacités spécifiques, cependant son coût prohibitif a conduit la communauté des chercheurs travaillant dans le domaine du stockage d'énergie à explorer de nouveaux matériaux pour réaliser leurs dispositifs. En revanche, dans le cas particulier des  $\mu$ -SC, le coût de ce matériau n'est pas aussi contraignant que dans le cas des supercondensateurs macroscopiques, au regard de la faible masse de matériau nécessaire à la conception des électrodes [51].

Dès 2011 M. Xue *et al.* [141] effectue la croissance de nanofibres d'**oxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>)** par la technique d'*electrospinning* afin de concevoir des électrodes interdigitées structurées par gravure microfluidique. Le micro-dispositif inclue un électrolyte polymérique (PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) mais ses caractérisations ont été effectuées en présence d'électrolyte aqueux (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Sa capacité massique a été établie à 338 F/g dans ces conditions.

S. Li *et al.* [142] a également utilisé le **MnO<sub>2</sub>**, déposé par voie chimique en solution afin de concevoir son  $\mu$ -SC en configuration planaire interdigitée avec une résolution de 30  $\mu$ m. Le micro-dispositif, testé en présence d'un électrolyte aqueux (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) présente une capacité spécifique de 30 mF/cm<sup>2</sup>.

I. Nam *et al.* [143] a publié la même année la conception de son  $\mu$ -SC à électrodes de **MnO<sub>2</sub>** déposé par dépôt électrolytique. La configuration planaire interdigitée de ses micro-dispositifs a été réalisée à l'aide du procédé *lift-off* avec une certaine résolution (non communiquée). Le micro-dispositif intégré atteint une capacité spécifique de 1122  $\mu$ F/cm<sup>2</sup> (à 10 mV/s) avec un électrolyte liquide (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

En utilisant le procédé de lithographie à faisceau d'électrons (*Electron-Beam Lithography, EBL*), X. Wang *et al.* [144] a réalisé en 2013 un  $\mu$ -SC en configuration planaire interdigitée avec une résolution de 4  $\mu$ m. Le dépôt de **MnO<sub>2</sub>** par dépôt électrolytique a conduit à une valeur de capacité spécifique de 56,3 mF/cm<sup>2</sup> (à faible densité de courant : 27,2  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>).

Des progrès concernant les micro-dispositifs à base d'oxydes métalliques ont été constatés ces dernières années notamment en termes de capacité de stockage d'énergie. X. Long *et al.* [145] et A. Ferris *et al.* [79] ont publié en 2016 et 2015 leurs travaux concernant la réalisation de  $\mu$ -SC à base de **MnO<sub>2</sub>** et de **RuO<sub>2</sub>** respectivement. Leurs micro-dispositifs présentent respectivement des valeurs de capacités spécifiques de 20 mF/cm<sup>2</sup> et 1220 mF/cm<sup>2</sup>.

L'état de l'art sur les micro-supercondensateurs à base d'oxydes métalliques figure de façon synthétique sur le tableau III.2.

Matériau actif	Électrolyte	Capacité spécifique		Vitesse de balayage (mV/s)	Résolution ( $\mu\text{m}$ )	Référence
		Surfacique (mF/cm <sup>2</sup> )	Volumique (F/cm <sup>2</sup> $\mu\text{m}$ )			
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	LiPON	7,5	2,5 x 10 <sup>-2</sup>			[134]
RuO <sub>2</sub>	LiPON	11,4	38 x 10 <sup>-3</sup>			[135]
RuO <sub>2</sub> -W	LiPON	201	54,2 x 10 <sup>-3</sup>			[136]
RuO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	9,4 x 10 <sup>-4</sup>			[137]
RuO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	320				[138]
h-RuO <sub>2</sub>	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21,4	—	50	20	[139]
RuO <sub>2</sub>	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,6	—	—	5	[140]
MnO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>338 F/g</b>				[141]
MnO <sub>2</sub>	0,2M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	<b>50 F/cm<sup>3</sup></b>	20	30	[142]
MnO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,1	—	10	—	[143]
MnO <sub>2</sub>	—	56,3	—	2	4	[144]
MnO <sub>2</sub>	PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	—	10	—	[145]
RuO <sub>2</sub>	PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1220	—	—	—	[79]

**Tableau III.2:** État de l'art de micro-supercondensateurs à base d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), l'oxyde de ruthénium (RuO<sub>2</sub>), l'oxyde de ruthénium-tungstène (RuO<sub>2</sub>-W), l'oxyde de ruthénium hydraté (h-RuO<sub>2</sub>) et l'oxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>)

### III.4.3 Les micro-supercondensateurs intégrés à base de polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont des matériaux pseudo-capacitifs, tout comme les oxydes métalliques décrits précédemment. Ils sont fréquemment utilisés comme matériaux actifs d'électrodes pour  $\mu$ -SC. Outre leur modeste coût, les polymères conducteurs présentent l'avantage d'être synthétisés localement par voie électrochimique, à l'instar des oxydes métalliques, facilitant considérablement l'intégration des micro-dispositifs qu'ils constituent [51]. Ces matériaux présentent de grandes capacités spécifiques mais une cyclabilité très limitée.

J.-H. Sung *et al.* [146] a élaboré en 2003 un des premiers  $\mu$ -SC intégré en configuration planaire interdigitée, et le premier  $\mu$ -SC intégré composé d'électrodes à base de polymère conducteur (dans ce cas précis le **Polypyrrole (Ppy)**) déposé électrochimiquement. Les caractérisations électrochimiques de son micro-dispositif ont conduit à une valeur de capacité de 5,2 mF en présence d'un électrolyte organique (0,5M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (ACN)) sur une gamme de tension de 1,4 V.

En 2003, W. Sun *et al.* [147] réalise une structuration tridimensionnelle du substrat par gravure ionique réactive afin d'y déposer par polymérisation électrochimique un film de **polypyrrole**. Ses micro-dispositifs présentent une capacité spécifique de 56 mF/cm<sup>2</sup> (à 20 mV/s) en association avec un électrolyte aqueux.

En 2011, M. Beidaghi *et al.* [148] a également utilisé la structuration tridimensionnelle du substrat, par la technique dite « C-MEMS » (en l'occurrence la création de piliers de carbone) afin de déposer sur cette structure à fort rapport d'aspect du **polypyrrole** par polymérisation électrochimique. La capacité spécifique des micro-dispositifs ainsi réalisés atteint 78,35 mF/cm<sup>2</sup> (à 20 mV/s) en présence d'un électrolyte aqueux (KCl).

Les méthodes de structuration tridimensionnelle utilisées par W. Sun et M. Beidaghi permettent d'accroître significativement la surface spécifique du matériau d'électrode afin d'atteindre des performances en termes de capacités spécifiques plus élevées (cf. Éq. I.4).

Récemment, le procédé de fabrication d'un  $\mu$ -SC à base d'un polymère conducteur différent du Ppy, le Poly(3,4-EthylèneDiOxyThiophène (PEDOT), a été publié par N. Kurra *et al.* en 2015 [149]. Les caractérisations de ses micro-dispositifs démontrent une capacité spécifique maximale de 9 mF/cm<sup>2</sup> (à une densité de courant de 35  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) en présence d'un électrolyte aqueux ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Le tableau III.3 reprend de façon synthétique l'état de l'art des micro-supercondensateurs à base de polymères conducteurs présenté dans cette section.

Matériau actif	Électrolyte	Capacité spécifique		Vitesse de balayage (mV/s)	Résolution ( $\mu\text{m}$ )	Référence
		Surfacique (mF/cm <sup>2</sup> )	Volumique (F/cm <sup>3</sup> )			
Ppy	0,5M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$	<b>5,2 mF</b>				<b>[146]</b>
Ppy	0,5M NaCl	56	—	20	—	<b>[147]</b>
Ppy	KCl	78,35	—	20	—	<b>[148]</b>
PEDOT	$\text{H}_2\text{SO}_4$	9	—	—	—	<b>[149]</b>

**Tableau III.3:** État de l'art de micro-supercondensateurs à base de polymères conducteurs tels que le Polypyrrole (Ppy) ou le Poly(3,4-EthylèneDiOxyThiophène) (PEDOT)

#### III.4.4 Les électrolytes pour micro-supercondensateurs intégrés

Les électrolytes classiquement utilisés pour l'élaboration de micro-supercondensateurs intégrés sont les électrolytes polymères gélifiés et les ionogels. Ils permettent la réduction de leur masse et de leur épaisseur totale en évitant l'utilisation de capots hermétiques d'encapsulation (cf. Partie III.3). En outre, l'utilisation d'un tel électrolyte ne dégrade nullement les performances électrochimiques du micro-dispositif intégré. La comparaison des caractérisations électrochimiques de  $\mu$ -SC contenant d'une part un électrolyte aqueux liquide ( $H_3PO_4$ ) et d'autre part une matrice polymère (PVA/ $H_3PO_4$ ), ne révèle aucune différence entre leurs valeurs de capacité spécifique ni entre leurs valeurs de résistance interne [84, 85]. En revanche les valeurs de capacité surfacique d'un  $\mu$ -SC atteignent un palier maximum lorsque l'épaisseur du matériau actif d'électrode devient trop importante. Ce phénomène est lié à la pénétration limitée de l'électrolyte polymère au sein du réseau poreux du matériau actif, contrairement à un électrolyte liquide. Ainsi, l'utilisation d'électrolytes quasi-solides reste limitée à la conception de micro-dispositifs de stockage d'énergie d'épaisseurs de matériaux actifs modérées [84]. M. Kaempgen *et al.* [84] définit cette épaisseur à 2  $\mu m$  dans le cas de matériaux actifs à base de nanotubes de carbones associés à un électrolyte polymère (PVA/ $H_3PO_4$ ), dépendamment du ratio PVA/ $H_3PO_4$ . L'utilisation de ce type d'électrolyte nécessite une taille de pores supérieure à 20 nm afin de s'assurer de la pénétration de l'électrolyte dans le volume de l'électrode [79, 136, 150–152].

#### III.4.5 Les collecteurs de courant pour micro-supercondensateurs intégrés

Comme le montre l'état de l'art présenté dans les sections précédentes (Parties III.4.1 à III.4.3), la (quasi-)totalité des  $\mu$ -SC rapportés dans la littérature est constituée de collecteurs de courant métalliques (Au, Pt, Ti, Ni ...) bidimensionnels denses en raison de leur grande conductivité électrique et de leur inertie chimique vis-à-vis de l'électrolyte. Ils sont constitués ainsi afin de remplir leur rôle premier consistant à collecter les électrons générés à l'interface du matériau actif afin de les transférer dans le circuit électrique extérieur (cf. Partie II.2.1.2).

Cependant ces dernières années, de plus en plus de macro- et micro-dispositifs de stockage d'énergie intègrent un collecteur de courant de même nature chimique mais présentant également une structure tridimensionnelle à forte surface spécifique. Le but de cette structuration est d'accroître significativement la capacité spécifique du dispositif en cumulant les contributions i) de la surface spécifique créée au sein du matériau actif et ii) de la surface spécifique du collecteur de courant.

Parmi ces collecteurs de courant spécifiques, l'or nanoporeux est fréquemment utilisé dans la conception de SC [65, 80] et à fortiori de  $\mu$ -SC [64, 79].



**L**'étude bibliographique menée au cours de ce premier chapitre nous permet de motiver notre choix de développer des micro-supercondensateurs originaux dans le but d'assurer l'autonomie énergétique d'objets connectés.

Dans un premier temps, la présentation du principe de fonctionnement des différents types de supercondensateurs a montré que le condensateur à double couche électrique (EDLC) possède de nombreux attraits dans le contexte de notre projet. En effet, le fait que l'énergie soit stockée de façon électrostatique offre i) une durée de vie accrue, ii) un temps de charge/décharge réduit et iii) une puissance spécifique importante du dispositif. Ces propriétés, complémentaires à celles des batteries, donnent la possibilité de réaliser une unité de stockage d'énergie robuste et efficace.

Dans la seconde partie, la description des différents éléments qui constituent le supercondensateur a mis en évidence le fait que les supercondensateurs EDLC imposent l'utilisation d'un matériau d'électrode présentant à la fois une bonne conductivité électrique et une grande surface spécifique. Ces caractéristiques permettent de maximiser sa capacité à stocker de l'énergie. D'autre part, le matériau d'électrode doit être chimiquement inerte vis-à-vis de l'électrolyte afin de préserver la durée de vie du dispositif. Les matériaux carbonés répondent à ces exigences. Ils constituent depuis plus d'un demi-siècle le matériau actif le plus étudié. Parallèlement, l'état de l'art sur les supercondensateurs a permis de mettre en avant l'intérêt de développer des électrodes homogènes pour lesquelles le matériau actif et le collecteur de courant sont de même nature. La réalisation de ce type d'électrode limite notamment les problèmes de résistance interne générés à l'interface électrode/électrolyte. D'autre part il a été montré que l'or, en raison de ses propriétés électriques et de sa grande inertie chimique est fréquemment utilisé comme collecteur de courant dans les publications récentes. En effet, l'or est un élément chimique faisant partie de la classe des métaux nobles, ce qui signifie qu'il ne subit aucune oxydation. L'or à l'état métallique résiste à la corrosion pouvant se produire en présence d'humidité ainsi qu'à l'attaque par la plupart des acides. Outre son excellente stabilité chimique, l'or possède de bonnes propriétés mécaniques (il constitue le métal le plus ductile tout en possédant une densité de 19,32) ainsi qu'une conductivité électrique de  $45,2 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$  — la troisième meilleure conductivité électrique parmi les métaux après l'argent ( $63 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ) et le cuivre ( $59,6 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ).

Enfin, la dernière partie du chapitre, consacrée aux micro-supercondensateurs intégrés, a permis, à travers l'étude de l'état de l'art, de faire un bilan à la fois sur les matériaux d'électrodes, les types d'électrolytes, mais également sur les configurations existantes (empilée ou planaire interdigitée) pour l'assemblage des micro-supercondensateurs. Nous avons retenu la configuration planaire interdigitée dans la mesure où elle présente de nombreux avantages et est plus simple à mettre en œuvre. Elle permet de s'affranchir de la présence d'un séparateur et limite le risque de court-circuit entre les électrodes. Le type d'électrolyte sélectionné est l'électrolyte polymère gélifié. Cet électrolyte, qualifié de « quasi-solide », permet de s'affranchir d'une étape supplémentaire d'encapsulation du dispositif.

Ainsi, après analyse de ces différents éléments, nous avons choisi d'élaborer des micro-supercondensateurs intégrés originaux. L'originalité principale réside dans la réalisation de films d'or poreux pour constituer l'électrode, et de l'utiliser à la fois comme matériau actif et comme collecteur de courant.

Au cours des chapitres suivants nous allons décrire les étapes du procédé de fabrication permettant d'élaborer ces micro-supercondensateurs à base d'or nanoporeux.

*Le chapitre 2 sera consacré au développement de films d'or sur substrat de silicium par des méthodes de chimie en solution compatibles avec les procédés de micro-fabrication. L'objectif de cette partie étant de mettre en œuvre un procédé permettant la conception de films d'or adhérents sur silicium.*

*Le chapitre 3 sera consacré dans un premier temps à l'optimisation et au contrôle de la porosité des films d'or, afin de contrôler la structure du matériau d'électrode. Dans un second temps, ce chapitre sera dédié à l'intégration des micro-électrodes d'or nanoporeux sous la forme de peignes interdigités ainsi qu'au dépôt de l'électrolyte polymère gélifié.*

*Enfin, le chapitre 4 sera consacré à la caractérisation électrochimique et à l'étude des performances de stockage d'énergie des micro-dispositifs réalisés dans les chapitres précédents, démontrant ainsi le potentiel de ce type de micro-supercondensateurs originaux.*

---

## Références Bibliographiques

---

- 1 Gallo, A.B., Simões-Moreira, J.R., Costa, H.K.M., Santos, M.M., Moutinho dos Santos, E., **2016**. Energy storage in the energy transition context: A technology review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65, 800–822
- 2 Aneke, M., Wang, M., **2016**. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. *Applied Energy* 179, 350–377
- 3 Kötz, R., Carlen, M., **2000**. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 45, 2483–2498
- 4 Simon, P., Gogotsi, Y., **2008**. Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials* 7, 845–854
- 5 Yan, J., Wang, Q., Wei, T., Fan, Z., **2014**. Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials* 4, 1300816
- 6 Wang, G., Zhang, L., Zhang, J., **2012**. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 41, 797–828
- 7 Beauger, A., **2007**. Condensateurs. *Ed. Techniques Ingénieur. E1 925*, 2–21
- 8 <http://www.mouser.fr/?gclid=CNnE46Xpn9QCFYOVGwodxHkLiA>
- 9 Simon, P., Microsystèmes pour le stockage électrochimique de l'énergie
- 10 Robert, J., Alzieu, J., **2004**. Accumulateurs—Considérations théoriques. *Ed. Techniques Ingénieur. D3 351*, 2–10
- 11 Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A., Kötz, R., **2005**. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon* 43, 1303–1310
- 12 Lassègues, J.-C., **2001**. Supercondensateurs. *Ed. Techniques Ingénieur. D3 334*, 2–22
- 13 Dupont, M.F., Donne, S.W., **2016**. Charge storage mechanisms in electrochemical capacitors: Effects of electrode properties on performance. *Journal of Power Sources* 326, 613–623
- 14 Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., Zhang, L., **2009**. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 4889–4899
- 15 Aida, T., Yamada, K., Morita, M., **2006**. An advanced hybrid electrochemical capacitor that uses a wide potential range at the positive electrode. *Electrochem Solid-State Lett.* 9, A534–6
- 16 Burke, A., **2000**. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of power sources* 91, 37–50

- 17 [https://en.wikipedia.org/wiki/Electric\\_double-layer\\_capacitor](https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_double-layer_capacitor)
- 18 Multon, B., Aubry, J., Haessig, P., Ben Ahmed, H., **2013**. Systèmes de stockage d'énergie électrique. *Ed. Techniques Ingénieur. B E 8 100*, 2–27
- 19 Conway, B. E., **2013**. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. *Springer Science & Business Media*
- 20 Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F., **2006**. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources 157*, 11–27
- 21 Jayalakshmi, M., Balasubramanian, K., **2008**. Simple capacitors to supercapacitors—an overview. *Int. J. Electrochem. Sci 3*, 1196–1217
- 22 Courtot, J.-C., *Manuel de Physique*, Ch. Courtot, **1878**. p. 28 : bouteille de Leyde
- 23 [https://fr.wikipedia.org/wiki/Bouteille\\_de\\_Leyde](https://fr.wikipedia.org/wiki/Bouteille_de_Leyde)
- 24 Becker, H. Y., **1957**. Low voltage electrolytic capacitor, *U.S. patent office. 2,800,616*
- 25 Righttime, R. A., **1966**. Electric energy storage apparatus, *U.S. patent office. 3,288,641*
- 26 Boos, D. L., **1970**. Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes, *U.S. patent office. 3,53,963*
- 27 Sharma, P., Bhatti, T.S., **2010**. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management, 51 (12)*, 2901–2912
- 28 Sekido, S., Muranaka, T., Yoshino, Y., Mori, H., **1980**. Gold capacitor–Double-layer capacitor of Matsushita Electric Industrial Co., *Nation. Technic. Report, 26*, 220–230
- 29 Bullard, G.L., Sierra-Alcazar, H.B., Lee, H.L., Morris, J.L., **1989**. Operating principles of the ultracapacitor. *IEEE Transactions on Magnetics, vol. 25*, 102–106
- 30 <http://www.maxwell.com>
- 31 Progress towards sustainable transportation, **2000**. *IEA Implementing Agreement for Hybrid and Electric Vehicle Technologies and Programmes*
- 32 Long, J. W., Brousse, T., Bélanger, D., **2015**. Electrochemical Capacitors: fundamentals to applications. *Journal of electrochemical society, 162 (5)*, Y3
- 33 Sarangapani, S., Tilak, B.V., Chen, C.-P., **1996**. Materials for electrochemical capacitors theoretical and experimental constraints. *Journal of the Electrochemical Society 143*, 3791–3799
- 34 Helmholtz, H., **1853**. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche, *Annalen der Physik und Chemie 165 (6)*, 211–233
- 35 Gouy, G., **1910**. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *Journal*

- of Physics*, 9(1), 457
- 36 Chapman, D. L., **1913**. A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philo. Mag., Series 6*, 25(148), 475
- 37 Stern, O., **1924**. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 30, 508
- 38 Pilon, L., Wang, H., d' Entremont, A., **2015**. Recent Advances in Continuum Modeling of Interfacial and Transport Phenomena in Electric Double Layer Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society* 162, A5158–A5178
- 39 Bagockij, V.S., **2006**. Fundamentals of electrochemistry. *Wiley-Interscience, Hoboken, NJ*
- 40 Endo, M., Takeda, T., Kim, Y.J., Koshiba, K., Ishii, K., **2001**. High power electric double layer capacitor (EDLC's)–from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. *Carbon science* 1, 117–128
- 41 González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., Mysyk, R., **2016**. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58, 1189–1206
- 42 Helmholtz, H.V., **1879**. Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der Physik* 243, 337–382
- 43 Zhang, L.L., Zhao, X.S., **2009**. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews* 38, 2520
- 44 Frackowiak, E., Beguin, F., **2001**. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39, 937–950
- 45 Shi, H., **1996**. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochim Acta*, 41(10), 1633–9
- 46 Qu, D., **2002**. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *J Power Sources*, 109(2), 403–11
- 47 Kim, Y., Horie, Y., Ozaki, S., Matsuzawa, Y., Suezaki, H., Kim, C., **2004**. Correlation between the pore and solvated ion size on capacitance uptake of PVDC-based carbons. *Carbon*, 42(8–9), 1491–500
- 48 Chmiola, J., **2006**. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science* 313, 1760–1763
- 49 Andrieu, X., **2000**. Energy Storage Systems in Electronics. *New Trends Electrochem. Technol.* 1 521
- 50 Winter, M., Brodd, R.J., **2004**. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews* 104, 4245–4270
- 51 Brunet, M., Pech, D., **2012**. Micro-supercondensateurs : enjeux technologiques et applications. *Ed. Techniques Ingénieur. RE210*

- 52 Frackowiak, E., **2007**. Carbon materials for supercapacitor application. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 1774
- 53 Simon, P., Gogotsi, Y., **2013**. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. *Accounts of Chemical Research* **46**, 1094–1103
- 54 <http://www.acarbons.com>
- 55 Huang, P., Lethien, C., Pinaud, S., Brousse, K., Laloo, R., Turq, V., ... Chaudret, B., **2016**. On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors. *Science*, **351**(6274), 691–695
- 56 <http://www.ifm.eng.cam.ac.uk>
- 57 <http://physicsworld.com>
- 58 International union of pure and applied chemistry, *Pure and Appl. Chem. Vol. 57, No.4*, 603–619
- 59 Conway, B.E., Pell, W.G., **2003**. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry* **7**, 637–644
- 60 Brousse, T., Bélanger, D., Long, J.W., **2015**. To be or not to be pseudocapacitive? *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A5185–A5189
- 61 Trasatti, S., Buzzanca, G., **1971**. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **29**, A1–A5
- 62 Trasatti, S., Kurzweil, P., **1994**. Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores. *Platinum Metals Review* **38**, 46–56
- 63 Conway, B.E., **1991**. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *Journal of the Electrochemical Society* **138**, 1539
- 64 Zeng, Z., Long, X., Zhou, H., Guo, E., Wang, X., Hu, Z., **2015**. On-chip interdigitated supercapacitor based on nano-porous gold/manganese oxide nanowires hybrid electrode. *Electrochimica Acta* **163**, 107–115
- 65 Mele, C., Catalano, M., Taurino, A., Bozzini, B., **2013**. Electrochemical fabrication of nanoporous gold-supported manganese oxide nanowires based on electrodeposition from eutectic urea/choline chloride ionic liquid. *Electrochimica Acta* **87**, 918–924
- 66 Donne, S.W., Hollenkamp, A.F., Jones, B.C., **2010**. Structure, morphology and electrochemical behaviour of manganese oxides prepared by controlled decomposition of permanganate. *J. Power Sources* **195**, 367
- 67 Zhang, L.C., Kang, L.P., Lv, H., Su, Z.K., Ooiand, Z.K., Liu, H., **2008**. Controllable synthesis, characterization, and electrochemical properties of manganese oxide nanoarchitectures. *J. Mater. Res.* **23**, 780
- 68 Subramanian, V., Zhu, H., Wei, B., **2008**. Alcohol-assisted room temperature synthesis of

- different nanostructured manganese oxides and their pseudocapacitance properties in neutral electrolyte. *Chemical Physics Letters* 453, 242–249
- 69 Mastragostino, M., Soavi, F., Arbizzani, C., Van Schalkwijk, W., Scrosati, B., **2002**. Advances in Lithium-ion Batteries, *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, 481
- 70 Mastragostino, M., Arbizzani, C., Soavi, F., **2002**. Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors. *Solid State Ionics* 148, 493
- 71 Naoi, K., Oura, Y., Tsujimoto, H., **1996**. Proceedings of the Electrochemical Society, vol. 96-25, *the Electrochemical Society, Pennington, NJ*, 120
- 72 Snook, G.A., Kao, P., Best, A.S., **2011**. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources* 196, 1–12
- 73 Lota, K., Khomenko, V., Frackowiak, E., **2004**. Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65, 287
- 74 Naoi, K., Simon, P., **2008**. New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society (JES)* 17, 34–37
- 75 Chuang C.-M., Huang C.-W., Teng H., Ting J.-M., **2010**. Effects of carbon nanotube grafting on the performance of electric double layer capacitors. *Energy Fuels* 24(12), 6476–82
- 76 Marquet, A., Levillain, C., Davriu, A., Laurent, S., JAUD, P., **1998**. Stockage d'électricité dans les systèmes électriques. *Ed. Techniques Ingénieur, Génie électrique* 8. D4030–1
- 77 Bonnefoi, L., Simon, P., Fauvarque, J. F., Sarrazin, C., Dugast, A., **1999**. Electrode optimisation for carbon power supercapacitors. *J. Power Sources* 79, 37
- 78 Beguin, F., Frackowiak, E., **2013**. Supercapacitors: Materials, Systems and Applications, Vol. 1, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*
- 79 Ferris, A., Garbarino, S., Guay, D., Pech, D., **2015**. 3D RuO<sub>2</sub> Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy. *Advanced Materials* 27, 6625–6629
- 80 Lang, X., Zhang, L., Fujita, T., Ding, Y., Chen, M., **2012**. Three-dimensional bicontinuous nanoporous Au/polyaniline hybrid films for high-performance electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources* 197, 325–329
- 81 Kim, J.H., Shin, K.H., Jin, C.S., Kim, D.K., Lim, Y.G., Park, J.H., Lee, Y.S., Joo, J.S., Lee, K.H., **2001**. The effect of nickel foam current collector in carbon electrode based electric double layer capacitor. *Electrochemistry* 69, 853
- 82 Tassin, N., Bronoel G, Fauvarque, J.-F., Bispo-Fonseca, I., **1997**. Effect of three-dimensional current collectors on supercapacitors characteristics. *Journal of power sources* 65, 61–64
- 83 Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., Tanaike, O., Hatori, H., Yumura, M., Iijima, S., **2006**. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nature Materials* 5,

- 987–994
- 84 Kaempgen, M., Chan, C.K., Ma, J., Cui, Y., Gruner, G., **2009**. Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 9, 1872–1876
- 85 El-Kady, M.F., Kaner, R.B., **2013**. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nature Communications* 4, 1475
- 86 Lang, X.Y., Yuan, H.T., Iwasa, Y., Chen, M.W., **2011**. Three-dimensional nanoporous gold for electrochemical supercapacitors. *Scripta Materialia* 64, 923–926
- 87 Pell, W.G., Conway, B.E., **2001**. Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500, 121–133
- 88 Zheng, J. P., Jow, T. R., **1997**. The Effect of Salt Concentration in Electrolytes on the Maximum Energy Storage for Double Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 144, 2417
- 89 Armand, M., Endres F., MacFarlane D.R., Ohno H., Scrosati B., **2009**. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat Mater* 8 (8), 621–9
- 90 Galiński, M., Lewandowski, A., Stępnia, I., **2006**. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta* 51, 5567–5580
- 91 Rose, M. F., Johnson, C., Owens, T., Stephens, T., **1994**. Limiting factors for carbon-based chemical double-layer capacitors. *J. Power Sources* 47, 303
- 92 Haas, O., Cairns, E.J., **1999**. Electrochemical energy storage. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* 95, 163
- 93 Ue, M., Ida, K., Mori, S., **1994**. Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors. *Journal of electrochemistry society* 141(11), 2998–2995
- 94 Inagaki, M., Konno, H., Tanaike, O., **2010**. Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of power sources* 195, 7880–7903
- 95 Sun, J., Forsyth, M., MacFarlane, D. R., **1998**. Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion. *J. Phys. Chem. B* 102, 8858–8864
- 96 McEwen, A. B., Ngo, LeCompte, H. L. K., Goldman, J., **1999**. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. *J. Electrochem. Soc.* 146(5), 1687–1695
- 97 Widegren, J. A., Saurer, E. M., Marsh, K. M., Magee, J. W., **2005**. Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity. *J. Chem. Thermodyn.* 37, 569–575
- 98 Hall, P.J., Mirzaeian, M., Fletcher, S.I., Sillars, F.B., Rennie, A.J.R., Shitta-Bey, G.O., Wilson, G., Cruden, A., Carter, R., **2010**. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy & Environmental Science* 3, 1238

- 99 Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., Frackowiak, E., **2014**. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials* 26, 2219–2251
- 100 Lazzari, M., Soavi, F., Mastragostino, M., **2008**. High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes. *Journal of power sources* 178, 490
- 101 Handa, N., Sugimoto, T., Yamagata, M., Nikuta, K., Kono, M., Ishikawa, M., **2008**. A neat ionic liquid electrolyte based on FSI anion for electric double layer capacitor. *Journal of power sources* 185, 1585
- 102 MacFarlane, D.R., Tachikawa, N., Forsyth, M., Pringle, J.M., Howlett, P.C., Elliott, G.D., Davis, J.H., Watanabe, M., Simon, P., Angell, C.A., **2014**. Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* 7, 232–250
- 103 Lewandowski, A., **2003**. Electrochemical capacitors with polymer electrolytes based on ionic liquids. *Solid State Ionics* 161, 243–249
- 104 Balducci, A., **2016**. Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article. *Journal of Power Sources* 326, 534–540
- 105 Lin, R., Taberna, P.-L., Fantini, S., Presser, V., Pérez, C.R., Malbosc, F., Rupesinghe, N.L., Teo, K.B.K., Gogotsi, Y., Simon, P., **2011**. Capacitive Energy Storage from -50 to 100°C Using an Ionic Liquid Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2, 2396–2401
- 106 Schroeder, M., Isken, P., Winter, M., Passerini, S., Lex-Balducci, A., Balducci, A., **2013**. An Investigation on the Use of a Methacrylate-Based Gel Polymer Electrolyte in High Power Devices. *Journal of the Electrochemical Society* 160, A1753–A1758
- 107 Gao, H., Lian, K., **2011**. High rate all-solid electrochemical capacitors using proton conducting polymer electrolytes. *Journal of Power Sources* 196, 8855–8857
- 108 Gao, H., Lian, K., **2011**. Proton conducting heteropoly acid based electrolyte for high rate solid electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society* 158, A1371–A1378
- 109 Dubal, D.P., Holze, R., **2013**. All-solid-state flexible thin film supercapacitor based on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stacked nanosheets with gel electrolyte. *Energy* 51, 407–412
- 110 Tiruye, G.A., Muñoz-Torrero, D., Palma, J., Anderson, M., Marcilla, R., **2016**. Performance of solid state supercapacitors based on polymer electrolytes containing different ionic liquids. *Journal of Power Sources* 326, 560–568
- 111 Guo, Y., Zhou, X., Tang, Q., Bao, H., Wang, G., Saha, P., **2016**. A self-healable and easily recyclable supramolecular hydrogel electrolyte for flexible supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 4, 8769–8776
- 112 Latoszinska, A. A., Zukowska, G. Z., Rutkowska I. A., Taberna, P. L., Simon, P. Kulesza P. J. Wiczorek, W., **2015**. Non aqueous gel polymer electrolyte with phosphoric acid ester and its application for quasi solid-state supercapacitors. *Journal of power source* 274, 1147–1154
- 113 Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., Zhang, J., **2015**. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 44, 7484–7539

- 114 Shaplov, A.S., Marcilla, R., Mecerreyes, D., **2015**. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s. *Electrochimica Acta* 175, 18–34
- 115 Vioux, A., Viau, L., Volland, S., Le Bideau, J., **2010**. Use of ionic liquids in sol-gel-ionogels and applications. *Comptes Rendus Chimie* 13, 242–255
- 116 Negre, L., Daffos, B., Turq, V., Taberna, P.L., Simon, P., **2016**. Ionogel-based solid-state supercapacitor operating over a wide range of temperature. *Electrochimica Acta* 206, 490–495
- 117 Néouze, M.-A., Le Bideau, J., Gaveau, P., Bellayer, S., Vioux, A., **2006**. Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks. *Chemistry of Materials* 18, 3931–3936
- 118 Le Bideau, J., Viau, L., Vioux, A., **2011**. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* 40, 907–925
- 119 Schneuwly, A., Gallay, R., **2000**. Properties and applications of supercapacitors: From the state-of-the-art to future trends. *Rossens, Switzerland. Proceeding PCIM 2000*
- 120 Beidaghi, M., Gogotsi, Y., **2014**. Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. *Energy & Environmental Science* 7, 867
- 121 Long, J.W., Dunn, B., Rolison, D.R., White, H.S., **2004**. Three-Dimensional Battery Architectures. *Chemical Reviews* 104, 4463–4492
- 122 Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Taberna, P.-L., Simon, P., **2010**. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotechnology* 5, 651–654
- 123 In, H. J., Kumar, S., Shao-Horn, Y., Barbastathis, G., **2006**. Origami fabrication of nanostructured, three-dimensional devices: electrochemical capacitors with carbon electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 88, 0831041
- 124 Pech, D., Brunet, M., Taberna, P.-L., Simon, P., Fabre, N., Mesnilgrete, F., Conédéra, V., Durou, H., **2010**. Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources* 195, 1266–1269
- 125 Pech, D., Brunet, M., Dinh, T.M., Armstrong, K., Gaudet, J., Guay, D., **2013**. Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors. *Journal of Power Sources* 230, 230–235
- 126 Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P.L., Simon, P., Gogotsi, Y., **2010**. Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors. *Science* 328, 480–483
- 127 Durou, H., Pech, D., Colin, D., Simon, P., Taberna, P.-L., Brunet, M., **2012**. Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy. *Microsystem Technologies* 18, 467–473
- 128 Liu, W.-W., Feng, Y.-Q., Yan, X.-B., Chen, J.-T., Xue, Q.-J., **2013**. Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots. *Advanced Functional Materials* 23, 4111–4122

- 129 Gao, W., Singh, N., Song, L., Liu, Z., Reddy, A.L.M., Ci, L., Vajtai, R., Zhang, Q., Wei, B., Ajayan, P.M., **2011**. Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films. *Nature Nanotechnology* 6, 496–500
- 130 Jiang, Y.Q., Zhou, Q., Lin, L., **2009**. Planar MEMS supercapacitor using carbon nanotube forests, in: *Micro Electro Mechanical Systems, 2009. MEMS 2009. IEEE 22nd International Conference on. IEEE*, 587–590
- 131 Huang, P., Heon, M., Pech, D., Brunet, M., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y., Lofland, S., Hettlinger, J.D., Simon, P., **2013**. Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips. *Journal of Power Sources* 225, 240–244
- 132 Xie, B., Wang, Y., Lai, W., Lin, W., Lin, Z., Zhang, Z., Zou, P., Xu, Y., Zhou, S., Yang, C., Kang, F., Wong, C.-P., **2016**. Laser-processed graphene based micro-supercapacitors for ultrathin, rollable, compact and designable energy storage components. *Nano Energy* 26, 276–285
- 133 Yoon, Y. S., Cho, W. I., Lim, J. H., Choi, D. J., **2001**. Solid state thin film capacitors with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films. *Journal of power sources* 101, 126–129
- 134 Kim, H.-K., Cho, S.-H., Ok, Y.-W., Seong, T.-Y., Yoon, Y.S., **2003**. All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 21, 949
- 135 Lim, J.H., Choi, D.J., Kim, H.-K., Cho, W.I., Yoon, Y.S., **2001**. Thin Film Supercapacitors Using a Sputtered RuO<sub>2</sub> Electrode. *Journal of the Electrochemical Society* 148, A275
- 136 Kang, Y.J., Yoo, Y., Kim, W., **2016**. 3-V Solid-State Flexible Supercapacitors with Ionic-Liquid-Based Polymer Gel Electrolyte for AC Line Filtering. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8, 13909–13917
- 137 Lee, M.-J., Kim, J.S., Choi, S.H., Lee, J.J., Kim, S.H., Jee, S.H., Yoon, Y.S., **2006**. Characteristics of thin film supercapacitor with ruthenium oxide electrode and Ta<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> solid oxide thin film electrolyte. *Journal of Electroceramics* 17, 639–643
- 138 Arnold, C.B., wartena, R.C., swider-lyons, K.E., Pique, A., **2003**. Direct-Write Planar Micro-ultracapacitors by Laser Engineering. *J. Electrochem. Soc.* 150 (5), A571–5
- 139 Liu, C.-C., Tsai, D.-S., Susanti, D., Yeh, W.-C., Huang, Y.-S., Liu, F.-J., **2010**. Planar ultracapacitors of miniature interdigital electrode loaded with hydrous RuO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> nanorods. *Electrochimica Acta* 55, 5768–5774
- 140 Makino, S., Yamauchi, Y., Sugimoto, W., **2013**. Synthesis of electro-deposited ordered mesoporous RuO<sub>x</sub> using lyotropic liquid crystal and application toward micro-supercapacitors. *Journal of Power Sources* 227, 153–160
- 141 Xue, M., Xie, Z., Zhang, L., Ma, X., Wu, X., Guo, Y., Song, W., Li, Z., Cao, T., **2011**. Microfluidic etching for fabrication of flexible and all-solid-state micro supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nanoscale* 3, 2703
- 142 Li, S., Wang, X., Shen, C., Wang, J., Kang, F., **2012**. Nanostructured manganese dioxides as active materials for micro-supercapacitors. *Micro & Nano Letters* 7, 744

- 143 Nam, I., Kim, G.-P., Park, S., Park, J., Kim, N.D., Yi, J., **2012**. Fabrication and design equation of film-type large-scale interdigitated supercapacitor chips. *Nanoscale* 4, 7350
- 144 Wang, X., Myers, B.D., Yan, J., Shekhawat, G., Dravid, V., Lee, P.S., **2013**. Manganese oxide micro-supercapacitors with ultra-high areal capacitance. *Nanoscale* 5, 4119
- 145 Long, X., Zeng, Z., Guo, E., Shi, X., Zhou, H., Wang, X., **2016**. Facile fabrication of all-solid-state flexible interdigitated MnO<sub>2</sub> supercapacitor via in-situ catalytic solution route. *Journal of Power Sources* 325, 264–272
- 146 Sung, J.-H., Kim, S.-J., Lee, K.-H., **2003**. Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes. *Journal of Power Sources* 124, 343–350
- 147 Sun, W., Zheng, R., Chen, X., **2010**. Symmetric redox supercapacitor based on micro-fabrication with three-dimensional polypyrrole electrodes. *Journal of Power Sources* 195, 7120–7125
- 148 Beidaghi, M., Wang, C., **2011**. Micro-supercapacitors based on three dimensional interdigital polypyrrole/C-MEMS electrodes. *Electrochimica Acta* 56, 9508–9514
- 149 Kurra, N., Hota, M.K., Alshareef, H.N., **2015**. Conducting polymer micro-supercapacitors for flexible energy storage and Ac line-filtering. *Nano Energy* 13, 500–508
- 150 Kim, C. Y., Jang, A. R., Cho, K. Y., **2012**. Optimization of pore structures and supercapacitor properties of carbon aerogel electrodes. *Asian journal of chemistry* 24, 4205–4212
- 151 Sato, T., Marukane, S., Morinaga, T., Kamijo, T., Arafune, H., Tsujii, Y., **2015**. High voltage electric double layer capacitor using a novel solid-state polymer electrolyte. *Journal of Power Sources* 295, 108–116
- 152 Zeng, Z., Zhou, H., Long, X., Guo, E., Wang, X., **2015**. Electrodeposition of hierarchical manganese oxide on metal nanoparticles decorated nanoporous gold with enhanced supercapacitor performance. *Journal of Alloys and Compounds* 632, 376–385

---

*CHAPITRE 2 :*

*Conception de films minces d'or sur substrat de silicium par méthode chimique en solution pour le développement d'électrodes de micro-supercondensateurs*

---



**A** l'issue du premier chapitre, l'objectif et les grandes lignes de la stratégie retenue pour la conception de micro-supercondensateurs intégrés originaux à base d'or poreux ont été déterminés.

Le chapitre 2 est consacré à la levée d'un premier verrou : l'élaboration de films d'or sur substrat de silicium. La première partie du chapitre sera focalisée sur la description des principales méthodes d'élaboration de films d'or ainsi que sur les procédés permettant leur adhésion sur substrat de silicium. A l'issue de cet état de l'art, notre stratégie, basée sur la synthèse et le dépôt d'une couche d'accroche à base d'un sol de zircone dopé par des nanoparticules d'or, puis sur la formation d'un film d'or à partir de cette couche d'accroche par un procédé non-électrolytique, sera présentée.

Dans la deuxième partie, le protocole expérimental du procédé que nous avons développé sera détaillé.

La troisième partie du chapitre sera consacrée aux optimisations apportées à chacune des étapes du procédé, dans le but d'obtenir des films d'or d'épaisseur contrôlée, adhérents, poreux et conducteurs électriques.

En conclusion, seront présentés les paramètres optimaux pour la réalisation de ces films. Nous ouvrirons des perspectives quant aux améliorations à apporter pour un meilleur contrôle de la porosité des films pour la fabrication d'électrodes de micro-supercondensateurs.



## Table des matières

I.	État de l'art des techniques de dépôt de films minces d'or sur substrat de silicium ou de silice.	71
I.1.	Les techniques de dépôt par voie sèche .....	72
I.2.	Les techniques de dépôt par voie humide .....	72
I.2.1	Le dépôt électrolytique .....	72
I.2.2	Le dépôt <i>electroless</i> .....	73
I.3.	Adhésion de films minces d'or sur substrat de silicium ou de silice utilisant la technique de dépôt par réduction chimique auto-catalytique .....	77
II.	Protocole expérimental pour l'élaboration de films d'or sur substrat de silicium .....	80
II.1.	Préparation de surface du substrat.....	82
II.2.	Synthèse du sol de zircon dopé par des nanoparticules d'or.....	83
II.3.	Dépôt de la couche d'accroche sur le substrat .....	83
II.4.	Croissance du film mince d'or .....	85
III.	Optimisation du protocole d'élaboration des films d'or, à partir d'une couche d'accroche de zircon suivie d'une réduction chimique auto-catalytique .....	86
III.1.	Optimisation du sol de zircon dopé par des nanoparticules d'or .....	86
III.1.1	Optimisation de la synthèse du sol de zircon.....	86
III.1.2	Optimisation de la synthèse des nanoparticules d'or.....	89
III.2.	Optimisation du dépôt de la couche d'accroche sur le substrat pour la croissance d'un film mince d'or adhérent.....	92
III.2.1	Étude de l'influence de la dilution du sol et de la vitesse de retrait sur les propriétés des films de zircon dopés par des nanoparticules d'or .....	94
III.2.2	Étude de l'influence de la dilution du sol sur les propriétés du film d'or .....	97
III.2.3	Étude de l'influence du séchage du sol sur les propriétés du film d'or .....	99
III.2.4	Contrôle de l'épaisseur du film mince d'or .....	101
III.2.5	Caractérisation structurale du film d'or déposé dans les conditions optimisées .....	105
III.2.6	Étude de la conductivité électrique des films d'or.....	106



## I. État de l'art des techniques de dépôt de films minces d'or sur substrat de silicium ou de silice

Les techniques permettant de revêtir un substrat de silicium ou de silice (mentionné dans la suite du chapitre par l'abréviation Si/SiO<sub>2</sub>) d'un film mince d'or peuvent être classées en deux catégories : i) les dépôts par voie sèche et ii) les dépôts par voie humide. La figure suivante (Fig. I.1) se propose de synthétiser sous la forme d'un organigramme les principales caractéristiques des techniques de dépôt présentées dans cet état de l'art. Ces caractéristiques seront détaillées dans la suite de cette partie. Elles nous permettront de justifier le choix que nous avons fait dans le cadre de ce projet de thèse : le dépôt par réduction chimique auto-catalytique.

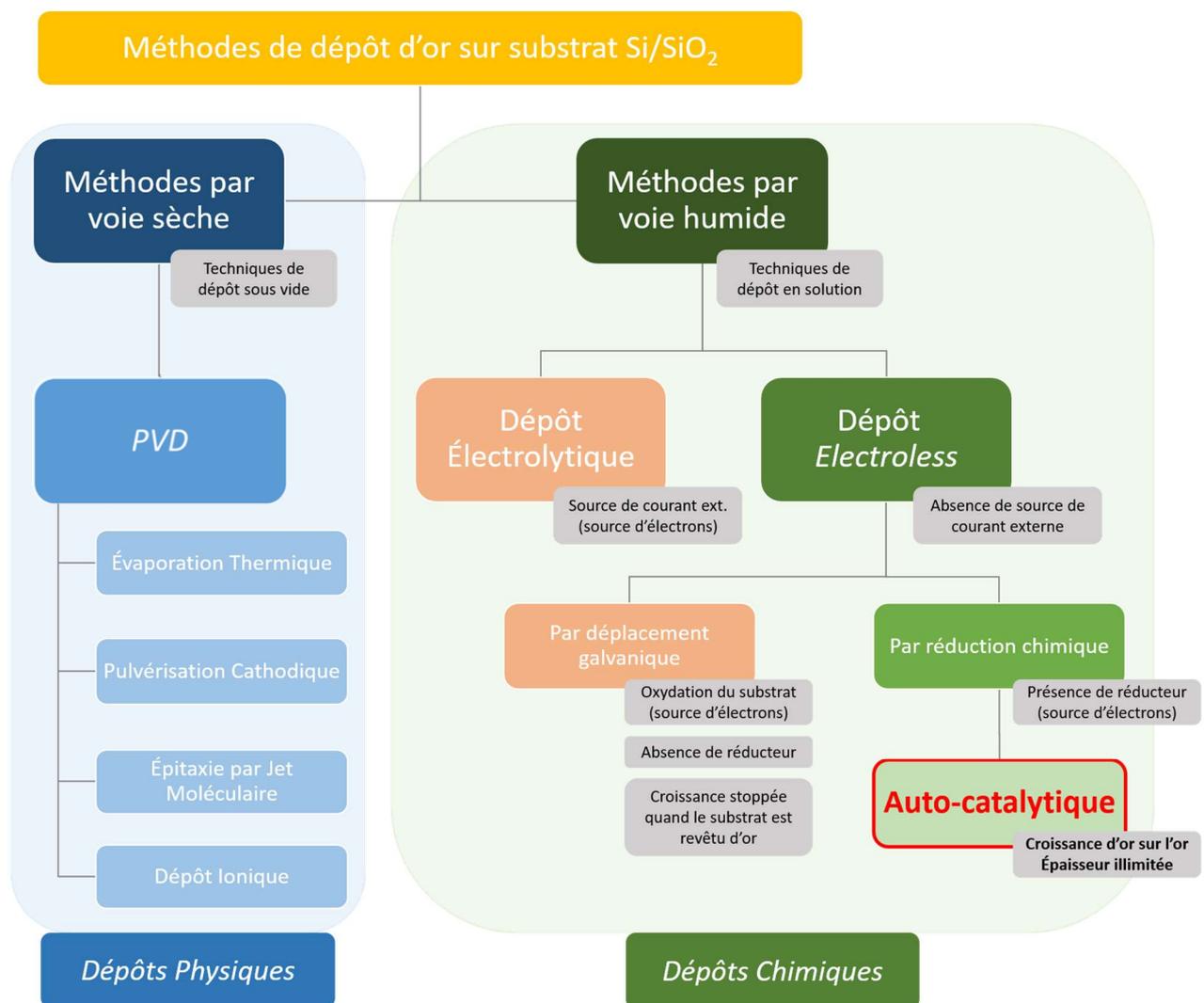


Figure I.1: Organigramme des méthodes de dépôt d'or sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>

## I.1. Les techniques de dépôt par voie sèche

Les techniques de dépôt par voie sèche les plus couramment utilisées sont généralement effectuées sous vide [1]. Parmi elles, on retrouve des techniques de Dépôt Physiques en phase Vapeur (*Physical Vapor Deposition, PVD*) comme l'évaporation sous vide [2–8], la pulvérisation cathodique [9–13], l'épithaxie par jet moléculaire [14–16], ou encore le dépôt ionique [17]. Les techniques de dépôt *PVD* permettent le dépôt de films métalliques de grande pureté, adhérents et de morphologie contrôlée par le réglage des paramètres de dépôt (vitesse de dépôt, pression de la chambre, température du substrat...) [1, 18]. Ces dépôts peuvent être effectués sur un large choix de substrats [19]. Cependant ces techniques de dépôt présentent des inconvénients, notamment liés à la nécessité d'effectuer les dépôts sous vide. Les équipements utilisés étant sophistiqués, leur utilisation est coûteuse (précurseurs métalliques, consommation énergétique, maintenance...) et les opérations nécessaires au dépôt sont chronophages (cycles de mise sous vide / mise à l'air) [20, 21]. Enfin, le dépôt par ce type de technique étant directif, les substrats à géométries complexes peuvent difficilement être uniformément revêtus [19]. Ces méthodes de dépôt ne répondent pas aux critères que nous nous sommes fixés dans le cadre de mes travaux de thèse. Ainsi nous ne détaillerons pas ces différentes techniques de dépôt d'or dans ce manuscrit.

## I.2. Les techniques de dépôt par voie humide

Les techniques de dépôt de films minces d'or par voie humide les plus usitées sont le dépôt électrolytique [22–26] et le dépôt par réduction chimique auto-catalytique [27–36]. Dans ce cas, les dépôts sont effectués dans des conditions de température et de pression ambiantes. Les principaux avantages de ces techniques de dépôt sont : i) un coût de fabrication relativement faible [37] et ii) la possibilité de déposer des films de plus forte épaisseur, à de plus grandes vitesses [19, 38].

### I.2.1 Le dépôt électrolytique

Dans le cas du dépôt électrolytique de l'or ( $Au^0$ ), un courant électrique circulant entre deux électrodes plongées dans un électrolyte fournit les électrons nécessaires à la réduction du cation métallique ( $Au^{n+}$ ) suivant l'équation (I.1) :



Cette réaction chimique se produit à la cathode, où se situe le substrat que l'on souhaite revêtir (Fig. I.2). Elle entraîne la formation d'un film d'or pouvant atteindre 100  $\mu m$  d'épaisseur, exclusivement sur les parties du substrat établissant un contact électrique avec la source d'électrons.

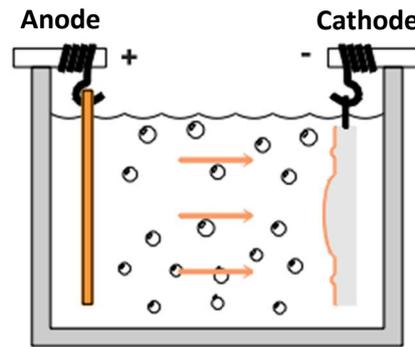


Figure I.2: Représentation schématique du principe de dépôt électrolytique

Ainsi, afin de garantir le dépôt d'un métal sur toute la surface du substrat, ce dernier doit être revêtu au préalable d'une couche métallique conductrice, par dépôt physique en phase vapeur ou par réduction chimique auto-catalytique par exemple.

Comme le montre la figure I.3, le dépôt d'or sur un substrat à géométrie complexe par dépôt électrolytique est non-uniforme en épaisseur. La présence d'un courant électrique dans ce procédé induit un excès de densité de courant aux angles du substrat à géométrie complexe (appelé le *tip effect*) provoquant une surépaisseur du dépôt [19].

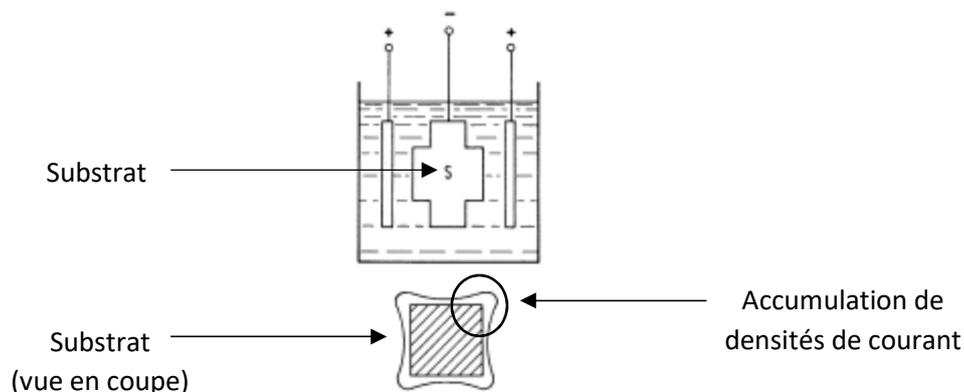
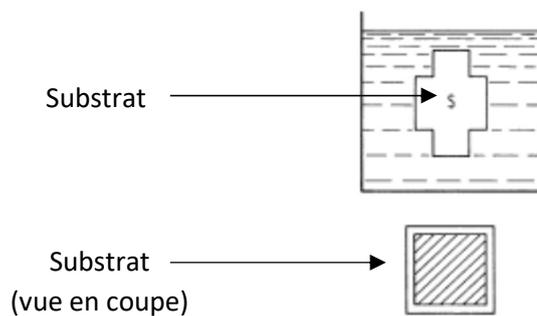


Figure I.3: Représentation de la non-uniformité des dépôts effectués par dépôt électrolytique [18]

### 1.2.2 Le dépôt *electroless*

La technique de dépôt *electroless* met en jeu des réactions chimiques d'oxydo-réduction. Elle ne nécessite ni la présence d'équipements sous vide ni l'apport d'un courant électrique extérieur pour effectuer le dépôt du métal souhaité [39]. Cette particularité du procédé conduit théoriquement à la formation de dépôts parfaitement uniformes en épaisseur, sur l'intégralité de la surface, y compris aux angles de substrats à géométrie complexe [18] (Fig. I.4). Un autre avantage de la technique de dépôt *electroless* réside dans le fait qu'aucun matériel ou équipement sophistiqué n'est nécessaire.



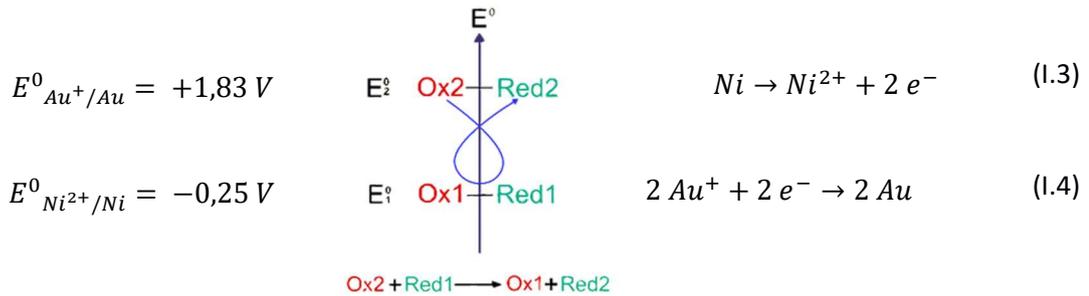
**Figure 1.4:** Représentation de l'uniformité des dépôts effectués par dépôt *electroless* [18]

Le dépôt d'un film mince d'or par le procédé *electroless* pour une application en électronique, a été mis au point pour la première fois en 1970 par une équipe de recherche du laboratoire *Bell Laboratories (NOKIA)* [40].

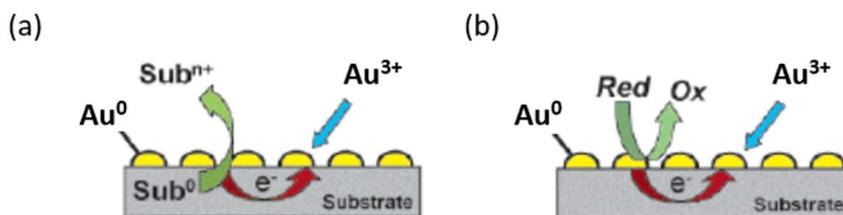
L'utilisation de ce procédé dans le domaine de l'industrie électronique ces 40 dernières années [41], tient notamment au fait qu'il permet de réaliser la métallisation de substrats conducteurs électriques mais également et surtout de substrats isolants ou semi-conducteurs [42]. En outre, l'attrait de cette méthode pour l'industrie électronique réside en la possibilité d'effectuer le dépôt sélectif d'une grande variété de métaux, suivant divers motifs, avec une bonne résolution [43–45]. La technique de dépôt *electroless* est en effet entièrement compatible avec les procédés de micro-fabrication [44] comme par exemple la photolithographie, notamment grâce à la compatibilité chimique qu'il existe entre le bain de placage et la résine photosensible utilisée dans le procédé de photolithographie [38].

La technique de dépôt *electroless* est subdivisée en deux principaux procédés de dépôt non-électrolytiques aux mécanismes distincts : i) le placage par déplacement galvanique (ou placage par immersion) et ii) le placage par réduction chimique auto-catalytique [40, 46, 47]. La figure 1.5, représente de façon schématique les mécanismes associés à ces deux procédés de dépôt *electroless*.

Le placage par déplacement galvanique concerne plus particulièrement le revêtement d'or sur des substrats métalliques (généralement de nickel (Ni)) [48, 49] ou semi-conducteurs [44, 50–53]. Au cours du procédé, la surface du substrat sera simultanément dissoute et remplacée par réduction d'un métal plus noble (c'est-à-dire dont le couple d'oxydo-réduction a le potentiel  $E^0(V)$  le plus élevé), présent dans le bain d'immersion à l'état ionique (Fig. 1.5(a)). A titre d'illustration, ce procédé permet ainsi de déposer de l'or ( $E^0_{Au^+/Au} = +1,83V$ ) sur un substrat revêtu au préalable d'un film métallique de nickel ( $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25V$ ) (Éq. 1.2) [48, 49]. La réaction d'oxydation provoquant la dissolution du substrat de nickel génère des électrons (Éq. 1.3). Ces électrons vont être captés par les cations d'or conduisant à leur réduction (Éq. 1.4). La réaction de déplacement galvanique s'arrête naturellement aussitôt que la surface du substrat est totalement recouverte par l'or. Un tel procédé de dépôt permet d'atteindre une épaisseur maximale de l'ordre du micron (Fig. 1.6) [54].

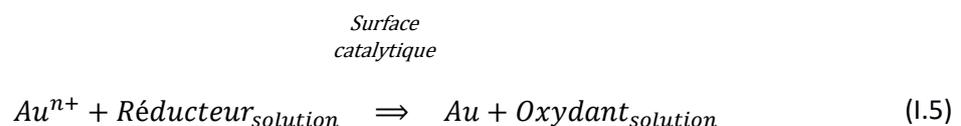


Le placage par réduction chimique auto-catalytique [2, 20, 27–30, 55–63] est le procédé le mieux adapté et le plus couramment utilisé [59, 54] pour la métallisation de substrats diélectriques (e.g. du verre (SiO<sub>2</sub>) [20, 27–31, 34] ou des polymères [32, 33, 35, 36, 64–66]) ou semi-conducteurs [30, 67, 68]. Il consiste à déposer une couche métallique par réduction chimique contrôlée sur des sites catalytiques présents en surface du substrat à revêtir [69]. Il se distingue du procédé de placage par déplacement galvanique notamment par la présence d'un agent réducteur, contenu dans le milieu réactionnel. Ce réducteur a pour rôle de fournir les électrons nécessaires à la réduction du précurseur d'or présent en solution à l'état ionique [54] (Fig. 1.5(b)).



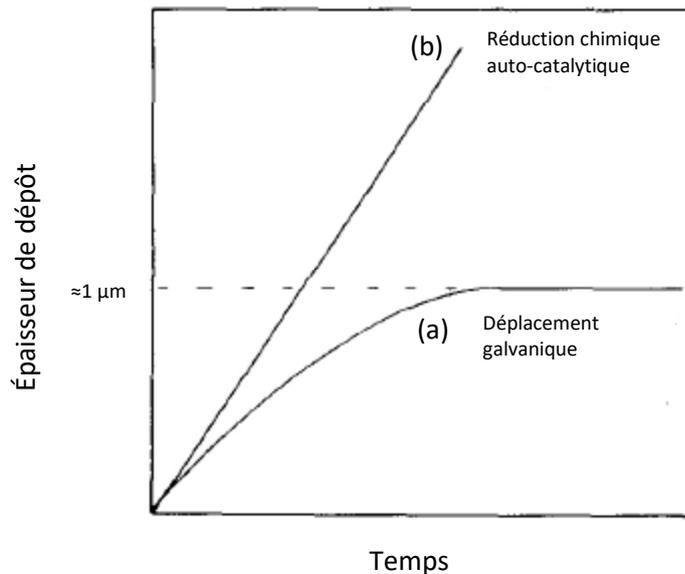
**Figure 1.5:** Schémas des mécanismes de formation d'un film d'or par les procédés de dépôt *electroless* (a) par déplacement galvanique et (b) par réduction chimique auto-catalytique [50]

Les sites catalytiques permettent d'initier localement les mécanismes de nucléation et de croissance du dépôt métallique [57]. Ils peuvent se présenter sous la forme d'assemblages de nanoparticules d'or ou de films continus. Le bain de réduction chimique réagit en contact avec la surface catalytique du substrat afin de former un film métallique d'or selon l'équation 1.5.



Lors du dorage par réduction chimique auto-catalytique, le dépôt d'or est catalysé par l'or préalablement déposé à la surface du substrat, conduisant à la croissance d'un film d'or [54]. Comme illustré sur la figure I.6, Barker *et al.* a montré que l'épaisseur d'un film d'or déposé par réduction chimique auto-catalytique est théoriquement illimitée [54]. En pratique, les films d'or déposés par cette méthode ont une épaisseur pouvant atteindre les 50  $\mu\text{m}$  [63].

Dans le cas d'un dépôt par déplacement galvanique, l'épaisseur atteint une valeur limite située autour de 1  $\mu\text{m}$ .



**Figure I.6:** Évolution de l'épaisseur d'un dépôt métallique par (a) déplacement galvanique et (b) réduction chimique auto-catalytique, en fonction du temps [89]

D'après cette étude bibliographique portant sur les méthodes de dépôt d'or sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> nous avons choisi d'utiliser la technique de dépôt par réduction chimique auto-catalytique car elle est la plus adaptée pour notre application. En effet, cette méthode permet d'effectuer avec une bonne reproductibilité [58] des dépôts de forte épaisseur, uniformes [89], dans des conditions de température et de pression ambiantes et sans apport de source de courant externe ni d'équipement sous vide sophistiqué. Elle présente également la possibilité d'effectuer une croissance métallique sélective avec une bonne résolution.

Historiquement, pour effectuer le dépôt par réduction chimique auto-catalytique, les précurseurs d'or les plus utilisés étaient les cyanures d'Au(I) ou d'Au(III) comme le KAu(CN)<sub>2</sub> ou le KAu(CN)<sub>4</sub> [47, 68, 60]. Cependant ces complexes auriques à base de cyanures ont rapidement été remplacés en raison de leur toxicité [63, 70]. Ainsi, des complexes à base de sulfites (Na<sub>3</sub>Au(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [71, 72], de thiosulfates (Na<sub>3</sub>Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) [61] ou de chlorures (NAuCl<sub>4</sub>, HAuCl<sub>4</sub>) [27, 66, 73, 74] les ont rapidement supplantés. Parmi les complexes utilisés pour la formulation de bains non-cyanurés, nous nous sommes intéressés à l'acide tétrachloraurique (HAuCl<sub>4</sub>). En ce qui concerne les agents réducteurs, parmi une large variété classiquement employés pour le procédé de dorage par réduction chimique, on retrouve des borohydrures (tels que le NaBH<sub>4</sub>, le KBH<sub>4</sub> ou le NaBH<sub>3</sub>CN) [68, 75], des boranes (comme le diméthylamineborane (DMAB) ou l'hydrazinoborane) [68, 76], des amines (par exemple l'hydrazine ou l'hydroxylamine) [77–80], la thiourée [81–83], ou encore l'acide ascorbique [81]. En remplacement de

ces agents réducteurs qui sont pour la plupart toxiques, on relève l'utilisation de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) [27, 66].

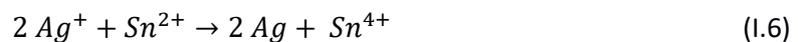
Notre choix s'est ainsi porté sur l'acide tétrachloraurique en solution aqueuse ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) en tant que précurseur d'or et sur l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ , 30% dans l'eau) comme agent réducteur. Ceci en raison du caractère non-toxique de ces composés.

Nous allons maintenant nous intéresser à la problématique de l'adhésion des films d'or élaborés par réduction chimique auto-catalytique sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>.

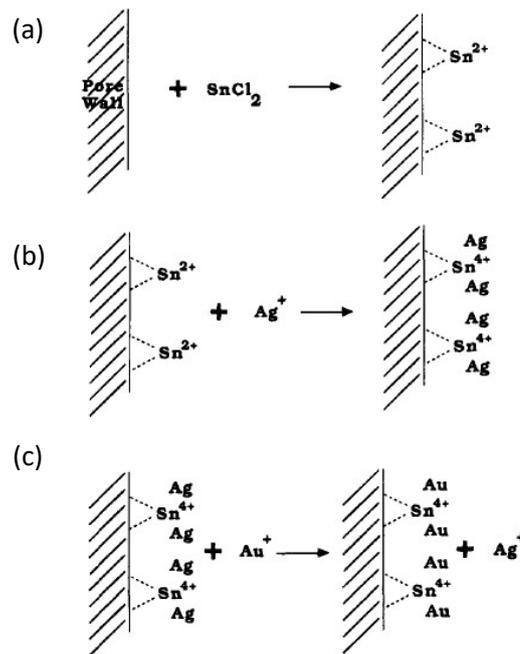
### 1.3. Adhésion de films minces d'or sur substrat de silicium ou de silice utilisant la technique de dépôt par réduction chimique auto-catalytique

Les techniques de dépôt de films minces d'or sur Si/SiO<sub>2</sub>, qu'elles soient effectuées par voie sèche ou par voie humide, partagent toutes un point commun : elles nécessitent la présence d'une couche d'accroche afin d'assurer l'adhésion d'un film d'or sur le substrat. En effet, l'or n'adhère pas naturellement sur la surface de substrats de silicium ou de silice [84–88].

Dans le cas particulier du dépôt d'or par réduction chimique auto-catalytique sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>, l'adhésion du film mince d'or était jusqu'à très récemment majoritairement assurée par l'intégration au procédé de dépôt d'étapes préliminaires de sensibilisation et d'activation du substrat (Fig. 1.7) [28]. Le procédé complet se présente comme suit : tout d'abord la surface du substrat de silicium est nettoyée par immersion dans un mélange sulfochromique (dichromate de potassium,  $K_2Cr_2O_7$  et acide sulfurique,  $H_2SO_4$ ) permettant de la rendre hydrophile [89]. Le substrat nettoyé est ensuite immergé dans une solution de sensibilisation à base de chlorure d'étain ( $SnCl_2$ ) acidifié par ajout d'acide trifluoroacétique ou d'acide chlorhydrique [32, 89], provoquant la formation à la surface d'un hydrosol d'étain (Fig. 1.7(a)). Enfin, le substrat sensibilisé subit une étape d'activation par immersion dans une solution de nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) ou de chlorure de palladium ( $PdCl_2$ ) [32, 89] acidifié. Durant cette étape une réaction d'oxydo-réduction se produisant entre les ions  $Ag^+$  (Éq. 1.6) ou  $Pd^{2+}$  en solution et l'étain en surface du substrat, conduit à la formation de nanoparticules d'argent (Fig. 1.7(b)).



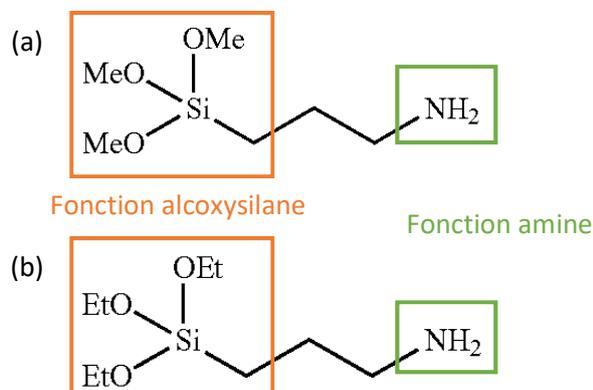
Une fois activé, le substrat est immergé dans un bain de réduction chimique (Fig. 1.7(c)) [32, 89].



**Figure 1.7:** Schéma des étapes (a) de sensibilisation, (b) d'activation et (c) de réduction chimique d'un substrat non conducteur [32]

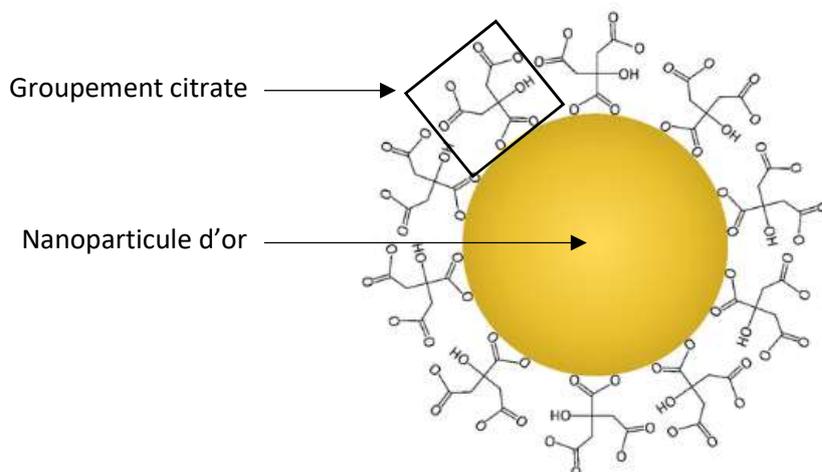
Au cours de l'immersion du substrat dans le bain de réduction chimique, il se produit successivement i) le remplacement par déplacement galvanique des nanoparticules d'Ag par des nanoparticules d'Au (Fig. 1.7(c)) [31], suivi de ii) la croissance du film d'or à partir de ces nouveaux sites catalytiques via le mécanisme de réduction chimique auto-catalytique.

Récemment, des méthodes alternatives d'immobilisation de sites catalytiques à la surface de substrats de Si/SiO<sub>2</sub> ont été développées. Elles consistent à remplacer l'étape de sensibilisation par une étape de fonctionnalisation de la surface d'un substrat hydroxylé, à l'aide d'un ligand organique permettant d'immobiliser directement des nanoparticules d'or. Les ligands organiques les plus utilisés sont le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS) [20, 27, 58, 90–92] (Fig. 1.8(a)) et le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) [30, 93] (Fig. 1.8(b)). Ils contiennent aux extrémités de leur chaîne carbonée une fonction alcoxysilane et une fonction amine.



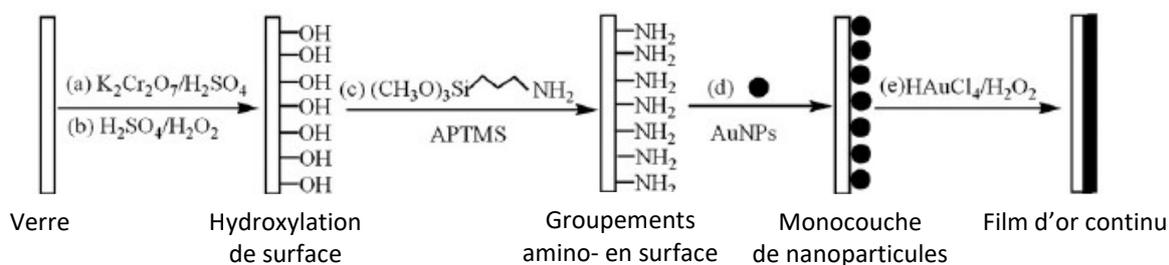
**Figure 1.8:** Formule topologique des molécules de (a) APTMS et de (b) APTES

Les nanoparticules d'or immobilisées par ce type de ligands sont généralement synthétisées par la méthode dite de Turkevich [94]. Cette méthode consiste à créer une solution stable de nanoparticules d'or de taille contrôlée par les réactions simultanées de réduction et de complexation des ions métalliques ( $\text{Au}^{3+}$ ) par des ions citrate ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) (Fig. I.9).



**Figure I.9:** Représentation d'une nanoparticule d'or stabilisée par des groupes citrates [95]

La fonction alcoxy silane du ligand organique lui permet de se lier de façon covalente au substrat de silicium hydroxylé, via la formation d'une liaison  $\text{Si}-\text{OH}$  avec les groupes hydroxyles à la surface du substrat. Quant à la fonction amine, elle permet de stabiliser les nanoparticules d'or par le biais d'interactions électrostatiques entre les groupes amino- positivement chargés et les anions citrates liés à la nanoparticule métallique [29, 88]. En comparaison avec la méthode de sensibilisation/activation décrite précédemment, l'adhésion du film continu d'or est améliorée grâce à la création de liaisons covalentes (liaisons fortes) entre la fonction alcoxy silane et la surface hydroxylée du substrat. En revanche à l'autre extrémité de la chaîne carbonée, la liaison à la nanoparticule d'or est de type électrostatique (liaisons faibles) [27]. De plus, le procédé mis en œuvre est également chronophage. En effet, l'étape d'immersion dans la solution d'APTMS dure 16h (sous atmosphère inerte) et l'étape d'immersion dans la solution colloïdale de nanoparticules d'or dure 6h. La figure I.10 présente de façon schématique les différentes étapes conduisant à la formation d'un film mince d'or selon le procédé élaboré par J. Hu *et al.* [27].



**Figure I.10:** Représentation schématique des étapes du procédé de dépôt par réduction chimique auto-catalytique selon J. Hu *et al.* [27]

En remplacement du ligand organique, certains groupes de recherche ont expérimenté l'utilisation de polymères tel que le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium)(PDDA) [28], le polyéthylène imine (PEI) [29] ou encore le polyvinylpyrrolidone (PVP) [29] afin de procéder à l'immobilisation de nanoparticules d'or à la surface d'un substrat par le biais d'interactions électrostatiques. Les diverses méthodes d'immobilisation de nanoparticules d'or qui ont été présentées sont généralement utilisées dans le cadre de la conception de films minces d'or de faible épaisseur (environ 50 nm) pour des applications utilisant la Résonance Plasmon de Surface (*Surface Plasmon Resonance, SPR*) [28, 31, 96].

D'après cette étude bibliographique nous avons choisi de concevoir une couche d'accroche originale à base de zircone élaborée par voie sol-gel. En effet, nous avons substitué, dans l'étape de fonctionnalisation de surface, l'APTMS (qui permet d'immobiliser les nanoparticules d'or sur le substrat), par un film mince de zircone dopé par des nanoparticules d'or. L'intérêt est d'accroître la force de liaison entre les nanoparticules d'or et le substrat, en les incorporant dans une matrice de zircone.

Le film de zircone sera élaboré par voie sol-gel, méthode particulièrement adaptée à la réalisation de films minces sur des substrats de silicium et de silice [127].

Le choix de la zircone comme matrice est motivé par le fait que bien que la silice soit la matrice inorganique la plus couramment employée par voie sol-gel pour l'incorporation de nanoparticules d'or [97–100], le vieillissement du gel de silice à température ambiante est un procédé très lent [101]. Une façon de réduire la durée de vieillissement de ce gel est le traitement thermique à haute température (> 450°C) [101]. Or pour la suite du projet, en anticipant le fait que le procédé de fabrication devra être compatible avec les procédés de micro-fabrication, il est préférable d'éviter les étapes de traitements thermiques.

En se basant sur ces divers travaux présentés dans la littérature, nous avons choisi de développer un procédé d'élaboration de films d'or sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> par réduction chimique auto-catalytique, basé sur l'utilisation d'une couche d'accroche originale composée d'une matrice de zircone (ZrO<sub>2</sub>) incorporant des nanoparticules d'or, élaborée par procédé sol-gel.

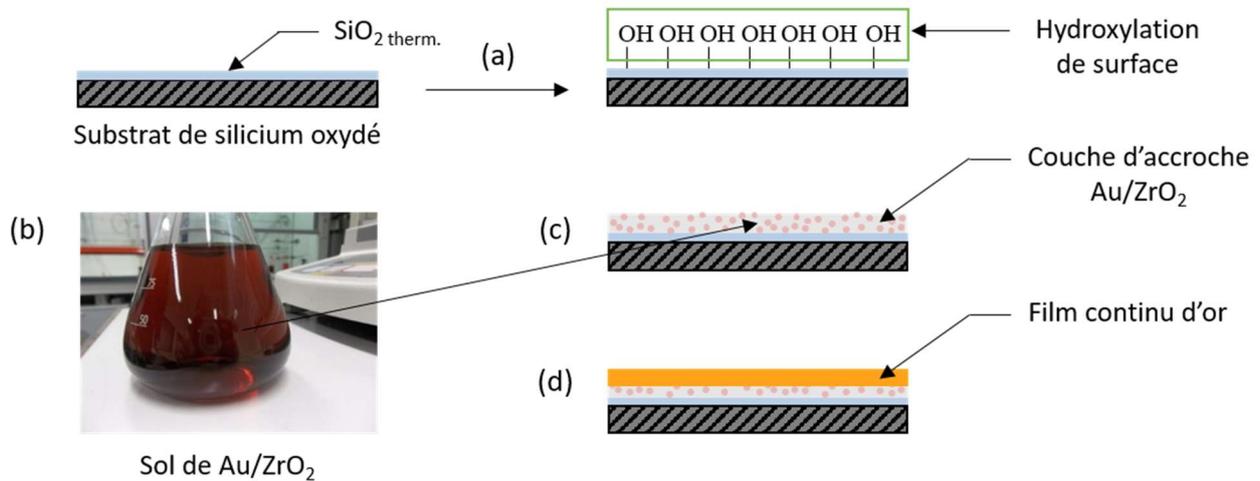
Dans la suite de ce chapitre nous présenterons dans un premier temps le protocole expérimental d'élaboration de ces films d'or. Dans un second temps nous présenterons les différentes étapes d'optimisation que nous avons effectuées dans le but d'obtenir un film d'or présentant une bonne adhésion sur substrat de silicium jusqu'à une épaisseur de l'ordre du micron.

## II. Protocole expérimental pour l'élaboration de films d'or sur substrat de silicium

Le procédé d'élaboration de films d'or sur substrat de silicium que nous avons développé est composé de quatre étapes :

- 1) Nettoyage et hydroxylation de la surface du substrat de silicium (Fig. II.1(a)) ;
- 2) Synthèse d'un sol de zircone dopé par des nanoparticules d'or (Au/ZrO<sub>2</sub>) (Fig. II.1(b)) ;
- 3) Dépôt de la couche d'accroche (Au/ZrO<sub>2</sub>) sur le substrat de silicium (Fig. II.1(c)) ;
- 4) Croissance d'un film d'or continu (Fig. II.1(d)).

Les étapes de ce procédé de dépôt sont représentées de façon schématique sur la figure II.1.



**Figure II.1:** Schéma des étapes du procédé de dépôt. (a) Préparation de surface, (b) synthèse du sol de Au/ZrO<sub>2</sub>, (c) dépôt de la couche d'accroche et (d) croissance du film d'or

1) La préparation de la surface du substrat est la première étape du procédé de dépôt du film. En effet, la qualité de l'état de surface est essentielle puisqu'elle permet de garantir l'uniformité des dépôts, de contrôler leur morphologie et d'en garantir l'adhésion au substrat [69]. Une première étape de décontamination a pour but d'éliminer toutes les impuretés de surface (résidus organiques, poussières...) pouvant générer des défauts et ainsi nuire à l'adhésion des couches minces déposées ultérieurement. Une seconde étape de fonctionnalisation permet de greffer sur la surface décontaminée des groupements hydroxyles (–OH) via la formation de silanols (Si–OH) en surface [102].

2) La synthèse du sol de zircone dopé par des nanoparticules d'or développée au sein de notre laboratoire met en jeu deux réactions : d'une part la réduction d'un précurseur d'or à l'état ionique (l'acide tétrachloraurique,  $\text{HAuCl}_4$ ) conduisant à la formation des nanoparticules d'or, et d'autre part la formation du sol de zircone par un procédé sol-gel impliquant des réactions d'hydrolyse et de condensation d'un alcoxyde de zirconium. Ces deux procédés agissent simultanément en solution afin de former en une seule étape des nanoparticules d'or de taille contrôlée, incorporées dans une matrice de zircone stable dans le temps.

3) Le dépôt de la couche d'accroche (Au/ZrO<sub>2</sub>) par trempage-retrait sur le substrat de silicium, permet l'immobilisation des nanoparticules d'or sur sa surface. L'adhésion au substrat est assurée par le biais de la création de liaisons covalentes fortes Si–O–Zr entre la surface de silice hydroxylée et la matrice inorganique de ZrO<sub>2</sub> [102–107].

4) Les nanoparticules d'or immobilisées à la surface agissent en tant que sites catalytiques, siège de la croissance métallique effectuée par réduction chimique auto-catalytique [108]. Il en résulte la formation d'un film d'or continu, adhérent et d'épaisseur contrôlée.

## II.1. Préparation de surface du substrat

Les substrats utilisés pour le protocole de dépôt sont des échantillons de *wafers* de silicium oxydé, clivés de manière à présenter une surface d'environ 3,5 x 2 cm<sup>2</sup>. Les caractéristiques physiques des *wafers* de silicium sont résumées dans le tableau II.1. Le substrat de silicium vierge est tout d'abord nettoyé par immersion dans un mélange piranha (solution 1 : 1 d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96%) et d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%*m*)) porté à 110°C pendant 10 min. Après rinçage dans deux bains successifs d'eau déionisée, le substrat est ensuite désoxydé par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique (HF, 1%*m*) pendant 1 min. Enfin, la croissance d'une couche d'oxyde (SiO<sub>2</sub><sup>therm.</sup>) à la surface du silicium est effectuée par un procédé d'oxydation humide à 1100 °C selon l'équation II.1 [109]. Cette couche permet d'assurer l'isolation électrique du substrat et présente une épaisseur de 200 nm, vérifiée par ellipsométrie.

Épaisseur	380 ± 25 μm
Dopage	P
Résistivité	5 – 10 Ω.cm
Orientation	< 110 >

**Tableau II.1:** Résumé des caractéristiques physiques des *wafers* de silicium utilisés



Le substrat de silicium oxydé est dans un premier temps décontaminé par immersion dans un mélange piranha, puis activé par un traitement plasma oxygène (O<sub>2</sub>) dans une chambre PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) PlasmaLab80 (Oxford). Les caractéristiques du plasma sont résumées dans le tableau II.2. Elles ont été choisies de manière à privilégier l'effet chimique du plasma, essentiellement dû à la réactivité chimique des ions, plutôt que l'effet physique du bombardement ionique. Pour cela, nous utilisons une puissance RF (RadioFréquence) faible sous pression élevée, conduisant à une tension continue de moins de 200 V. L'activation par plasma O<sub>2</sub> permet de nettoyer la surface et de générer au contact avec l'humidité de l'air des groupements silanols (Si–OH) en surface de la couche de SiO<sub>2</sub><sup>therm.</sup> [110–112]. L'immersion du substrat dans de l'eau milliQ® (ρ = 18,2 MΩ.cm) pour le conserver, facilitera la préservation ainsi que la création de groupements silanols [113].

Pression dans la chambre	300 mTorr
Débit d'oxygène	100 sccm
Puissance RF (13,56 MHz)	100 W
DC bias	180 V

**Tableau II.2:** Résumé des caractéristiques du plasma d'activation

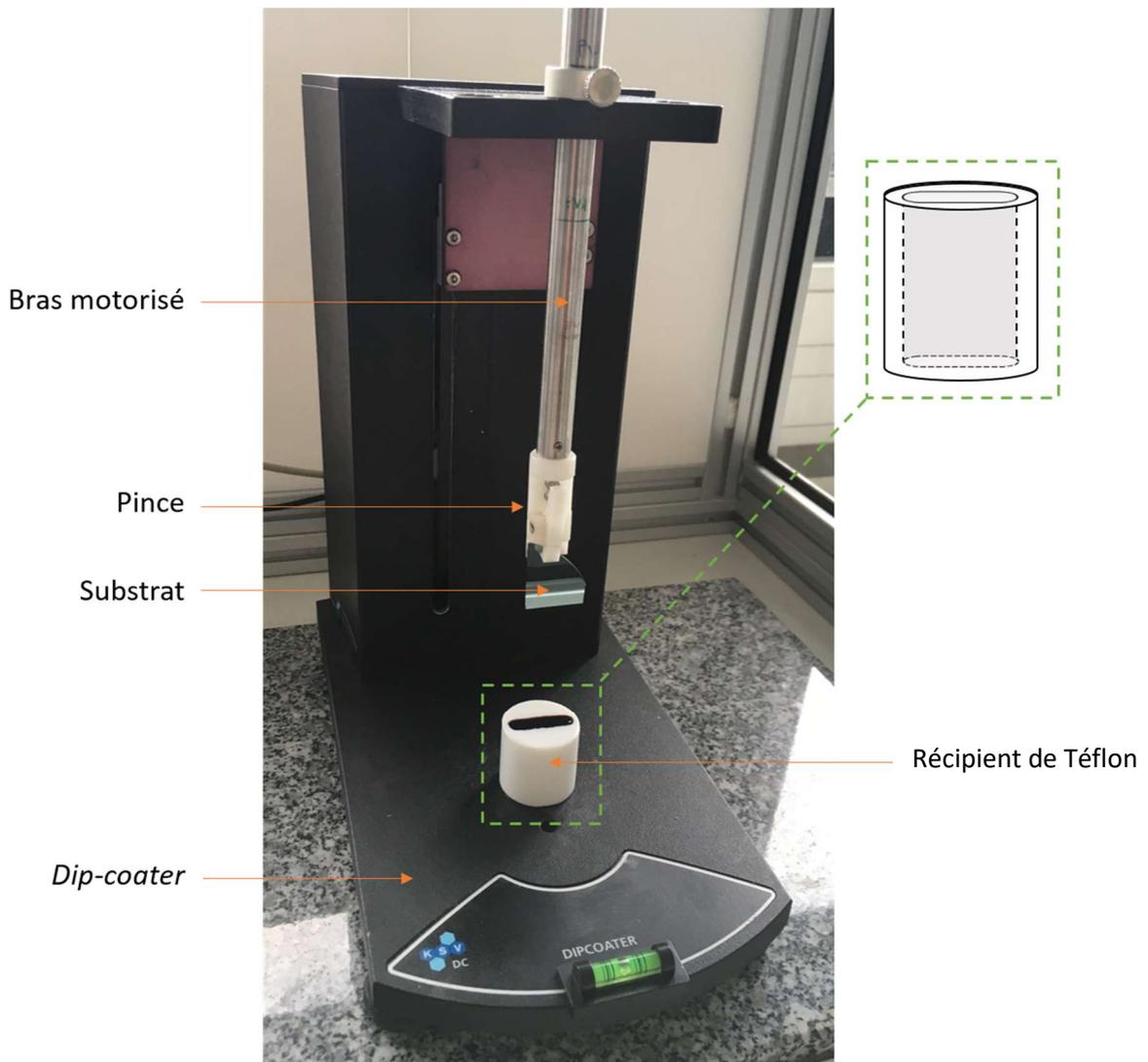
Les substrats décontaminés et fonctionnalisés sont stockés dans une solution d'eau milliQ® contenue dans un tube de polypropylène (PP) sur une période pouvant aller jusqu'à un mois [114]. L'eau milliQ® étant exempte de contaminants et le tube de polypropylène étant exempt de plastifiant et de revêtement antistatique, les substrats ne subiront aucune recontamination de leur surface dans ces conditions de stockage [19].

## II.2. Synthèse du sol de zircone dopé par des nanoparticules d'or

La synthèse après optimisation du sol de zircone dopé par des nanoparticules d'or a été effectuée selon les conditions suivantes : sous atmosphère inerte, 5 mL (3,8 mmol) d'isopropoxyde de zirconium (IV) ( $Zr(OC_3H_7)_4$ ) à 70% dans l'isopropanol ( $CH_3CH(OH)-CH_3$ ) sont mis en solution dans 2 mL d'isopropanol. Ensuite, 1 mL (3,3 mmol) d'acétylacétone ( $CH_3COCH_2COCH_3$ ) est ajouté à la solution qui sera agitée pendant 30 minutes. Une solution contenant 0,034 g (0,08 mmol) d'acide tétrachloraurique ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) dissous dans 2 mL d'isopropanol ainsi qu'une solution contenant 0,004 g (0,1 mmol) de borohydrure de sodium ( $NaBH_4$ ) dissous dans un mélange homogène isopropanol/eau milliQ® (1,34 mL/0,5 mL) sont successivement ajoutées au mélange réactionnel. La solution de couleur jaune après l'ajout du précurseur d'or en solution prend instantanément une teinte rouge rubis suite à l'ajout du  $NaBH_4$ . Cette teinte est caractéristique de la taille des nanoparticules d'or présentes en solution [115]. Le sol de  $Au/ZrO_2$  est ensuite déstabilisé dans 100 mL d'hexane ( $CH_3(CH_2)_4CH_3$  anhydre,  $\geq 95\%$ ) avant d'être centrifugé (2500 tr/min pendant 30 min à 0°C). Le centrifugat est ensuite redispersé dans 10 mL d'éthanol ( $CH_3CH_2OH$  absolu,  $\geq 99.8\%$ ) [108].

## II.3. Dépôt de la couche d'accroche sur le substrat

Le dépôt d'un film mince de zircone dopé par des nanoparticules d'or sur le substrat de silicium oxydé et fonctionnalisé est réalisé par la technique de trempage-retrait (*dip-coating*). L'appareil utilisé pour réaliser cette opération est un *dip-coater* KN4001 (KSV NIMA) (Fig. II.2). Cet appareil est composé d'un bras métallique motorisé dont l'extrémité inférieure est équipée d'une pince permettant de maintenir verticalement le substrat à revêtir. Les paramètres de dépôt (vitesse de trempage, temps d'immersion, vitesse de retrait) sont renseignés lors de la création du programme commandant le bras motorisé, dans le logiciel dédié (*dip-coater control software* (KSV)). Ces paramètres conditionnent les propriétés des films déposés (épaisseur, état de surface, homogénéité...). La solution à déposer (le sol de  $Au/ZrO_2$ ) est contenue dans un récipient de Téflon. Ce récipient a été usiné de manière à correspondre à la géométrie et aux dimensions du substrat à revêtir, tout en utilisant un volume minimal de solution (Fig. II.2).



**Figure II.2:** Schéma du montage pour le dépôt d'un substrat de silicium par *dip-coating*

Les conditions de dépôt optimisées d'une couche mince de  $\text{Au/ZrO}_2$  sur substrat de silicium sont les suivantes :

- 1) le substrat de  $\text{Si/SiO}_2$  nettoyé et fonctionnalisé est rincé à l'eau milliQ® puis séché verticalement à température ambiante sous un flux d'air comprimé ;
- 2) le substrat est ensuite fixé sur la pince du bras métallique et le sol de  $\text{Au/ZrO}_2$  est introduit dans le plot de Téflon à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille ;
- 3) le substrat est immergé verticalement dans le sol de  $\text{Au/ZrO}_2$  à une vitesse de 200 mm/min, reste immergé pendant 10 s, puis est retiré de la solution à une vitesse de 100 mm/min ;
- 4) la couche mince déposée sur le substrat est séchée verticalement sous air à température ambiante pendant 2h.

#### II.4. Croissance du film mince d'or

Le procédé de croissance du film d'or est effectué à température ambiante sous air. 4mL (0,01 mmol) d'une solution aqueuse de précurseur d'or à l'état ionique ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 0,1%*m*) sont introduits au moyen d'une seringue munie d'une aiguille dans un tube conique de polypropylène (PP) de 50 mL afin de minimiser le volume de solution. Ensuite, 0,25 mL (2,5 mmol) d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%*m* dans l'eau) sont ajoutés à la solution aqueuse de précurseur métallique. La solution est agitée à 120 tr/min [58] tout au long du procédé de dépôt au moyen d'un barreau magnétique. Le contrôle de la vitesse d'agitation permet d'assurer l'homogénéité du dépôt du film d'or [43, 58].

Le substrat revêtu de la couche d'accroche ( $\text{Au/ZrO}_2$ ) est ensuite immergé verticalement dans le mélange réactionnel. La position verticale de l'échantillon dans la solution permet d'éviter les éventuels dépôts par sédimentation de particules solides présentes en solution sur la surface de l'échantillon. Des quantités contrôlées d'eau oxygénée sont ensuite introduites à intervalles réguliers dans la solution jusqu'à décoloration totale du milieu réactionnel, signifiant la consommation des espèces ioniques  $\text{AuCl}_4^-$ . De façon expérimentale, un volume  $V_x$  d'eau oxygénée est ajouté toutes les deux minutes en maintenant l'agitation de la solution. Les volumes d'eau oxygénée sont :  $V_1 = 0,25$  mL,  $V_2 = 0,25$  mL,  $V_3 = 0,5$  mL, et  $V_4 = 0,5$  mL. Au cours du procédé de dépôt, l'échantillon immergé dans la solution change progressivement de teinte, passant de sa couleur rose originelle à la couleur violette, puis noire, pour conduire *in fine* à la croissance d'un film continu de teinte dorée [43, 58]. La surface du dépôt d'or est rincée dans l'eau milliQ® pour éliminer les particules non adhérentes occasionnellement déposées en surface, puis rincé à l'éthanol afin d'éliminer l'eau de rinçage et ainsi favoriser le séchage du film d'or. L'échantillon est séché verticalement à température ambiante durant 1h afin de permettre l'évaporation de l'éthanol.

Le procédé de dépôt peut être répété autant de fois que nécessaire, jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée. Pour ce faire, la première solution réactionnelle incolore est donc remplacée par une solution auto-catalytique fraîche. Selon le temps de réaction, l'épaisseur du film d'or obtenue peut être comprise entre 50 et 220 nm (cf. Partie III.2.4, Tab. III.5).

Le développement expérimental de ce procédé d'élaboration du film d'or sur silicium permet de réduire le nombre d'étapes (sensibilisation, activation, déplacement galvanique, rinçages *etc.*) des procédés usuels d'immobilisation de nanoparticules d'or sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. Par conséquent ce procédé original permet un gain de temps considérable. L'intégralité du protocole de dépôt est effectuée en voie liquide. Cela permet de s'affranchir de l'utilisation d'équipements sophistiqués et coûteux.

### III. Optimisation du protocole d'élaboration des films d'or, à partir d'une couche d'accroche de zircone suivie d'une réduction chimique auto-catalytique

Le procédé de fabrication tel que présenté dans la partie expérimentale (Partie II) a nécessité l'optimisation de chacune des étapes afin d'obtenir des films d'or continus, adhérents et d'épaisseur contrôlée.

#### III.1. Optimisation du sol de zircone dopé par des nanoparticules d'or

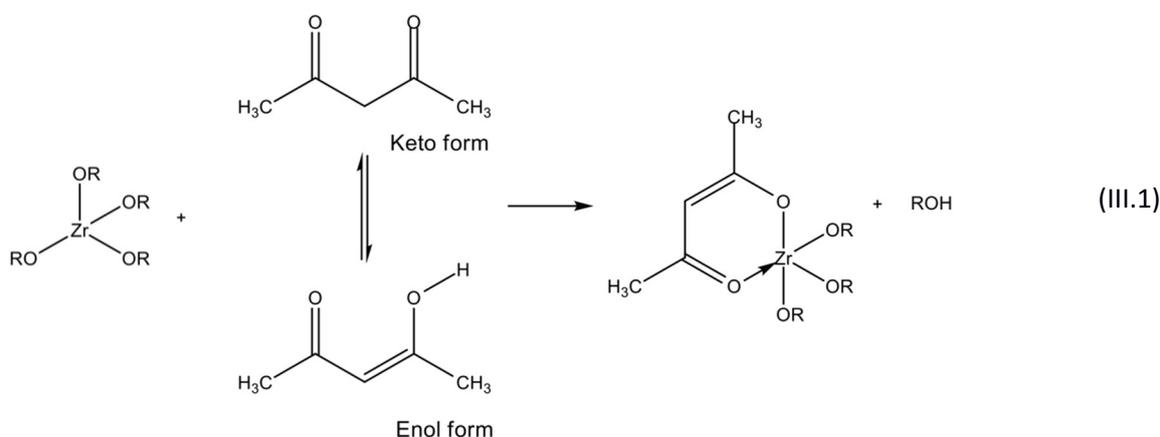
Les optimisations apportées à la synthèse du sol de zircone dopé par des nanoparticules d'or ont eu pour but d'obtenir un sol de zircone stable dans le temps, contenant des nanoparticules d'or de faible dispersion en taille.

##### III.1.1 Optimisation de la synthèse du sol de zircone

Le procédé sol-gel est un procédé polyvalent très largement employé dans le domaine des matériaux. La synthèse de sols stables est particulièrement bien adaptée au dépôt de films minces d'oxydes métalliques tels que la silice (SiO<sub>2</sub>), le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) ou la zircone (ZrO<sub>2</sub>) par la technique de trempage-retrait.

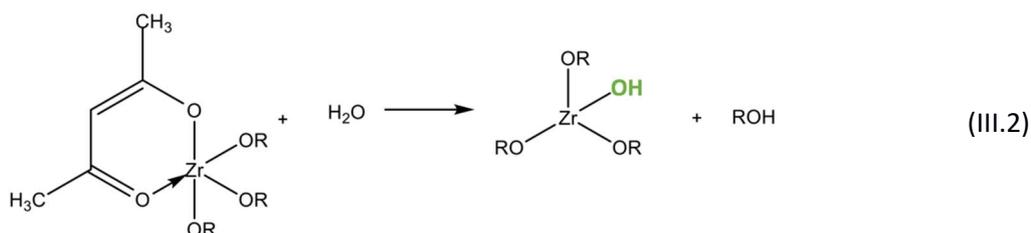
Par définition, un sol (ou solution colloïdale) désigne un mélange d'oligomères colloïdaux, de petites macromolécules et de différents monomères partiellement hydrolysés en solution [116].

De façon très simplifiée, la synthèse d'un sol est basée sur l'hydrolyse d'alcoxydes de zirconium, suivie de réactions de condensation entre les précurseurs hydroxylés, qui conduisent à la formation du sol. La première étape de la réaction consiste à protéger l'alcoxyde de zirconium (Zr(OR)<sub>4</sub>) par chélation du cation métallique au moyen d'une β-dicétone (l'acétylacétone), conduisant à la formation d'un complexe organométallique (Éq. III.1). Pour cela l'acétylacétone, est ajoutée en quantités stœchiométriques à la solution d'isopropoxyde de zirconium (IV) [117].

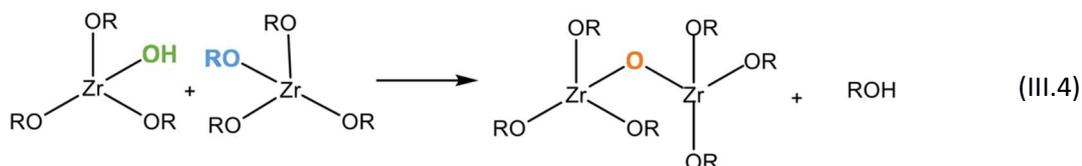
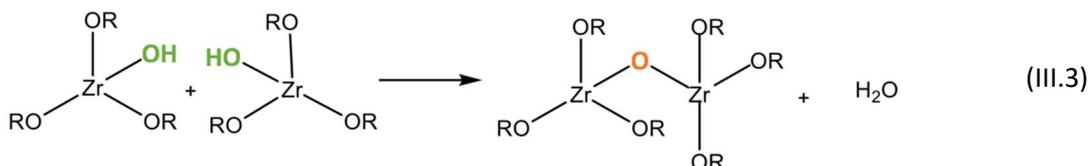


Cette étape est indispensable avec les alcoxydes métalliques, qui ont la particularité de posséder une grande réactivité envers les réactifs nucléophiles tels que l'eau [118]. En l'absence d'acétylacétone, la réaction d'hydrolyse serait bien plus rapide que la réaction de condensation, et entraînerait la précipitation d'agrégats d'alcoxydes de zirconium hydratés. Ainsi, la formation du complexe organométallique permet de contrôler l'activité hydrolytique de l'alcoxyde de zirconium [103].

L'ajout d'eau dans un second temps conduit à l'hydrolyse contrôlée du complexe de zirconium. Lors de cette réaction, les groupements acétylacétonates sont substitués par des groupements hydroxyles, conduisant à la formation de groupements hydroxo- (Zr-OH) (Éq. III.2) [119].



Dès le début de la réaction d'hydrolyse, des réactions de condensation sont initiées (Éq. III.3 et III.4). Ces réactions donnent lieu à la formation de ponts oxo- (Zr-O-Zr) dans le milieu réactionnel par le biais de réactions d'oxolation (Éq. III.3) ou d'alcoxolation (Éq. III.4) [119].



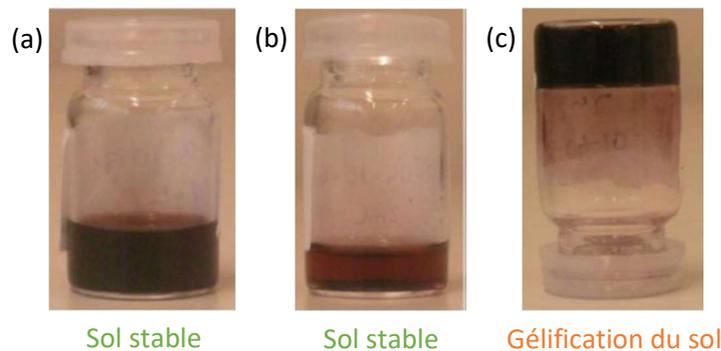
Par la suite, les réactions d'hydrolyse et de condensation de ces dérivés forment une suspension stable de particules colloïdales, le sol de zircone. Ce sol pourra être déposé sous la forme d'un film mince sur le substrat de silicium (cf. Partie III.2).

La formation de la matrice inorganique de zircone autour des nanoparticules jouera le rôle de barrière de migration des nanoparticules d'or. Ceci permet de figer la taille des nanoparticules d'or au cours du temps en évitant le phénomène dit de « mûrissement d'Ostwald ». Ce phénomène décrit la formation de particules de grande taille par le processus de dissolution/reprécipitation de plusieurs particules de plus petite taille. La présence de la zircone permet donc d'éviter que les nanoparticules d'or coalescent puis s'agrègent, provoquant *in fine* leur précipitation au sein du sol de zircone.

Un paramètre important à prendre en compte afin de permettre la formation du sol autour des nanoparticules d'or tout en garantissant sa stabilité dans le temps, est le taux d'hydrolyse  $H$ . Il est décrit comme étant le rapport molaire entre l'eau et le précurseur de zircone (Éq. III.5).

$$H = \frac{n_{H_2O}}{n_{Zr(OC_3H_7)_4}} \quad (III.5)$$

Les expériences réalisées avec différentes valeurs du taux d'hydrolyse  $H$  (comprises entre 1,3 et 4) ont montré que l'augmentation du taux d'hydrolyse entraîne une diminution considérable du temps de gélification. Il est supérieur à 2 ans pour un taux d'hydrolyse  $H = 1,3$  (Fig. III.1(a)), à environ 2 ans pour  $H = 2,6$  (Fig. III.1(b)), puis à quelques minutes pour  $H = 4$  (Fig. III.1(c)) [120].



**Figure III.1:** Photographies de sols de Au/ZrO<sub>2</sub> (bruts) synthétisés avec un taux d'hydrolyse de (a)  $H = 1,3$ , (b)  $H = 2,6$  (conditions standards), et (c)  $H = 4$

Lorsque le taux d'hydrolyse est trop important ( $H = 4$ ), on constate que le temps de gélification est bien trop faible pour permettre l'obtention d'un sol stable, puisque le sol se transforme en gel de façon quasi-instantanée. En effet, il est admis qu'un taux d'hydrolyse élevé favorise la formation rapide de nombreux groupements hydroxo- (Zr–OH), qui se condensent également rapidement, entraînant la gélification rapide du sol. L'utilisation d'un taux d'hydrolyse élevé est généralement privilégiée pour l'élaboration de monolithes (gels durs) à base d'oxydes métalliques [121]. Par ailleurs, lorsque le taux d'hydrolyse est trop faible ( $H = 1,3$ ), on remarque expérimentalement que le sol de Au/ZrO<sub>2</sub> déstabilisé ne se redisperse que partiellement dans l'éthanol. Ceci est en accord avec le fait que de façon générale, un taux d'hydrolyse faible favorise la formation de poudre [127]. En effet, la diminution du taux d'hydrolyse ralentit la formation du sol. Ainsi les nanoparticules d'or précipitent, dans la mesure où elles sont seulement protégées partiellement par le sol de zircone. Le phénomène observé est en accord avec les résultats obtenus par Tom *et al.* [117]. En choisissant un taux d'hydrolyse de  $H = 0,66$ , ce dernier est parvenu à faire précipiter des nanoparticules d'or entourées d'une fine coquille de zircone (1–10 nm).

Pour toutes ces raisons, le taux d'hydrolyse a été fixé à  $H = 2,6$  de façon à obtenir un sol stable, et donc de pouvoir effectuer le dépôt de films minces de Au/ZrO<sub>2</sub> par trempage-retrait.

### III.1.2 Optimisation de la synthèse des nanoparticules d'or

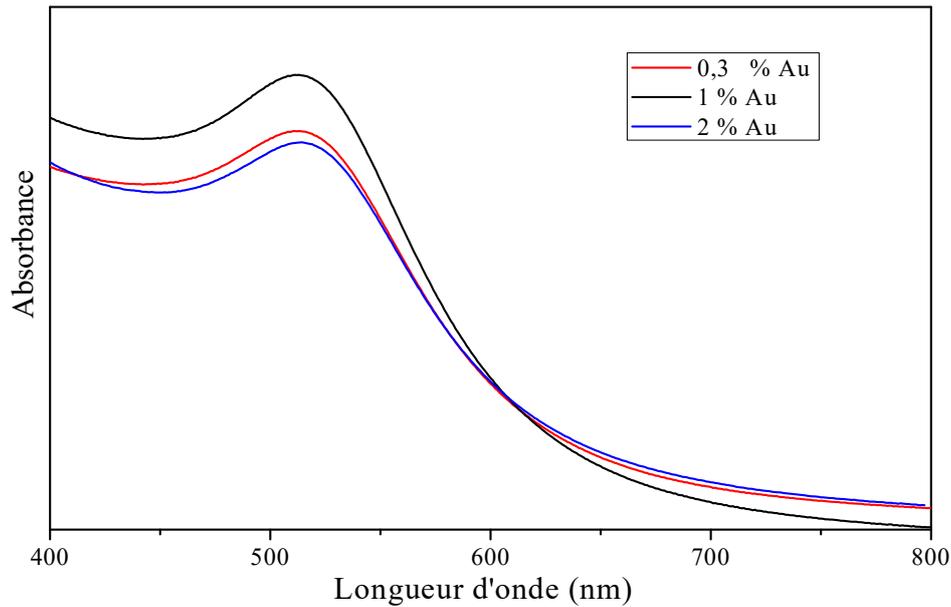
Dans la synthèse du sol, les nanoparticules d'or sont formées in situ au moment de l'hydrolyse. Tom *et al.* a effectué en 2003 la synthèse de nanoparticules d'or enrobées d'une coquille de zircone, en ajoutant à sa synthèse du sol de zircone, un précurseur d'or à l'état ionique ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) et en chauffant le mélange réactionnel sous reflux. Si ses conditions de synthèse (taux d'hydrolyse faible ( $H = 0,66$ )) ne sont pas adaptées à la formation d'un sol stable, nous avons néanmoins conservé l'idée de former simultanément le sol de zircone et les nanoparticules d'or.

Pour ce faire, à la solution d'isopropanol contenant l'isopropoxyde de zirconium (IV) protégé par l'acétylacétone, nous avons ajouté une solution alcoolique d'acide tétrachloraurique ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 1%mol) ainsi qu'une solution aqueuse de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ , en quantité catalytique). Le  $\text{NaBH}_4$  est un des agents réducteurs les plus utilisés pour la synthèse de nanocristaux d'or de faible taille [122–124]. La réduction instantanée, à température ambiante, des ions  $\text{Au}^{3+}$  par le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) conduit à la formation d'atomes d'or ( $\text{Au}^0$ ), qui s'agglomèrent entre eux pour former un nanocristal de forme quasi-sphérique, autrement dit une « nanoparticule d'or ». Le processus d'agglomération est stoppé par la formation simultanée du sol de zircone, initié par l'ajout de la solution aqueuse de  $\text{NaBH}_4$ . Le sol de zircone permet ainsi de stabiliser l'or sous la forme de nanoparticules de taille contrôlée.

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration en précurseur d'or [ $\text{HAuCl}_4$ ] sur la taille des nanoparticules, nous avons synthétisé différents sols de  $\text{Au/ZrO}_2$  redispersés dans l'éthanol, avec un taux d'hydrolyse  $H = 2,6$  et des concentrations en  $\text{HAuCl}_4$  de 0,3%mol, 1%mol et 2%mol. Nous cherchons ici à savoir si la variation de ce paramètre induit une modification de la taille des nanoparticules d'or.

La caractérisation par spectrophotométrie UV-visible des sols de  $\text{Au/ZrO}_2$  a été effectuée au moyen d'un spectrophotomètre Varian Cary (Agilent). Les spectres d'absorption obtenus sont présentés figure III.2.

Le maximum d'absorption dans tous les cas est situé entre 510 et 515 nm. Cette bande d'absorption correspond à la résonance plasmon de surface de l'or qui est située typiquement autour de 510-530 nm [125], comme expliqué par la théorie de Mie [126]. La forme du profil d'absorption est caractéristique d'une solution de nanoparticules sphériques non-agrégées de diamètres compris entre 2 et 50 nm. En effet, des nanoparticules d'or de taille inférieure à 2 nm n'induisent aucune résonance plasmon de surface alors que des particules de taille supérieure à 50 nm provoquent le déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. Le fait que le maximum de la résonance plasmon ne soit pas décalé indique que la taille des nanoparticules d'or n'est pas modifiée.

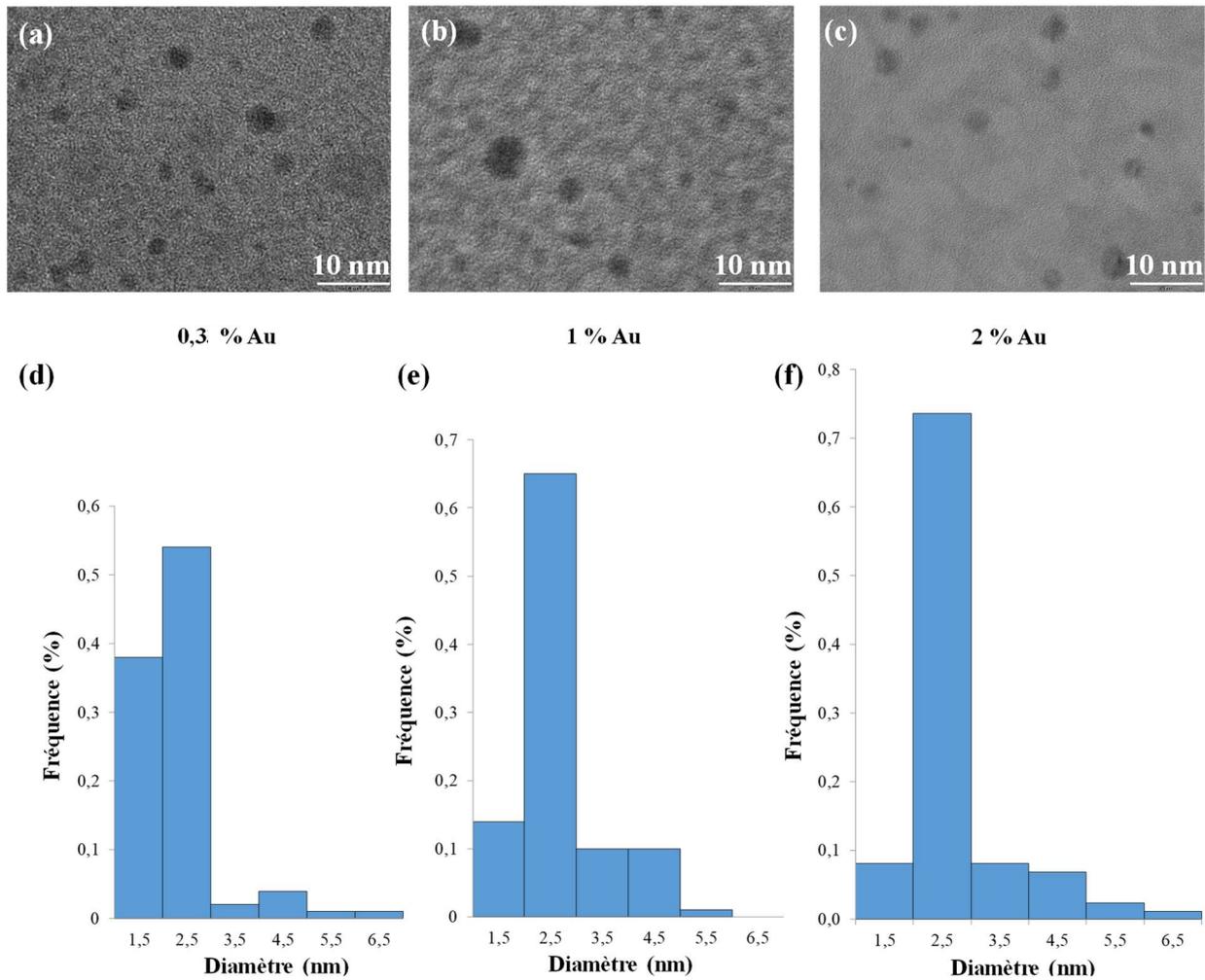


**Figure III.2:** Spectres d'absorption UV-visible de sols de Au/ZrO<sub>2</sub> en fonction de la concentration en précurseur d'or

Les nanoparticules d'or incorporées au sol de zircone synthétisées dans ces conditions serviront de sites catalytiques pour la croissance du film d'or par réduction chimique auto-catalytique. Dans le but d'obtenir des films d'or continus et de faible rugosité de surface à partir de ces sites catalytiques, il est nécessaire de s'assurer que la dispersion en taille des nanoparticules d'or soit faible. La taille des nanoparticules quant à elle ne constitue pas un paramètre déterminant dans le contrôle de la morphologie des films d'or [28].

Pour étudier l'influence de la concentration en précurseur d'or [HAuCl<sub>4</sub>], sur la taille des nanoparticules d'or, une étude par Microscopie Électronique en Transmission (*Transmission Electron Microscopy, TEM*) a été faite au moyen d'un microscope EM002B (Topcon) opérant à 200 kV. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec Fernand Chassagneux du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI), de l'université de Lyon.

Les figures III.3(a), III.3(b) et III.3(c) présentent les micrographies des sols de Au/ZrO<sub>2</sub> synthétisés avec une concentration en précurseur d'or [HAuCl<sub>4</sub>] respectivement égale à 0,3 ; 1 et 2%mol. Les nanoparticules d'or observées sur ces micrographies mesurent 2,5 nm de diamètre quelle que soit la concentration en précurseur d'or, et sont de forme quasi-sphérique. La distribution de taille de particules présentée sous forme d'histogramme pour chaque concentration, confirme la présence d'une population majoritaire de particules de 2,5 nm de diamètre pour les concentrations en HAuCl<sub>4</sub> de 1%mol et 2%mol (Fig. III.3(e-f)). En revanche, en ce qui concerne la solution synthétisée avec 0,3%mol de HAuCl<sub>4</sub>, la taille moyenne des particules demeure inchangée, cependant on observe une plus grande dispersion en taille, ainsi qu'un plus grand nombre de particules de diamètres inférieurs à 2,5 nm (Fig. III.3(d)). Pour des raisons de réduction des coûts de fabrication, nous avons choisi de synthétiser les sols de Au/ZrO<sub>2</sub> avec une concentration en HAuCl<sub>4</sub> de 1%mol.



**Figure III.3:** Micrographies par *TEM* de sols de Au/ZrO<sub>2</sub>, avec (a) [HAuCl<sub>4</sub>] = 0,3%mol ; (b) [HAuCl<sub>4</sub>] = 1%mol ; (c) [HAuCl<sub>4</sub>] = 2%mol. Histogrammes représentant la distribution de taille de particules présentes dans ces trois sols ((d), (e) et (f))

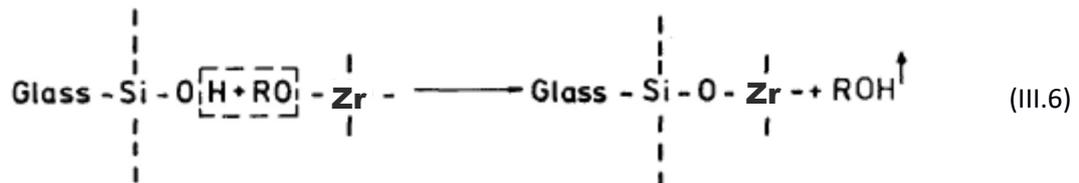
Nous pouvons déduire de l'ensemble des études précédentes (spectrophotométrie UV-Vis et *TEM*) qu'un contrôle précis du taux d'hydrolyse ( $H = 2,6$ ), avec une concentration en précurseur d'or de 1%mol, permet d'élaborer un sol de Au/ZrO<sub>2</sub> qui soit à la fois stable dans le temps (> 2 ans) tout en incorporant des nanoparticules d'or de taille contrôlée (25 nm de diamètre) et présentant une faible dispersion en taille.

Ces conditions de synthèse ont donc été retenues pour la synthèse des sols de zircone dopés avec des nanoparticules d'or.

### III.2. Optimisation du dépôt de la couche d'accroche sur le substrat pour la croissance d'un film mince d'or adhérent

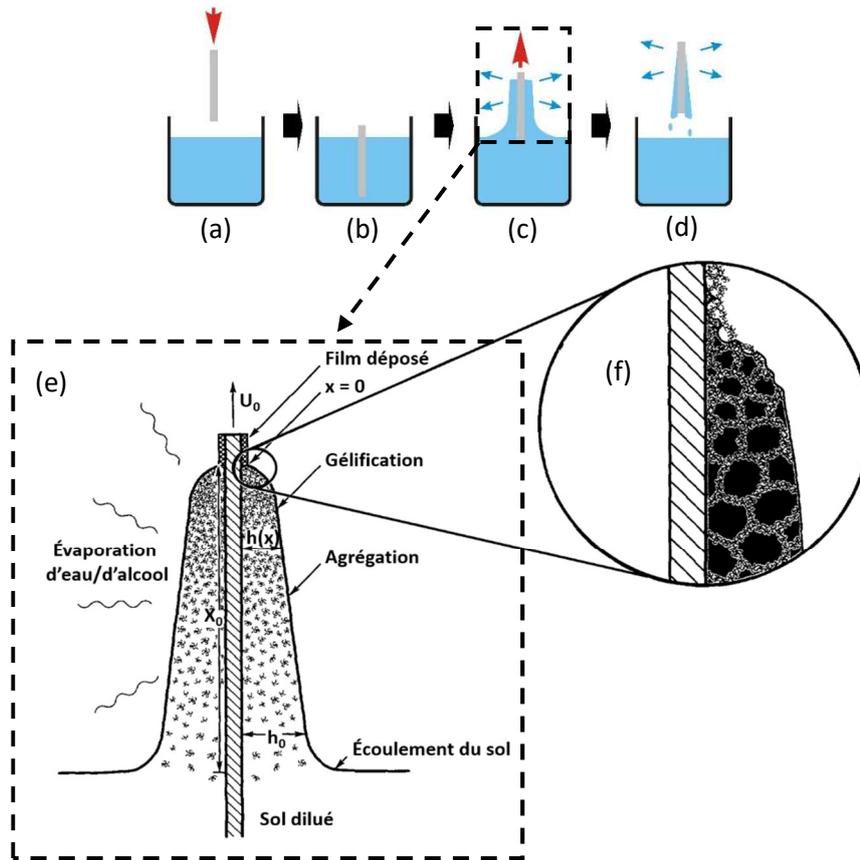
Dans cette partie nous allons optimiser les paramètres de dépôt du sol de Au/ZrO<sub>2</sub> de manière à favoriser l'adhésion du film d'or consécutivement déposé. En effet, nous allons voir dans les études suivantes que les paramètres de dépôt du sol de Au/ZrO<sub>2</sub> et l'adhésion du film d'or sont directement liés.

L'adhésion du film de Au/ZrO<sub>2</sub> sur le substrat de silicium oxydé est assurée par la création de liaisons covalentes Si–O–Zr entre les groupements hydroxyles générés en surface lors de l'étape de fonctionnalisation du substrat (cf. Partie II.1) et les alcoxydes (Zr–OR) ou hydroxydes (Zr–OH) métalliques présents dans le sol de Au/ZrO<sub>2</sub> (Éq. III.6) [127]. Ces liaisons covalentes sont créées lors du dépôt du film mince de Au/ZrO<sub>2</sub> à la surface du substrat par la technique de trempage-retrait.



Le trempage-retrait (ou *dip-coating*) est une des principales techniques de dépôt, avec l'enduction centrifuge (ou *spin-coating*), utilisée pour l'élaboration de couches minces de matériaux sol-gel [116, 127, 128]. Cette méthode permet de déposer des films uniformes sur de grandes surfaces, d'épaisseur contrôlée et adhérents jusqu'à une épaisseur de quelques micromètres. Un autre avantage de cette technique de dépôt est sa compatibilité avec les procédés de micro-fabrication utilisés dans l'industrie électronique [116].

D'un point de vue expérimental, le substrat hydroxylé est immergé dans la solution à déposer (Fig. III.4(a)) durant une certaine période, puis est retiré à vitesse constante de la solution. La période d'immersion (Fig. III.4(b)) permet d'assurer une bonne mouillabilité de l'intégralité de la surface du substrat de silicium par la solution [129]. Ceci permet de garantir une adhésion optimale entre le film déposé et la surface du substrat. Dans cette optique, le solvant préférentiellement choisi est l'éthanol [127]. Durant l'étape de retrait (Fig. III.4(c)), l'excès de solution s'écoule sur le substrat par gravité (Fig. III.4(d)) [127]. A l'issue de l'étape de retrait, plusieurs phénomènes se succèdent au sein du matériau déposé à la surface du substrat (Fig. III.4(e)). Les particules colloïdales présentes dans le sol sont concentrées sous l'effet de l'évaporation du solvant, elles s'agrègent puis gélifient pour former *in fine* le film (Fig. III.4(f)). Il est indispensable que l'évaporation du solvant soit relativement lente afin d'éviter l'apparition de tensions internes pouvant entraîner la création de fissures au sein du film [116].



**Figure III.4:** Schéma représentant les principales étapes du procédé de trempage-retrait : (a) trempage, (b) période d'immersion, (c) retrait, (d) séchage du film (e) phénomènes conduisant à la formation du film (f) formation du film [130]

L'épaisseur d'un film de Au/ZrO<sub>2</sub> déposé par la technique de trempage-retrait ( $h$ ) est dépendante de nombreux paramètres tels que la viscosité du liquide ( $\eta$ ), la vitesse de retrait ( $U_0$ ), la tension de surface liquide-vapeur ( $\gamma_{L-V}$ ) et la densité du liquide ( $\rho$ ) (Éq. III.7) [131].

$$h = \frac{0,94 (\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{L-V}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (\text{III.7})$$

Dans le but de déposer un film mince de Au/ZrO<sub>2</sub> d'épaisseur contrôlée, nous avons étudié simultanément l'influence de deux principaux paramètres de dépôt :

- 1) la dilution du sol de Au/ZrO<sub>2</sub> ;
- 2) la vitesse de retrait ( $U_0$ ).

La dilution agit sur la viscosité ( $\eta$ ) de la solution et donc sur l'épaisseur ( $h$ ) du film. Quant à la vitesse de retrait, elle est considérée comme le paramètre prépondérant dans le contrôle de l'épaisseur d'un matériau sol-gel déposé par trempage-retrait [127, 130, 132].

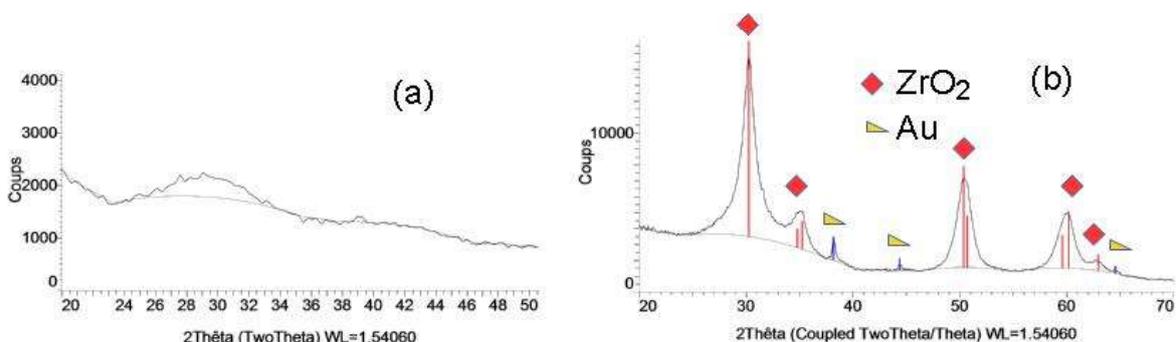
Selon des études préliminaires que nous avons menées, la vitesse d'immersion de l'échantillon dans le sol de Au/ZrO<sub>2</sub> (mesures effectuées entre  $U_{trempe}$  = 2 et 200 mm/min) ainsi que la durée d'immersion (mesures effectuées entre  $t_{imm.}$  = 10 et 3600 s) ont une influence négligeable sur l'épaisseur de la couche mince déposée. Nous avons ainsi fixé la vitesse de trempage à sa valeur maximale (i.e.  $U_{trempe}$  = 200 mm/min) et la durée d'immersion à sa valeur minimale (i.e.  $t_{imm.}$  = 10 s) dans le but de raccourcir la durée du protocole de dépôt.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la dilution du sol de Au/ZrO<sub>2</sub> et de la vitesse de retrait  $U_0$  sur l'épaisseur et la morphologie des films de Au/ZrO<sub>2</sub>.

### III.2.1 Étude de l'influence de la dilution du sol et de la vitesse de retrait sur les propriétés des films de zircone dopés par des nanoparticules d'or

Les dépôts ont été effectués successivement avec la solution mère de Au/ZrO<sub>2</sub> après redispersion dans l'éthanol (Sol (m)), et avec cette même solution diluée deux fois (Sol (d2)), cinq fois (Sol (d5)) et dix fois (Sol (d10)). Les vitesses de retrait du substrat ( $U_0$ ) choisies pour effectuer les dépôts de Au/ZrO<sub>2</sub> de différentes dilutions sont de 2 mm/min (vitesse minimale du *dip-coater*), 20 mm/min, 100 mm/min et 200 mm/min (vitesse maximale du *dip-coater*).

Les couches minces ont été déposées sur des substrats de Si ou de Si/SiO<sub>2</sub> therm. hydroxylés, et ont été caractérisées par Diffraction de Rayons X (*X-Ray Diffraction, XRD*). Les mesures ont été effectuées grâce à un diffractomètre AXS D8 (Bruker) utilisant une source de radiation Cu K<sub>α</sub> (40 kV et 40 mA) et équipé d'un détecteur XE 1D Lynxeye. Le diffractogramme présenté figure III.5(a) a été enregistré en incidence rasante avec un angle fixé à 2°. Ces analyses révèlent que le film de zircone est amorphe à température ambiante. Ceci est mis en évidence par la présence d'un pic large et mal défini entre  $2\theta = 23^\circ$  et  $33^\circ$  [133]. Le pic de faible intensité situé à  $2\theta = 38,6^\circ$  pourrait être attribué à la structure cristalline cubique de l'or. Afin de confirmer la présence de nanoparticules d'or incorporées dans la matrice de zircone, le film de Au/ZrO<sub>2</sub> a été traité jusqu'à 400°C sous air. Le diagramme de diffraction du film traité à 400°C en configuration Bragg-Brentano est présenté figure III.5(b). Les pics situés à  $2\theta = 30,3^\circ$  ;  $35,1^\circ$  ;  $50,5^\circ$  ;  $60,1^\circ$  et  $62,9^\circ$  sont attribués à la phase cristalline tétragonale de la zircone, en accord avec la fiche ICDD référence 00-050-1089. La présence de nanoparticules d'or est confirmée par la présence de pics de diffraction à  $2\theta = 38,2^\circ$  et  $44,4^\circ$  (fiche ICDD référence 00-004-0784).



**Figure III.5:** Diagrammes de diffraction d'une couche de (a) Au/ZrO<sub>2</sub> amorphe à température ambiante en incidence rasante, (b) Au/ZrO<sub>2</sub> cristallisé par traitement thermique à 400°C en configuration Bragg-Brentano

Les films de Au/ZrO<sub>2</sub> déposés sur des substrats de Si ou de Si/SiO<sub>2</sub><sup>therm.</sup> hydroxylés ont également été caractérisés par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) au moyen d'un microscope Ultra 55 (Zeiss). Une sélection d'images MEB caractéristique de la morphologie des films déposés est présentée sur le tableau III.1. Ces images ont permis de déterminer l'épaisseur des couches minces de Au/ZrO<sub>2</sub> et d'étudier leur état de surface.

Globalement, nous pouvons déduire des résultats de cette étude que pour une dilution du sol donnée, l'épaisseur du film augmente linéairement avec la diminution de la vitesse de retrait. De la même façon, à vitesse de retrait constante, plus le sol est concentré et plus le film est épais. L'épaisseur maximale atteinte est de 530 nm dans les conditions de dépôt avec une vitesse de retrait de 2 mm/min, à partir du sol non dilué (Sol (m)). L'épaisseur la plus faible qu'il a été possible de mesurer est de 30 nm. Elle a été obtenue dans les conditions de dépôt avec une vitesse de retrait de 200 mm/min, à partir du sol dilué cinq fois (Sol (d5)).

Nous remarquons la présence systématique de fissures à la surface du film lorsque son épaisseur atteint la valeur critique de 230 nm. La fissuration des films est vraisemblablement due à une évaporation trop rapide du solvant au sein de ces films de trop grande épaisseur [116].

$U_0$ (mm/min)		Dilution du sol (Au/ZrO <sub>2</sub> )			
		2	20	100	200
Sol (m) sur SiO <sub>2</sub> <sup>therm</sup>	Image MEB (vue en coupe)	530 nm  500 nm	250 nm  200 nm	200 nm  200 nm	90 nm  100 nm
	Image MEB (vue de dessus)	 50 μm	 50 μm	 20 μm	 50 μm
Sol (d2) sur Si	Image MEB (vue en coupe)	500 nm  500 nm	230 nm  200 nm	110 nm  100 nm	70 nm  100 nm
	Image MEB (vue de dessus)	 50 μm	 20 μm	 20 μm	 20 μm
Sol (d5) sur Si	Image MEB (vue en coupe)	430 nm  300 nm	170 nm  200 nm	90 nm  100 nm	30 nm  50 nm
	Image MEB (vue de dessus)	 50 μm	 20 μm	 10 μm	 10 μm
Sol (d10) sur Si	Image MEB (vue en coupe)	170 nm  200 nm	80 nm  100 nm	Non mesurable  100 nm	Non mesurable  100 nm
	Image MEB (vue de dessus)	 20 μm	 20 μm	 10 μm	 10 μm

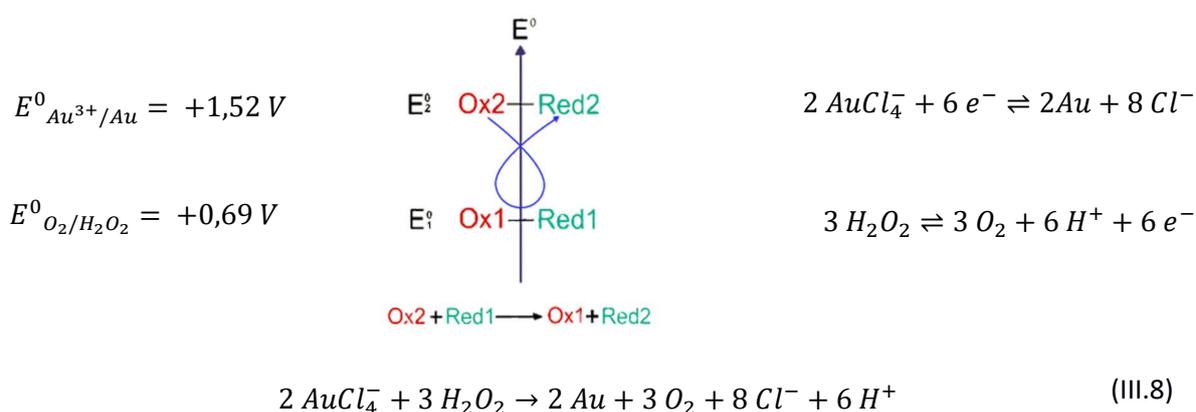
**Tableau III.1:** Résultats de l'étude sur la variation de l'épaisseur d'une couche de Au/ZrO<sub>2</sub> en fonction de la dilution du sol et de la vitesse de retrait

Afin d'étudier l'influence de la dilution du sol de Au/ZrO<sub>2</sub> sur la croissance du film d'or, nous avons procédé au dépôt par réduction chimique auto-catalytique d'un film d'or sur l'ensemble des couches d'accroche élaborées. Dans le cadre de ce manuscrit, nous présenterons dans la partie suivante uniquement les résultats obtenus à partir de l'ensemble des sols de Au/ZrO<sub>2</sub> (Sol (m), Sol (d2), (d5) et (d10)), pour des vitesses de retrait de 100 mm/min et 200 mm/min, puisque ce sont les conditions expérimentales qui ont montré les meilleurs résultats dans l'étude précédente.

### III.2.2 Étude de l'influence de la dilution du sol sur les propriétés du film d'or

Comme il est décrit dans la partie expérimentale de ce chapitre (Partie II.4), la formation du film d'or par réduction chimique auto-catalytique se fait à température ambiante grâce à l'ajout en solution d'un précurseur d'or (HAuCl<sub>4</sub>) et d'un réducteur (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Au cours de la réaction, l'eau oxygénée introduite joue le rôle d'agent réducteur. Il fournit les électrons nécessaires à la réduction des ions Au<sup>3+</sup> issus du précurseur métallique en solution (HAuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O), en atomes Au<sup>0</sup> selon le mécanisme réactionnel suivant (Éq. III.8) [27].



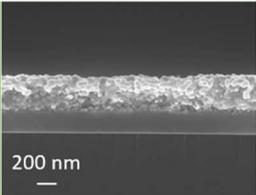
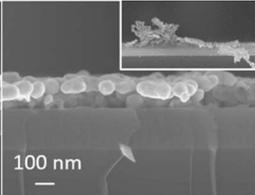
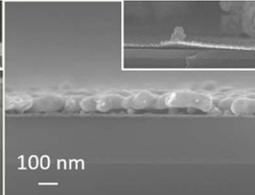
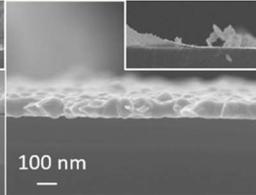
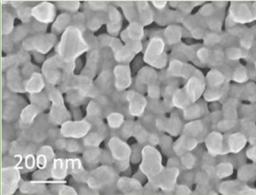
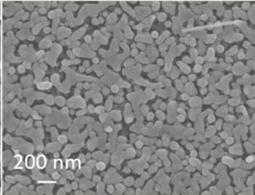
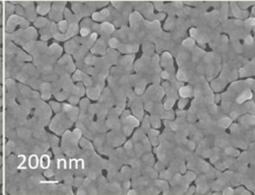
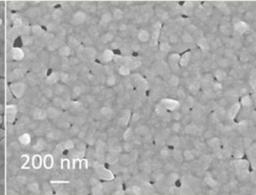
Les atomes d'or (Au<sup>0</sup>) ainsi réduits provoquent la croissance des nanoparticules d'or immobilisées au sein du film de Au/ZrO<sub>2</sub>. La croissance par nucléation des particules est suivie par leur coalescence puis de la formation d'un îlot métallique continu d'or. Le changement de teinte du film de Au/ZrO<sub>2</sub> observé au cours du procédé de réduction chimique est directement lié à ce phénomène de nucléation/ croissance/coalescence [134, 135]. Du fait de la perpétuation de la réaction, les îlots ainsi constitués croissent puis coalescent sous la forme de ligaments d'or de taille, de forme et d'orientation distinctes pour former *in fine* un film d'or continu et homogène. Lorsque le film continu d'or est formé en surface du substrat, ce dernier sert de surface catalytique, entraînant une progression linéaire de la croissance du film métallique dans le temps, jusqu'à consommation totale des espèces métalliques en solution [27, 136].

La formulation du bain de réduction chimique est un paramètre essentiel à prendre en considération puisqu'il agit sur la cinétique de la réaction. Il est indispensable que la cinétique de transfert d'électron du réducteur aux ions métalliques soit lente afin d'éviter une réduction de ces ions dans le volume de la solution (réaction « homogène »), entraînant la décomposition chimique du bain [32]. Le contrôle de la cinétique de réaction permet ainsi de s'assurer que le dépôt du métal se fasse uniquement sur la surface catalytique du substrat.

En appliquant les conditions expérimentales décrites dans la partie II.4, nous avons déposé des films d'or sur des couches d'accroches obtenues à partir de l'ensemble des sols de Au/ZrO<sub>2</sub> (Sol (m), Sol (d10), Sol (d5) et Sol (d2)) déposés avec une vitesse de retrait de 100 mm/min et 200 mm/min. Ces films ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. Le tableau III.2 présente les résultats obtenus dans le cas d'une vitesse de retrait de 100 mm/min. Il est à noter que pour s'assurer de la reproductibilité des résultats, les expériences ont été réalisées une dizaine de fois.

Les images MEB montrent que dans le cas de l'utilisation d'un sol dilué, on observe la délamination du film d'or d'épaisseur comprise entre 90 et 140 nm (encarts Tab. III.2(b), (c) et (d)). La dilution de la solution mère de Au/ZrO<sub>2</sub> présente l'avantage de pouvoir déposer des couches de plus faible épaisseur, ce qui limite l'accumulation de contraintes mécaniques lors de l'évaporation du solvant, limitant ainsi la génération de fissures au sein du matériau. Cependant il semble que la diminution de l'épaisseur du film liée à la dilution du sol de Au/ZrO<sub>2</sub> utilisé pour le dépôt implique également une diminution de la quantité de nanoparticules d'or présentes dans la couche d'accroche. Ceci implique une diminution du nombre de sites catalytiques servant de points d'ancrage du film d'or dans le film de Au/ZrO<sub>2</sub>, entraînant la délamination du film d'or. Cette idée est renforcée par le fait que, bien que le film de Au/ZrO<sub>2</sub> déposé à partir de la solution mère avec une vitesse de retrait de 200 mm/min présente une épaisseur de 90 nm (épaisseur similaire à celle obtenue à partir du sol dilué dix fois (Tab. III.2(d))), le film d'or formé ne subit pas de délamination.

En revanche, lorsque la couche d'accroche est déposée à partir du sol de Au/ZrO<sub>2</sub> non dilué (Sol (m)) (Tab. III.2(a)), le film d'or d'une épaisseur de 200 nm est continu, uniforme et ne présente pas de délamination.

Dilution du Sol de Au/ZrO <sub>2</sub>	(a) Sol (m)	(b) Sol (d2)	(c) Sol (d5)	(d) Sol (d10)
Image MEB (vue en coupe)				
Épaisseur du film d'or (nm)	220	140	110	90
Image MEB (vue de dessus)				

**Tableau III.2:** Évolution de la morphologie de surface et de l'adhésion d'un film d'or déposé sur une couche d'accroche en fonction de la dilution du sol de Au/ZrO<sub>2</sub> : (a) sol non dilué, (b) sol dilué deux fois, (c) sol dilué cinq fois et (d) sol dilué dix fois

Cette étude montre que le film de  $\text{Au/ZrO}_2$ , qui constitue la couche d'accroche, doit être déposé à partir d'un sol de  $\text{Au/ZrO}_2$  non dilué et doit présenter une épaisseur comprise entre 90 nm et 200 nm pour pouvoir assurer l'adhésion du film d'or formé par réduction chimique auto-catalytique.

La dilution du sol de  $\text{Au/ZrO}_2$  et l'épaisseur du film de  $\text{Au/ZrO}_2$  ne sont pas les seuls paramètres à prendre en considération pour s'assurer de l'adhésion du film d'or déposé sur la couche d'accroche. Nous avons également observé que les conditions de séchage du film de  $\text{Au/ZrO}_2$  pouvaient avoir une influence sur les propriétés du film d'or.

### III.2.3 Étude de l'influence du séchage du sol sur les propriétés du film d'or

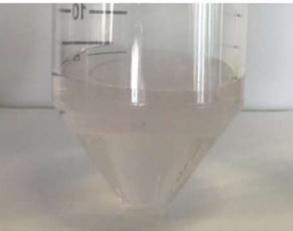
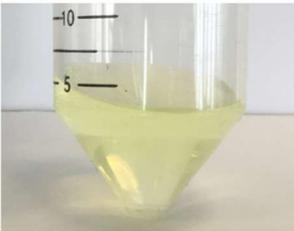
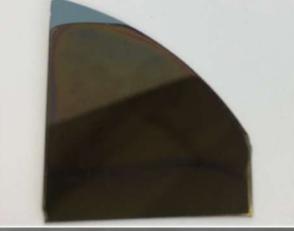
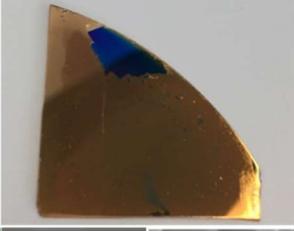
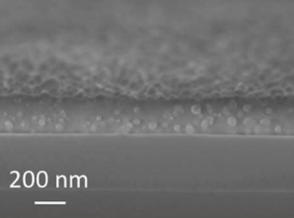
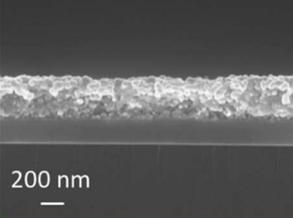
Le séchage des couches de  $\text{Au/ZrO}_2$  se fait à température ambiante. Les gels de zirconie vieillissent relativement vite dans ces conditions. Il n'est donc pas nécessaire de leur faire subir de traitement thermique contrairement aux gels de silice [101]. Cependant les multiples essais de dépôts de films d'or ont permis de mettre en évidence l'influence du temps de séchage de la couche d'accroche sur la qualité de ces films d'or.

Nous avons mené une étude afin d'optimiser le temps de séchage de la couche de  $\text{Au/ZrO}_2$  déposée dans les conditions optimisées définies précédemment (Solution mère de  $\text{Au/ZrO}_2$  (Sol (m)) ;  $U_0 = 100$  mm/min). Dans un premier temps, la couche de  $\text{Au/ZrO}_2$  a été séchée durant 1h, 2h et 12h à température ambiante. Ensuite l'échantillon a été immergé dans un bain de réduction chimique auto-catalytique selon le protocole décrit dans la partie II.4. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau III.3.

Dans le cas du séchage à température ambiante pendant 1h (Tab. III.3(a)), l'immersion de l'échantillon dans le bain conduit à un changement de coloration instantané du bain. La solution initialement limpide et de couleur jaune, devient trouble et de couleur violette. Le phénomène observé peut s'expliquer par le trop faible temps de séchage du film de  $\text{Au/ZrO}_2$ . En effet l'immersion dans le bain auto-catalytique provoquerait la dissolution de la partie superficielle du film de  $\text{ZrO}_2$ , entraînant la dispersion des nanoparticules d'or en solution. De ce fait, la croissance des nanoparticules d'or se fait majoritairement en solution expliquant la coloration violette du bain. Le substrat n'est donc pas revêtu d'un film d'or ou de façon très inhomogène.

Lorsque la couche d'accroche est séchée 12h à température ambiante, bien que nous n'ayons actuellement aucune justification à apporter pour expliquer ce phénomène, nous observons la croissance d'un film d'or de faible épaisseur (160 nm), ainsi que la délamination partielle du film (Tab. III.3(c)). Dans ces conditions, la coloration jaune du bain chimique en fin de réaction témoigne de la présence d'ions  $\text{Au}^{3+}$  n'ayant pas réagi.

Enfin, dans le cas d'un séchage de la couche d'accroche pendant 2h à température ambiante (Tab. III.3(b)), le procédé de dépôt par réduction chimique auto-catalytique conduit à la formation d'un film continu d'or pouvant atteindre une épaisseur moyenne de 200 nm sans délamination. Le bain chimique auto-catalytique devient incolore en fin de réaction, signe de la consommation totale des ions  $\text{Au}^{3+}$ .

Temps de séchage du sol de Au/ZrO <sub>2</sub>	(a) 1h	(b) 2h	(c) 12h
Photo du bain de réduction chimique			
Photo du dépôt sur substrat Si/SiO <sub>2</sub>			
Image MEB (vue en coupe)			
Épaisseur du film d'or (nm)	<i>Non mesurable</i>	220 nm	160 nm

**Tableau III.3:** Résultats de l'étude sur l'optimisation du séchage de la couche d'accroche. Au/ZrO<sub>2</sub> séché (a) 1h, (b) 2h et (c) 12h à température ambiante

De ce fait, nous avons choisi de procéder à un séchage de la couche d'accroche de Au/ZrO<sub>2</sub> à température ambiante pendant 2h avant d'effectuer le dépôt d'or par réduction chimique auto-catalytique.

Ces expérimentations ont permis de sélectionner les conditions d'élaboration de la couche d'accroche de Au/ZrO<sub>2</sub> permettant le dépôt de films d'or ne présentant aucune délamination, de façon reproductible. La partie suivante est consacrée à l'optimisation de la composition du bain auto-catalytique, permettant la conception de films d'or homogènes et d'épaisseur contrôlée.

### III.2.4 Contrôle de l'épaisseur du film mince d'or

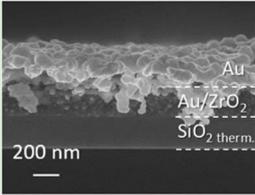
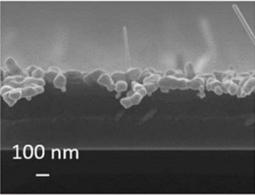
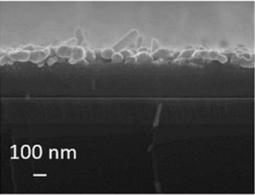
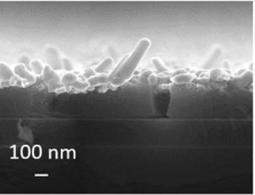
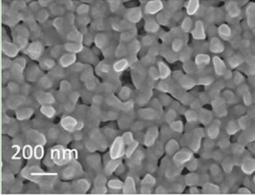
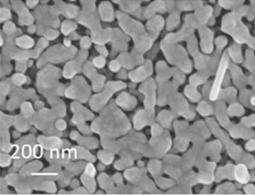
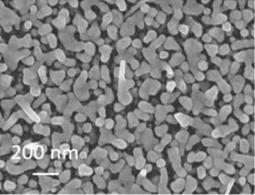
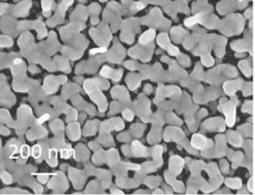
Les principaux paramètres agissant sur le contrôle de l'épaisseur d'un film d'or déposé par réduction chimique auto-catalytique sont [58, 137] :

- le temps d'immersion dans la solution catalytique ;
- le rapport des volumes de précurseur d'or et d'agent réducteur ;
- le rapport de leur concentration ;
- le nombre d'ajouts de réducteur, leur volume ainsi que leur fréquence.

Nous avons donc étudié l'influence de ces paramètres sur la croissance du film métallique. Lors de cette étude, les dépôts de la couche d'accroche ont été effectués avec la solution mère de Au/ZrO<sub>2</sub> selon les conditions de dépôt optimisées décrites dans la partie précédente. La concentration du précurseur d'or (0,1%*m*), le volume de la solution aqueuse de précurseur d'or (4 mL), ainsi que la concentration de l'agent réducteur (30%*m*) sont fixes. Les proportions de base ont été définies à partir de compositions de bain reportées dans la littérature [20, 27, 58].

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence du rapport initial des volumes « précurseur d'or sur réducteur » ( $r = V_{HAuCl_4}/V_{H_2O_2}$ ) que nous avons fait varier entre  $r = 1,78$  et  $r = 16$ . Nous avons fixé le temps d'immersion dans le bain auto-catalytique ( $t = 8$  min). L'évolution de la morphologie des films d'or déposés dans ces conditions est présentée sur le tableau III.4. La réaction auto-catalytique en présence de  $V_{H_2O_2} = 0,25$  mL pendant 8 min (Tab. III.4(a)), a conduit à la formation d'un film d'or d'une épaisseur moyenne de 180 nm (partie supérieure du film) sur la couche d'accroche (partie médiane du film). La morphologie de surface de ce film d'or montre la coalescence de la quasi-totalité des ligaments d'or, formant une couche quasi-continue. Les réactions auto-catalytiques effectuées à partir de  $V_{H_2O_2} = 0,75$  mL (Tab. III.4(b)), 1,25 mL (Tab. III.4(c)) et 2,25 mL (Tab. III.4(d)), conduisent à la formation de films métalliques de plus faible épaisseur (respectivement 130 nm, 120 nm et 130 nm). Les films d'or déposés dans ces conditions ne sont pas continus du fait de la coalescence incomplète des ligaments d'or en surface. De plus une croissance non désirée de bâtonnets d'or de longueurs comprises entre 200 nm et 800 nm (selon les images MEB présentées) est présente en surface de ces films d'or. Dans les cas où  $V_{H_2O_2} = 0,75$  à 2,25 mL, la solution de réduction est incolore et comporte des particules solides dorées sédimentées à l'issue du procédé de dépôt. Dans ces cas de figure, la réduction des ions Au<sup>3+</sup> s'est produite majoritairement dans le volume de la solution (réaction « homogène ») [32]. Ceci a provoqué la décomposition chimique du bain qui s'est manifestée par la décoloration de la solution et de par formation de particules solides en solution. Dans le cas où  $V_{H_2O_2} = 0,25$  mL, la solution de réduction demeure de couleur jaune et est absente de particules solides en fin de réaction. La réduction des ions Au<sup>3+</sup> s'est majoritairement produite sur la surface catalytique du substrat, comme en témoigne l'épaisseur plus importante du film d'or dans ce cas.

Nous pouvons déduire de cette étude que l'introduction en large excès de l'agent réducteur en un seul ajout, ne favorise pas l'augmentation de l'épaisseur du film et conduit à la croissance de bâtonnets en surface du film. Par conséquent nous conservons une composition du bain de réduction chimique basée sur un volume initial de réducteur  $V_{H_2O_2} = 0,25$  mL ( $r = 16$ ) pour les études suivantes.

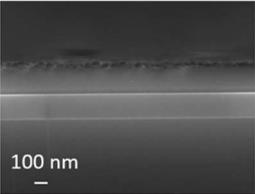
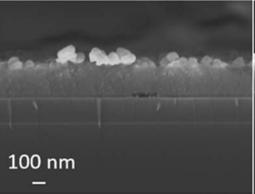
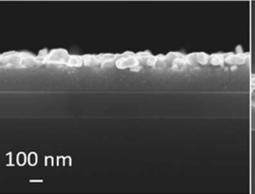
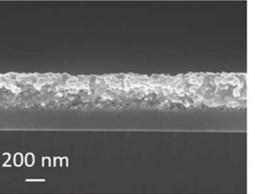
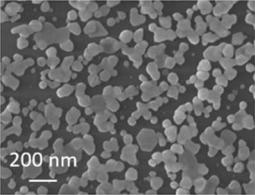
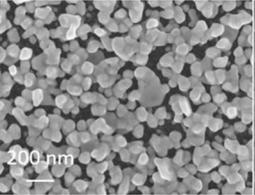
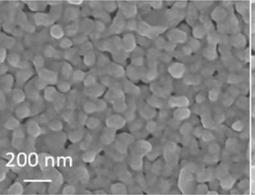
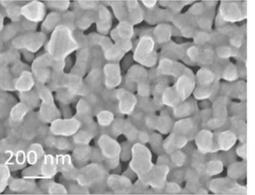
$V_{H_2O_2}$ (mL)	(a)	(b)	(c)	(d)
Résultats	0,25 mL ( $r = 16$ )	0,75 mL ( $r = 5,33$ )	1,25 mL ( $r = 3,2$ )	2,25 mL ( $r = 1,78$ )
Image MEB (vue en coupe)				
Épaisseur du film d'or (nm)	180	130	120	130
Image MEB (vue de dessus)				

**Tableau III.4:** Étude de la morphologie de films d'or déposés dans les conditions (a)  $V_{H_2O_2} = 0,25$  mL, (b)  $V_{H_2O_2} = 0,75$  mL, (c)  $V_{H_2O_2} = 1,25$  mL, et (d)  $V_{H_2O_2} = 2,25$  mL

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'évolution de la croissance du film d'or en fonction d'ajouts successifs de l'agent réducteur à intervalles réguliers (toutes les 2 min) (Tab. III.5). Dans un premier cas (Tab. III.5(a)), un substrat revêtu de la couche d'accroche est immergé dans un bain auto-catalytique contenant 4 mL d' $H_2AuCl_4$  auxquels on ajoute 0,25 mL de  $H_2O_2$  suivi de l'agitation de la solution pendant 2 min. Dans le cas suivant (Tab. III.5(b)), un ajout supplémentaire de 0,25 mL de  $H_2O_2$  est effectué à la suite du premier ajout. Dans le troisième cas (Tab. III.5(c)), un nouvel ajout de 0,5 mL de  $H_2O_2$  cette fois-ci, fait suite aux deux premiers ajouts. Enfin, dans le dernier cas (Tab. III.5(d)), un nouvel ajout de 0,5 mL de  $H_2O_2$  est effectué. Le volume des ajouts de  $H_2O_2$  est plus important en fin de réaction afin de compenser la diminution de la cinétique de réduction liée à la diminution de la quantité d'ions  $Au^{3+}$  au cours du procédé.

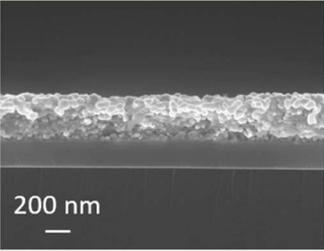
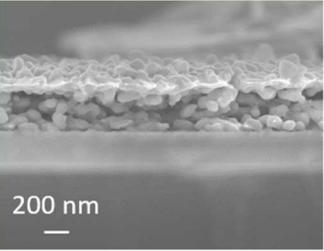
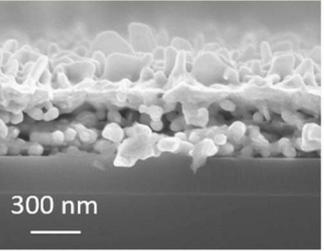
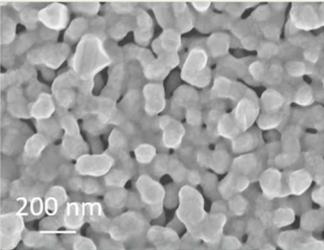
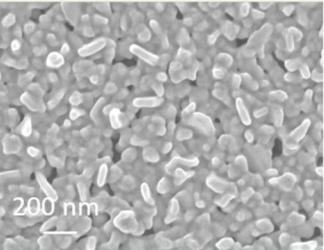
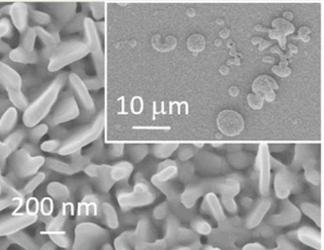
Le premier ajout de réducteur a permis d'obtenir une croissance d'îlots d'or de 50 nm d'épaisseur, en surface du substrat. La continuité du film n'est pas assurée comme on peut l'observer sur l'image vue de dessus (Tab. III.5(a)). Suite au deuxième ajout, on observe la formation d'un film métallique d'une épaisseur de 100 nm. L'image vue de dessus (Tab. III.5(b)) rend compte de la présence d'espaces non revêtus entre les îlots métalliques. Après le troisième ajout de réducteur, la croissance métallique a conduit à la formation d'un film continu d'une épaisseur uniforme de 130 nm. L'image vue de dessus (Tab. III.5(c)) confirme la continuité du film ainsi que l'absence d'espace libre dans le film métallique. Enfin le dernier ajout de réducteur contribue à l'augmentation de l'épaisseur du film métallique jusqu'à atteindre une épaisseur de 220 nm. La surface du film présente une rugosité plus importante que dans le cas précédent, signe de la croissance tridimensionnelle du film à cette étape du procédé de dépôt (Tab. III.5(d), idem Tab. III.3(b)).

A l'issue des quatre ajouts successifs pour un temps total de 8 minutes, le substrat est revêtu d'un film métallique de couleur dorée et la solution auto-catalytique est totalement incolore. L'épaisseur du film est plus importante que si la totalité de la solution de réduction avait été introduite en une fois (cf. Tab. III.4(c) et (d)). Ces conditions ( $n_{ajouts} = 4$  et  $t_{imm.} = 8$  min) constituent le procédé de dépôt du film d'or par réduction chimique auto-catalytique optimisé.

$V_{H_2O_2}$ (mL)	(a)	(b)	(c)	(d)
Résultats	0,25 mL (2 min)	0,25 mL (2 min) + 0,25 mL (2 min)	0,25 mL (2 min) + 0,25 mL (2 min) + 0,5 mL (2 min)	0,25 mL (2 min) + 0,25 mL (2 min) + 0,5 mL (2 min) + 0,5 mL (2 min)
Image MEB (vue en coupe)				
Épaisseur du film d'or (nm)	50	100	130	220
Image MEB (vue de dessus)				

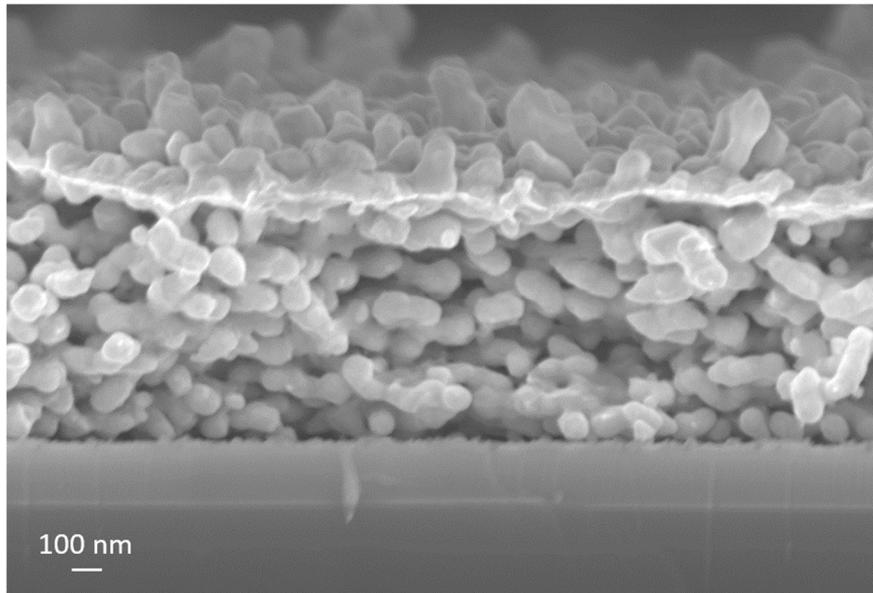
**Tableau III.5:** Étude de la morphologie de films d'or déposés dans les conditions (a)  $n_{ajouts} = 1$  et  $t_{imm.} = 2$  min ; (b)  $n_{ajouts} = 2$  et  $t_{imm.} = 4$  min ; (c)  $n_{ajouts} = 3$  et  $t_{imm.} = 6$  min ; (d)  $n_{ajouts} = 4$  et  $t_{imm.} = 8$  min

Enfin, nous avons étudié l'influence du rapport des concentrations « précurseur d'or sur réducteur » ( $r = [HAuCl_4]/[H_2O_2]$  compris entre 0,0033 et 0,033) sur l'épaisseur et la morphologie des films d'or. Nous avons fait varier la concentration en précurseur d'or en gardant constante la concentration en réducteur. Afin de conserver le rapport molaire entre  $HAuCl_4$  et  $H_2O_2$  constant, nous avons adapté le volume de  $H_2O_2$  à la concentration en précurseur d'or employée. Les résultats de cette étude sont présentés sur le tableau III.6. La réduction chimique effectuée dans les conditions optimisées ( $[HAuCl_4] = 0,1\%$ ) conduit à la formation d'un film d'or d'une épaisseur moyenne de 220 nm (Tab. III.6(a), idem Tab. III.5(d) et Tab.III.3(b)). Le film est continu et présente des grains en surface. Dans le cas d'une réduction chimique effectuée avec  $[HAuCl_4] = 0,5\%$ , le film d'or présente une épaisseur moyenne de 460 nm (Tab. III.6(b)). Il est également continu en surface et présente une croissance de bâtonnets d'or en surface. Lorsque la réduction chimique est effectuée avec  $[HAuCl_4] = 1\%$ , le film d'or mesure en moyenne 560 nm d'épaisseur (Tab. III.6(c)). Le film d'or est continu et présente en surface une croissance de feuillets d'or. L'augmentation de  $[HAuCl_4]$  permet d'accroître la quantité d'ions  $Au^{3+}$  en solution et donc la quantité de matière apportée au système afin d'effectuer la croissance d'or sur les sites catalytiques en surface du substrat. De ce fait, nous pouvons remarquer que l'épaisseur du film est de 2 à 3 fois plus importante à temps d'immersion dans le bain auto-catalytique équivalent. Ce changement dans la cinétique de la réaction de réduction induit une modification de la morphologie du film conduisant à la croissance en surface du film de bâtonnets ou de feuillets d'or selon la concentration en précurseur d'or utilisée.

$[HAuCl_4]$	(a) 0,1 %m	(b) 0,5 %m	(c) 1 %m
Image MEB (vue en coupe)			
Épaisseur du film d'or (nm)	220	460	560
Image MEB (vue de dessus)			

**Tableau III.6:** Étude de la morphologie des films d'or en fonction de la concentration en précurseur d'or : (a)  $[HAuCl_4] = 0,1\%m$ , (b)  $[HAuCl_4] = 0,5\%m$  et (c)  $[HAuCl_4] = 1\%m$

Afin de déterminer l'épaisseur limite du film d'or qu'il est possible de déposer dans ces conditions, nous avons renouvelé l'étape de réduction chimique auto-catalytique sur les échantillons précédents. Nous avons remarqué qu'une itération supplémentaire du procédé de réduction chimique dans les cas  $[HAuCl_4] = 0,5\%m$  et  $[HAuCl_4] = 1\%m$  a provoqué la délamination systématique des films d'or. En revanche, dans le cas  $[HAuCl_4] = 0,1\%m$ , nous avons constaté expérimentalement que quatre itérations du procédé de réduction chimique auto-catalytique ont permis le dépôt d'un film d'or de 980 nm d'épaisseur sur le substrat. Une image MEB de ce film d'or est présentée figure III.6. Une cinquième itération a provoqué à maintes reprises la délamination du film d'or dans ces conditions.



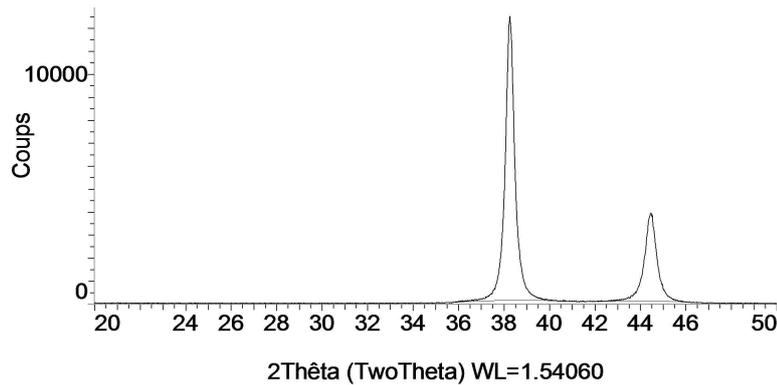
**Figure III.6:** Image MEB d'un film d'or après quatre itérations du procédé de réduction chimique

Suite à ces études nous avons décidé de conserver une concentration en précurseur d'or de 0,1% afin d'effectuer la croissance des films d'or par réduction chimique auto-catalytique. Ces conditions nous permettent d'obtenir des films d'or continus, d'épaisseur comprise entre 100 nm et 980 nm, contrôlée par le temps d'immersion dans le bain auto-catalytique.

L'observation des images MEB vue en coupe présentées dans le tableau III.6(b) et III.6(c) et sur la figure III.6 nous a permis de constater que les films d'or déposés dans ces conditions contiennent une certaine porosité dans le volume du film. Cette porosité est non contrôlée en termes de taille de pores et de densité de pores. Elle se forme entre les ligaments d'or enchevêtrés générés lors du procédé de formation du film d'or par réduction chimique auto-catalytique. Dans le cadre de la conception d'électrodes d'or pour micro-supercondensateurs, il sera nécessaire de générer une porosité contrôlée au sein du film d'or afin d'optimiser les performances de ce micro-dispositif de stockage d'énergie.

### III.2.5 Caractérisation structurale du film d'or déposé dans les conditions optimisées

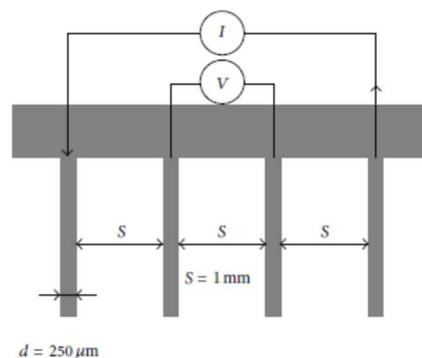
Nous avons effectué la caractérisation par DRX d'un film d'or déposé dans les conditions optimisées définies dans la partie précédente. Le diagramme de diffraction de ce film d'or est présenté figure III.7. Le diagramme de diffraction du film d'or révèle la présence de pics de diffraction à  $2\theta = 38,18^\circ$  et  $2\theta = 44,39^\circ$ . Ces pics correspondent aux plans réticulaires (111) et (200) de la structure cristalline cubique de l'or (fiche ICDD référence 00-004-0784). L'intensité relative des pics montre une croissance du film avec une orientation préférentielle selon le plan (111). De plus il n'y a aucune présence de phase cristalline supplémentaire sur le diffractogramme, en particulier de la zircone sous forme cristalline.



**Figure III.7:** Diffractogramme d'un film d'or déposé dans les conditions optimisées

### III.2.6 Étude de la conductivité électrique des films d'or

Afin de vérifier la conductivité électrique des films d'or que nous avons élaborés, des mesures électriques ont été effectuées sur différents échantillons au moyen d'un banc de caractérisation 4-pointes RM2 (Jandel) (Fig. III.8). L'espacement entre chaque pointe est de 1,0 mm et le diamètre d'une pointe est de 250 μm. Nous avons étudié l'évolution de la conductivité électrique des films d'or en fonction du temps d'immersion dans le bain auto-catalytique et de la concentration en précurseur d'or (HAuCl<sub>4</sub>).



**Figure III.8:** Représentation schématique du banc de caractérisation 4-pointes

Les résultats de conductivité électrique ont été calculés à partir des courbes courant-tension et de la formule suivante (Éq. III.9) [138] :

$$\frac{V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e} \quad (\text{III.9})$$

Dans cette expression permettant de déterminer la résistivité électrique  $\rho$  en ohms mètres ( $\Omega \cdot m$ ),  $I$  correspond à l'intensité en ampères (A) imposée entre les deux pointes extérieures, et  $V$  à la tension

en volts (V) mesurée entre les deux pointes centrales.  $e$  représente l'épaisseur du matériau caractérisé en mètres (m) et  $K$  le coefficient sans dimension à appliquer. Ce dernier prend la valeur de 4,5324 dans le cas d'un échantillon présentant une épaisseur négligeable par rapport aux autres dimensions.

Les valeurs de conductivité électrique  $\sigma$  (en  $\Omega^{-1}.m^{-1}$ ) sont déduites des résultats de résistivité, grâce à la formule III.10 :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{(III.10)}$$

Les films d'or caractérisés ont été élaborés dans les conditions suivantes :

- 1 réduction avec  $[HAuCl_4] = 0,1\%m$ , durant  $t_{immersion} = 6$  min (Tab. III.5(c)) ;
- 2 réductions à même  $[HAuCl_4]$ , durant  $t_{immersion} = 16$  min ;
- 3 réductions à même  $[HAuCl_4]$ , durant  $t_{immersion} = 24$  min ;
- 5 réductions à même  $[HAuCl_4]$ , durant  $t_{immersion} = 40$  min ;
- 1 réduction avec  $[HAuCl_4] = 0,5\%m$ , durant  $t_{immersion} = 6$  min (Tab. III.6(b)) ;
- 1 réduction avec  $[HAuCl_4] = 1\%m$ , durant  $t_{immersion} = 6$  min (Tab. III.6(c)) ;

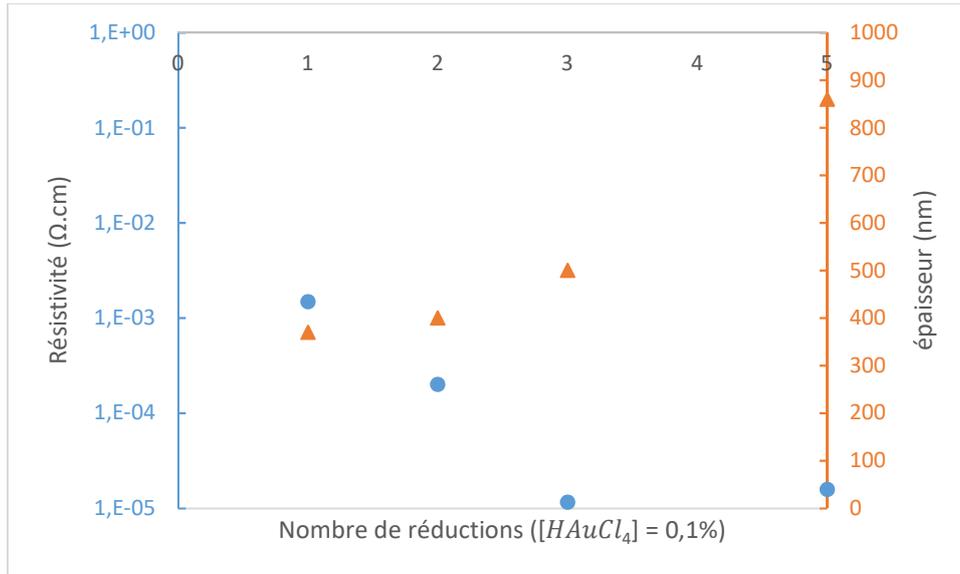
Les échantillons portent respectivement les références  $1R_{0,1\%m}$ ,  $2R_{0,1\%m}$ ,  $3R_{0,1\%m}$ ,  $5R_{0,1\%m}$ ,  $1R_{0,5\%m}$  et  $1R_{1\%m}$ . Les mesures électriques ont été répétées une dizaine de fois, à différents endroits de l'échantillon pour assurer leur reproductibilité. Les valeurs de résistivité, de conductivité et d'épaisseur des films (déterminées par MEB) sont reportées dans le tableau III.7.

Échantillon	$1R_{0,1\%m}$	$2R_{0,1\%m}$	$3R_{0,1\%m}$	$5R_{0,1\%m}$	$1R_{0,5\%m}$	$1R_{1\%m}$
$e$ (nm)	370	400	500	860	400	550
$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$1,49 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-5}$	$1,58 \times 10^{-5}$	$6,73 \times 10^{-6}$	$1,37 \times 10^{-4}$
$\sigma$ ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	$6,71 \times 10^2$	$4,98 \times 10^3$	$8,62 \times 10^4$	$6,33 \times 10^4$	$1,49 \times 10^5$	$7,3 \times 10^3$

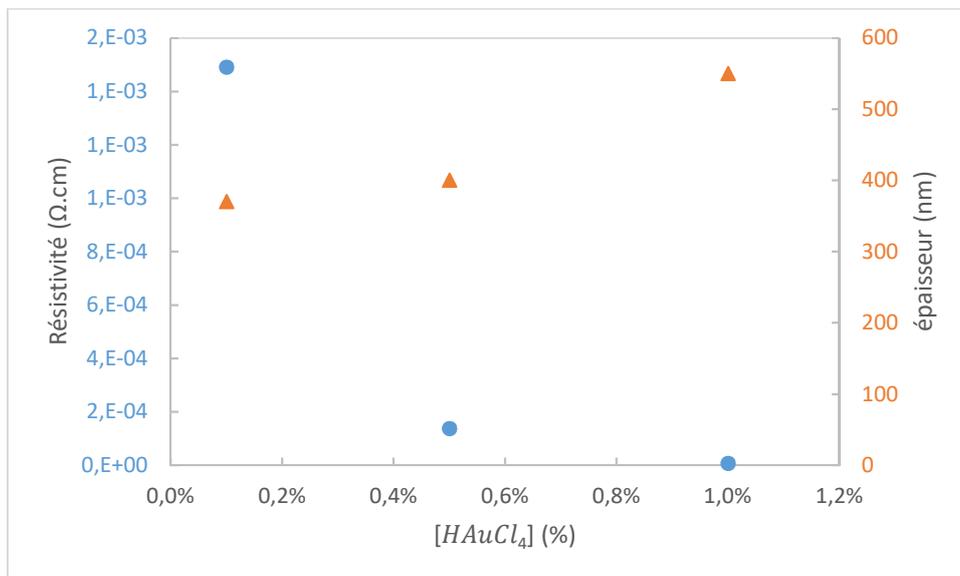
**Tableau III.7:** Résumé des mesures de conductivité électrique des films d'or

L'évolution de l'épaisseur et de la résistivité des films d'or élaborés à partir d'une solution de précurseur d'or  $[HAuCl_4] = 0,1\%m$ , en fonction du nombre de réductions est présentée figure III.9. La figure III.10 montre l'évolution de l'épaisseur et de la résistivité des films d'or élaborés à partir des différentes concentrations en  $HAuCl_4$  utilisées, en effectuant une seule réduction.

Nous pouvons observer sur la figure III.9 qu'à partir de 3 réductions, la résistivité du film d'or n'évolue pas, bien que son épaisseur continue d'augmenter. Ce phénomène peut être lié aux changements dans la structure du film se produisant au cours de la réaction chimique auto-catalytique tels que la création de porosité notamment. Le comportement en fonction de la concentration en or (Fig. III.10) est similaire, avec un gain important en termes de conductivité quand cette concentration augmente. Cependant, la meilleure conductivité électrique obtenue pour  $[HAuCl_4] = 0,5$  et  $1\%m$  se fait au détriment de la croissance du film qui devient très désordonnée et peu reproductible.



**Figure III.9:** Évolution de l'épaisseur (triangle orange) et de la résistivité (point bleu) des films d'or déposés en utilisant  $[HAuCl_4] = 0,1\%$ , en fonction du nombre de réductions



**Figure III.10:** Impact de la concentration en or sur l'épaisseur (triangle orange) et sur la résistivité (point bleu) de films d'or déposés en utilisant une seule réduction

**A**u cours de ce chapitre, nous avons présenté le protocole de dépôt de films d'or que nous avons développé dans le cadre de la fabrication d'un micro-supercondensateur intégré à base d'or.

Ce protocole est basé sur la croissance d'un film d'or par réduction chimique auto-catalytique à partir d'une couche d'accroche originale. Cette couche d'accroche est composée de nanoparticules d'or incorporées dans une matrice de zircone. Elle est élaborée via la synthèse d'un sol de zircone dopé par des nanoparticules d'or, déposé sur le substrat de silicium par dip-coating. Elle permet d'assurer l'adhésion du film d'or au substrat de silicium.

D'une part, l'optimisation des paramètres relatifs à la synthèse du sol ainsi qu'à son dépôt sur le substrat a permis de contrôler successivement la stabilité du sol dans le temps, la taille des nanoparticules d'or et l'obtention d'un film de  $\text{Au/ZrO}_2$  d'épaisseur contrôlée.

D'autre part, les optimisations apportées au procédé de réduction chimique auto-catalytique ont permis de contrôler la morphologie et l'épaisseur des films d'or déposés. Cette méthode permet la formation de films minces d'or pouvant atteindre une épaisseur d'environ  $1 \mu\text{m}$ , poreux et conducteurs électriques.

Le procédé de dépôt de films d'or sur substrat de  $\text{Si/SiO}_2$  que nous avons élaboré est effectué totalement en voie liquide. Cela nous permet de nous affranchir de l'utilisation d'équipements sophistiqués et coûteux. L'emploi de la couche d'accroche à base de zircone permet de réduire le nombre d'étapes (sensibilisation, activation, déplacement galvanique, rinçages...) contenues dans les procédés usuels d'immobilisation de nanoparticules d'or sur substrat de  $\text{Si/SiO}_2$ . Ceci implique un gain de temps considérable. Enfin cette méthode est compatible avec les procédés de micro-fabrication.



## Références Bibliographiques

---

- 1 Martin, P.J., **1986**. Ion-enhanced adhesion of thin gold films. *Gold Bulletin* 19, 102–116
- 2 Hou, Z., Dante, S., Abbott, N.L., Stroeve, P., **1999**. Self-assembled monolayers on (111) textured electroless gold. *Langmuir* 15, 3011–3014
- 3 Haldar, A., Yambem, S.D., Liao, K.-S., Alley, N.J., Dillon, E.P., Barron, A.R., Curran, S.A., **2011**. Organic photovoltaics using thin gold film as an alternative anode to indium tin oxide. *Thin Solid Films* 519, 6169–6173
- 4 Gheber, L.A., Hershinkel, M., Gorodetsky, G., Volterra, V., **1998**. Investigation of the composition and electrical properties of gold–H-terminated silicon (111) interface. *Thin Solid Films* 320, 228–235
- 5 Hamilton, J.F., Logel, P.C., **1974**. Vapor deposition of silver, gold and palladium on carbon and silicon dioxide in ion-pumped vacuum. *Thin Solid Films* 23, 89–100
- 6 Sundaravel, B., Sekar, K., Kuri, G., Satyam, P.V., Dev, B.N., Bera, S., Narasimhan, S.V., Chakraborty, P., Caccavale, F., **1999**. XPS and SIMS analysis of gold silicide grown on a bromine passivated Si (111) substrate. *Applied surface science* 137, 103–112
- 7 Porter, M. D., Bright, T. B., Allara, D. L., Chidsey, C. E., **1987**. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society* 109(12), 3559–3568
- 8 Bahamondes, S., Donoso, S., Henríquez, R., Flores, M., **2013**. Morphological and electrical study of gold ultrathin films on mica. *Thin Solid Films* 548, 646–649
- 9 Yeager, J.D., Bahr, D.F., **2010**. Microstructural characterization of thin gold films on a polyimide substrate. *Thin Solid Films* 518, 5896–5900
- 10 Ayoub, S., Beaulieu, L.Y., **2013**. The surface morphology of thin Au films deposited on Si (001) substrates by sputter deposition. *Thin Solid Films* 534, 54–61
- 11 Kracker, M., Worsch, C., Bocker, C., Rüssel, C., **2013**. Optical properties of dewetted thin silver/gold multilayer films on glass substrates. *Thin Solid Films* 539, 47–54
- 12 Chu, C.-H., Wu, H.-W., Huang, J.-L., **2014**. AZO/Au/AZO tri-layer thin films for the very low resistivity transparent electrode applications. *Materials Science and Engineering: B* 186, 117–121
- 13 Lansåker, P.C., Petersson, P., Niklasson, G.A., Granqvist, C.G., **2013**. Thin sputter deposited gold films on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, SnO<sub>2</sub>:In, TiO<sub>2</sub> and glass–Optical, electrical and structural effects. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117, 462–470
- 14 Kästle, G., Boyen, H.-G., Koslowski, B., Plettl, A., Weigl, F., Ziemann, P., **2002**. Growth of thin, flat, epitaxial (111) oriented gold films on c-cut sapphire. *Surface science* 498, 168–174

- 15 Marconi, D., Ungurean, A., **2014**. The effect of substrate temperature on structural and morphological properties of Au/Si (111) thin films. *Applied Surface Science* **288**, 166–171
- 16 Wölz, M., Huang, Y.-L., Seibt, M., Erwin, S.C., **2014**. Epitaxial growth of gold on Si (001). *Surface Science* **624**, 15–20
- 17 Williams, E.W., **1978**. Gold ion plating. *Gold Bulletin* **11**, 30–34
- 18 Thin Film Technology - Physics of Thin Films
- 19 Bunshah, R. F., **1994**. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications. *William Andrew. Noyes*
- 20 Jin, Y., Kang, X., Song, Y., Zhang, B., Cheng, G., Dong, S., **2001**. Controlled Nucleation and Growth of Surface-Confined Gold Nanoparticles on a (3-aminopropyl)trimethoxysilane-Modified Glass Slide: A Strategy for SPR Substrates. *Anal. Chem.* **73**, 2843–2849
- 21 Miyake, H., Ye, S., Osawa, M., **2002**. Electroless deposition of gold thin films on silicon for surface-enhanced infrared spectroelectrochemistry. *Electrochemistry Communications* **4**, 973–977
- 22 Christie, I.R., Cameron, B.P., **1994**. Gold electrodeposition within the electronics industry. *Gold Bulletin* **27**, 12–20
- 23 Finot, M.O., McDermott, M.T., **2000**. Characterization of n-alkanethiolate monolayers adsorbed to electrochemically deposited gold nanocrystals on glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **488**, 125–132
- 24 Oskam, G., Searson, P.C., **2000**. Electrochemical nucleation and growth of gold on silicon. *Surface science* **446**, 103–111
- 25 Green, T.A., Liew, M.-J., Roy, S., **2003**. Electrodeposition of Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Microelectronic Applications. *Journal of the Electrochemical Society* **150**, C104
- 26 Ogata, Y., Kobayashi, K., Motoyama, M., **2006**. Electrochemical metal deposition on silicon. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **10**, 163–172
- 27 Hu, J., Li, W., Chen, J., Zhang, X., Zhao, X., **2008**. Novel plating solution for electroless deposition of gold film onto glass surface. *Surface and Coatings Technology* **202**, 2922–2926
- 28 Hrapovic, S., Liu, Y., Enright, G., Bensebaa, F., Luong, J.H.T., **2003**. New Strategy for Preparing Thin Gold Films on Modified Glass Surfaces by Electroless Deposition. *Langmuir* **19**, 3958–3965
- 29 Shakila, V., Pandian, K., **2006**. Preparation of gold nanoislands on various functionalized polymer-modified glass and ITO for electrochemical characterization of monolayer assembly of alkanethiols. *Journal of Solid State Electrochemistry* **11**, 296–302
- 30 Flavel, B.S., Yu, J., Ellis, A.V., Shapter, J.G., **2009**. Electroless plated gold as a support for carbon nanotube electrodes. *Electrochimica Acta* **54**, 3191–3198

- 31 Ahn, W., Taylor, B., Dall'Asén, A.G., Roper, D.K., **2008**. Electroless Gold Island Thin Films: Photoluminescence and Thermal Transformation to Nanoparticle Ensembles. *Langmuir* **24**, 4174–4184
- 32 Menon, V. P. & Martin, C. R., **1995**. Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles. *Analytical Chemistry*, **67**(13), 1920-1928
- 33 Martin, C.R., Nishizawa, M., Jirage, K., Kang, M., **2001**. Investigations of the Transport Properties of Gold Nanotubule Membranes. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 1925–1934
- 34 Hou, Z., Abbott, N.L., Stroeve, P., **1998**. Electroless gold as a substrate for self-assembled monolayers. *Langmuir* **14**, 3287–3297
- 35 Lee, S. B. & Martin, C. R. **2001**. Controlling the Transport Properties of Gold Nanotubule Membranes Using Chemisorbed Thiols. *Chem. Mater.* **13**, 3236–3244
- 36 De Leo, M., Pereira, F.C., Moretto, L.M., Scopece, P., Polizzi, S., Ugo, P., **2007**. Towards a Better Understanding of Gold Electroless Deposition in Track-Etched Templates. *Chemistry of Materials* **19**, 5955–5964
- 37 Li, J., Han, T., Wei, N., Du, J., Zhao, X., **2009**. Three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) gold-nanoparticle-doped titanium dioxide (GTD) photonic crystals modified electrodes for hydrogen peroxide biosensor. *Biosensors and Bioelectronics* **25**, 773–777
- 38 Green, T. A., **2007**. Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications. *Gold Bulletin*, **40**(2), 105–114
- 39 Huang, H., Zhang, S., Qi, L., Yu, X., Chen, Y., **2006**. Microwave-assisted deposition of uniform thin gold film on glass surface. *Surface and Coatings Technology* **200**, 4389–4396
- 40 Okinaka, Y. & Kato, M., **2010**. Electroless deposition of gold. *Modern Electroplating, Fifth Edition*, 483–498
- 41 Shacham-Diamand, Y., Osaka, T., Okinaka, Y., Sugiyama, A., Dubin, V., **2015**. 30 years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems. *Microelectronic Engineering* **132**, 35–45
- 42 Lala, N.L., Deivaraj, T.C., Lee, J.Y., **2005**. Auto-deposition of gold on chemically modified polystyrene beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **269**, 119–124
- 43 Guan, F., Chen, M., Yang, W., Wang, J., Yong, S., Xue, Q., **2005**. Fabrication of patterned gold microstructure by selective electroless plating. *Applied Surface Science* **240**, 24–27
- 44 Nagahara, L.A., Ohmori, T., Hashimoto, K., Fujishima, A., **1993**. Effects of HF solution in the electroless deposition process on silicon surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **11**, 763–767
- 45 Kern, W. & Schuegraf, K. K., **2001**. Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*

- 46 Kato, M. & Okinaka, Y., **2004**. Some recent developments in non-cyanide gold plating for electronics applications. *Gold Bulletin*, 37(1-2), 37–44
- 47 Ali, H. O. & Christie, I. R., **1984**. A review of electroless gold deposition processes. *Gold bulletin*, 17(4), 118–127
- 48 Vorobyova, T.N., Vrublevskaia, O.N., Vengura, A.V., **2005**. The processes and the products of gold reduction in tetrachloroaurate electroless plating solutions. *Surface and Coatings Technology* 200, 2481–2488
- 49 Vorobyova, T. N., Poznyak, S. K., Rimskaya, A. A., Vrublevskaia, O. N., **2004**. Electroless gold plating from a hypophosphite-dicyanoaurate bath. *Surface and coatings technology*, 176(3), 327–336
- 50 Porter, L.A., Choi, H.C., Ribbe, A.E., Buriak, J.M., **2002**. Controlled Electroless Deposition of Noble Metal Nanoparticle Films on Germanium Surfaces. *Nano Letters* 2, 1067–1071
- 51 Berdondini, L., van der Wal, P., de Rooij, N., Koudelka-Hep, M., **2004**. Development of an electroless post-processing technique for depositing gold as electrode material on CMOS devices. *Sensors and Actuators B: Chemical* 99, 505–510
- 52 Pietsch, M. & Mennig, M., **2004**. Metallic Coatings on Dielectric Substrates. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users (pp. 243-248)*. Springer US
- 53 Nagahara, L. A., Ohmori, T., Hashimoto, K., Fujishima, A., **1992**. The influence of hydrofluoric acid concentration on electroless copper deposition onto silicon. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 333(1-2), 363–369
- 54 Mallory, G. O. & Hajdu, J. B., **1990**. Electroless plating: fundamentals and applications. *William Andrew*
- 55 Okinaka, Y., **1973**. An Electrochemical Study of Electroless Gold-Deposition Reaction. *Journal of the Electrochemical Society* 120(6), 739–744
- 56 Vaškėlis, A., Jačiauskien, J., Jagminien, A., Norkus, E., **2002**. Obtaining of IB group metal films by novel electroless deposition method. *Solid state sciences* 4(10), 1299–1304
- 57 Petkov, N., Stock, N., Bein, T., **2005**. Gold Electroless Reduction in Nanosized Channels of Thiol-Modified SBA-15 Material. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 10737–10743
- 58 Lei, Y., Chen, H., Dai, H., Zeng, Z., Lin, Y., Zhou, F., Pang, D., **2008**. Electroless-plated gold films for sensitive surface plasmon resonance detection of white spot syndrome virus. *Biosensors and Bioelectronics* 23, 1200–1207
- 59 Stuart, M. C., **1979**. The development of a gold-based activator for autocatalytic plating. *Gold Bulletin*, 12(2), 58–61
- 60 Iacovangelo, C. D., Zarnoch, K. P., **1991**. Substrate-Catalyzed Electroless Gold Plating. *Journal of the Electrochemical Society* vol. 138, no 4, 983–988
- 61 Sullivan, A. M. & Kohl, P. A., **1995**. The autocatalytic deposition of gold in nonalkaline, gold thiosulfate electroless bath. *Journal of the Electrochemical Society* 142(7), 2250–2255

- 62 Bhatgadde, L. G., Joseph, S., Kulkarni, S. C., **1996**. Electroless copper/nickel/gold plating of ferrite substrates. *Metal finishing* 94(4), 454850–4651
- 63 Gaudiello, J. G., **1996**. Autocatalytic gold plating process for electronic packaging applications. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology Part A*, 19(1), 41–44
- 64 Schiavone, L. M., **1978**. Electroless Gold Metallization for Polyvinylidene Fluoride Films. *Journal of the Electrochemical Society* 125(4), 522–523
- 65 Demoustier-Champagne, S. & Delvaux, M., **2001**. Preparation of polymeric and metallic nanostructures using a template-based deposition method. *Materials Science and Engineering: C*, 15(1), 269–271
- 66 Horiuchi, S., Nakao, Y., **2010**. Platinum colloid catalyzed etchingless gold electroless plating with strong adhesion to polymers. *Surface and Coatings Technology* 204, 3811–3817
- 67 D'Asaro, L. A., Nakahara, S., Okinaka, Y., **1980**. Electroless Gold Plating on III–V Compound Crystals. *Journal of the Electrochemical Society* 127(9), 1935–1940
- 68 Okinaka, Y., **1970**. Electroless gold deposition using borohydride or dimethylamine borane as a reducing agent. *Plating* 57(9), 914–920
- 69 Schlesinger, M., **2000**. Electroless deposition of nickel. *Modern electroplating* 4, 667–684
- 70 Baltrūnas, G., Valiūnienė, A., Vienožinskis, J., Gaidamauskas, E., Jankauskas, T., Margarian, Ž., **2008**. Electrochemical gold deposition from sulfite solution: application for subsequent polyaniline layer formation. *Journal of Applied Electrochemistry* 38, 1519–1526
- 71 Ohtani, Y., Horiuchi, A., Yamaguchi, A., Oyaizu, K., Yuasa, M., **2006**. Non-Cyanide electroless gold plating using polyphenols as reducing agents. *Journal of the Electrochemical Society* 153(1), C63–C66
- 72 Kurashina, T., Nishinakayama, H., Kaneko, N., Shinohara, N., Nawafune, H., **2006**. Electroless gold plating using erythorbic acid as reducing agent. *Electrochemistry* 74(6), 479–483
- 73 Kato, M., Yazawa, Y., Okinaka, Y., **1995**. Electroless Gold Plating Bath Using Ascorbic Acid as Reducing Agent—Recent Improvements. *Proceedings of AESF Technical Conf SUR/FIN'95*, 805–813
- 74 Inoue, T., Ando, S., Okudaira, H., Ushio, J., Tomizawa, A., Takehara, H., ... Yokono, H., **1995**. Stable non-cyanide electroless gold plating which is applicable to manufacturing of fine pattern printed wiring boards. *IEEE Electronic Components and Technology Conference, 1995. Proceedings 45th*, 1059–1067
- 75 Edward, B. H., **1972**. Electroless gold plating bath and process, *U.S. patent office*. 3,697,296
- 76 Efimov, E., **1979**. Electroless Gold Plating Using Hydrazine-Borane as the Reducing Agent. *Zashch. Met.* 15(2), 240–241
- 77 Gostin, E. L., Swan, S. D., **1962**. Method and composition for plating by chemical reduction, *U.S. patent office*. 3,032,436

- 78 Moskvicev, A. N., Kurnoskin, G. A., Flerov, V. N., **1981**. Deposition of Gold from Hydrazine Citrate Solutions for Chemical Gilding. *Journal of Applied Chemistry of the USSR* 54 (9), 1885–1888
- 79 Moskvicev, A. N., Kurnoskin, G. A., Flerov, V. N., Gerasimova, Z. P., **1982**. Effect of Material Bases on the Kinetics of Gold Detection in Hydrazines of Chemical Gilding Solutions. *Izv. Vyssh. Vchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 25 (9), 1104
- 80 Dettke, M. & Stein, L., **1982**. Acid gold bath for the electroless deposition of gold, *U.S. patent office.* 4,352,690
- 81 Kazutami, H. & Toshiya, O., **1970**. Electroless gold plating solutions, *U.S. patent office.* 3,506,462
- 82 Gesemann, R., Spindler, J., Eysert, A., Broulik, R., Heinzig, U., Galgon, H.-U., **1989**. *German Patent DD 263307*
- 83 Andrascek, E., Hadersbeck, H., Wollenhorst, F., **1984**. Chemical gilding bath, *U.S. patent office.* 4,481,035
- 84 Woermann, D., **1990**. Principles of Chemical Sensors. *Plenum Press, New York and London. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 94(4), 543–543
- 85 Anderson, J. C., **1972**. Applications of thin films in microelectronics. *Thin Solid Films* 12(1), 1–15
- 86 Haq, K. E., Behrndt, K. H., Kobin, I., **1969**. Adhesion mechanism of gold-underlayer film combinations to oxide substrates. *Journal of Vacuum Science and Technology* 6(1), 148–152
- 87 Poate, J. M., **1981**. Diffusion and reactions in gold films. *Gold Bulletin* 14(1), 2-11
- 88 Seitz, O., Chehimi, M.M., Cabet-Deliry, E., Truong, S., Felidj, N., Perruchot, C., Greaves, S.J., Watts, J.F., **2003**. Preparation and characterisation of gold nanoparticle assemblies on silanised glass plates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 218, 225–239
- 89 Barker, B. D., **1981**. Electroless deposition of metals. *Surface technology* 12(1), 77–88
- 90 Westcott, S. L., Oldenburg, S. J., Lee, T. R., Halas, N. J., **1998**. Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces. *Langmuir* 14(19), 5396–5401
- 91 Dunaway, D. J. & McCarley, R. L., **1994**. Scanning force microscopy studies of enhanced metal nucleation: Au vapor deposited on self-assembled monolayers of substituted silanes. *Langmuir* 10(10), 3598–3606
- 92 Grabar, K. C., Allison, K. J., Baker, B. E., Bright, R. M., Brown, K. R., Freeman, R. G., ... Natan, M. J., **1996**. Two-dimensional arrays of colloidal gold particles: a flexible approach to macroscopic metal surfaces. *Langmuir* 12(10), 2353–2361
- 93 Zheng, J., Zhu, Z., Chen, H., Liu, Z., **2000**. Nanopatterned Assembling of Colloidal Gold Nanoparticles on Silicon. *Langmuir* 16, 4409–4412

- 94 Turkevich, J., **1985**. Colloidal gold. Part II. *Gold bulletin* 18(4), 125–131
- 95 <https://nanohybrids.net/pages/gold-nanoparticles-for-lateral-flow-assays>
- 96 Raether, H., **1988**. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. *Springer tracts in modern physics (Vol. 111)*. Springer-Verlag
- 97 Kozuka, H. & Sakka, S., **1993**. Preparation of gold colloid-dispersed silica-coating films by the sol-gel method. *Chemistry of materials* 5(2), 222–228
- 98 Epifani, M., Giannini, C., Tapfer, L., Vasanelli, L., **2000**. Sol–gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> thin films. *Journal of the American Ceramic Society* 83(10), 2385–2393
- 99 Maduraiveeran, G., Ramaraj, R., **2007**. Gold nanoparticles embedded in silica sol–gel matrix as an amperometric sensor for hydrogen peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 608, 52–58
- 100 El Hamzaoui, H., Bernard, R., Chahadih, A., Chassagneux, F., Bois, L., Jegouso, D., Hay, L., Capoen, B., Bouazaoui, M., **2010**. Room temperature direct space-selective growth of gold nanoparticles inside a silica matrix based on a femtosecond laser irradiation. *Materials Letters* 64, 1279–1282
- 101 Milea, C. A., Bogatu, C., Duta, A., **2011**. The influence of parameters in silica sol-gel process. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov* 4, 53
- 102 Zhuravlev, L. T., **2000**. The surface chemistry of amorphous silica–Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173(1), 1–38
- 103 Debsikdar, J. C., **1986**. Transparent zirconia gel-monomolith from zirconium alkoxide. *Journal of non-crystalline solids* 86(1–2), 231–240
- 104 Bae, S. Y., Choi, H. S., Choi, S. Y., Oh, Y. J., **2000**. Sol-gel processing for epitaxial growth of ZrO<sub>2</sub> thin films on Si (100) wafers. *Ceramics international* 26(2), 213–214
- 105 Copel, M., Gribelyuk, M., Gusev, E., **2000**. Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si (001). *Applied Physics Letters* 76, 436–438
- 106 Dey, S.K., Wang, C.-G., Tang, D., Kim, M.J., Carpenter, R.W., Werkhoven, C., Shero, E., **2003**. Atomic layer chemical vapor deposition of ZrO<sub>2</sub>-based dielectric films: Nanostructure and nanochemistry. *Journal of Applied Physics* 93, 4144–4157
- 107 Kukli, K., Ritala, M., Aarik, J., Uustare, T., Leskelä, M., **2002**. Influence of growth temperature on properties of zirconium dioxide films grown by atomic layer deposition. *Journal of Applied Physics* 92, 1833–1840
- 108 Pastre, A., Cristini, O., Boe, A., Raulin, K., Grimbert, B., Chassagneux, F., Rolland, N., Bernard, R., **2016**. Porous Gold Films Fabricated by Wet-Chemistry Processes. *Journal of Nanomaterials* 2016, 1–9
- 109 Suni, T., Henttinen, K., Suni, I., Mäkinen, J., **2002**. Effects of Plasma Activation on Hydrophilic Bonding of Si and SiO<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society* 149, G348

- 110 Petitdidier, S., Bertagna, V., Rochat, N., Rouchon, D., Besson, P., Erre, R., Chemla, M., **2005**. Growth mechanism and characterization of chemical oxide films produced in peroxide mixtures on Si (100) surfaces. *Thin Solid Films* 476(1), 51–58
- 111 Tan, S.H., Nguyen, N.-T., Chua, Y.C., Kang, T.G., **2010**. Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel. *Biomicrofluidics* 4, 032204
- 112 Wang, F., Anderson, M., Bernards, M., Hunt, H., **2015**. PEG Functionalization of Whispering Gallery Mode Optical Microresonator Biosensors to Minimize Non-Specific Adsorption during Targeted, Label-Free Sensing. *Sensors* 15, 18040–18060
- 113 Chen, I.-J., Lindner, E., **2007**. The Stability of Radio-Frequency Plasma-Treated Polydimethylsiloxane Surfaces. *Langmuir* 23, 3118–3122
- 114 Ung, T., Liz-Marzán, L.M., Mulvaney, P., **2001**. Optical Properties of Thin Films of Au@SiO<sub>2</sub> Particles. *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 3441–3452
- 115 Van de Hulst, H. C. & Twersky, V., **1957**. Light scattering by small particles. *Physics Today* 10(12), 28–30
- 116 Dossier technique : Le procédé sol-gel. *Rescoll, centre technologique*
- 117 Tom, R.T., Nair, A.S., Singh, N., Aslam, M., Nagendra, C.L., Philip, R., Vijayamohan, K., Pradeep, T., **2003**. Freely Dispersible Au@TiO<sub>2</sub>, Au@ZrO<sub>2</sub>, Ag@TiO<sub>2</sub>, and Ag@ZrO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles: One-Step Synthesis, Characterization, Spectroscopy, and Optical Limiting Properties. *Langmuir* 19, 3439–3445
- 118 Bradley, D.C., Mehrotra, R.C., Gaur, D.P., **1978**. Metal Alkoxides. *Angewandte Chemie, Neue Bücher* 92(11), 975
- 119 Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., **1988**. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in solid state chemistry* 18(4), 259–341
- 120 Pastre, A., Cristini-Robbe, O., Bois, L., Chassagneux, F., Branzea, D., Boé, A., Kinowski, C., Raulin, K., Rolland, N., Bernard, R., **2016**. Zirconia coating for enhanced thermal stability of gold nanoparticles. *Materials Research Express* 3, 015002
- 121 Philippou, J., **1987**. Une Nouvelle voie de synthèse des oxydes : Application aux verres. *L'industrie céramique* 813(2), 131
- 122 Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., Whyman, R., **1994**. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (7), 801–802
- 123 Jana, N.R., Gearheart, L., Murphy, C.J., **2001**. Seeding Growth for Size Control of 5–40 nm Diameter Gold Nanoparticles. *Langmuir* 17, 6782–6786
- 124 Khan, S. A. & Duraiswamy, S., **2012**. Controlling bubbles using bubbles—microfluidic synthesis of ultra-small gold nanocrystals with gas-evolving reducing agents. *Lab on a Chip* 12(10), 1807–1812

- 125 Daniel, M. C. & Astruc, D., **2004**. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews* 104(1), 293–346
- 126 Mie, G., **1908**. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* 25, 377–445
- 137 Klein, L.C., **1988**. Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes. *Noyes publ., Park Ridge (N.J.)*
- 128 Klein, L. C., **2005**. Sol-gel coatings. *Coatings Technology Handbook, Third Edition. CRC Press*, 96–1
- 129 Jittavanich, K., Clemons, C.B., Kreider, K.L., Aljarrah, M., Evans, E., Young, G.W., **2010**. Modeling, simulation and fabrication of coated structures using the dip coating technique. *Chemical Engineering Science* 65, 6169–6180
- 130 Brinker, C. J., Hurd, A. J., Schunk, P. R., Frye, G. C., Ashley, C. S., **1992**. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 147, 424–436
- 131 Levich, B. & Landau, L., **1942**. Dragging of liquid by a plate. *Acta Physiochim* 17, 142–154
- 132 Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J., Ashley, C. S., **1991**. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin solid films* 201(1), 97–108
- 133 McCullough, J. T. & Trueblood, K. N., **1959**. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO<sub>2</sub>). *Acta Crystallographica* 12(7), 507–511
- 134 Qin, G.W., Liu, J., Balaji, T., Xu, X., Matsunaga, H., Hakuta, Y., Zuo, L., Raveendran, P., **2008**. A Facile and Template-Free Method to Prepare Mesoporous Gold Sponge and Its Pore Size Control. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 10352–10355
- 135 Kim, T., Lee, C.-H., Joo, S.-W., Lee, K., **2008**. Kinetics of gold nanoparticle aggregation: Experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 318, 238–243
- 136 Marton, J. P. & Schlesinger, M., **1968**. The Nucleation, Growth, and Structure of Thin Ni-P Films. *Journal of the Electrochemical Society* 115(1), 16–21
- 137 Qu, J., Ye, F., Chen, D., Feng, Y., Yao, Q., Liu, H., Xie, J., Yang, J., **2016**. Platinum-based heterogeneous nanomaterials via wet-chemistry approaches toward electrocatalytic applications. *Advances in Colloid and Interface Science* 230, 29–53
- 138 Measuring the Resistivity and Determining the Conductivity Type of Semiconductor Materials Using a Four-Point Collinear Probe and the Model 6221 DC and AC Current Source. *Application Note, Keithley*



---

*CHAPITRE 3 :*

*Élaboration d'électrodes à base d'or de porosité contrôlée et intégration du micro-supercondensateur*

---



***L**ors du chapitre précédent, nous avons décrit le procédé mis au point pour la réalisation de films minces d'or continus, conducteurs et adhérents sur substrat de silicium. Ces films d'or, qui constitueront les électrodes de nos supercondensateurs, présentent une porosité non-contrôlée.*

*Ce troisième chapitre est consacré à la création de films d'or de porosité contrôlée ainsi qu'à l'intégration de ce matériau d'électrode sur le substrat de silicium.*

*Dans une première partie, nous présenterons le procédé original que nous avons développé afin d'élaborer un film d'or de porosité contrôlée par une méthode de templating. Nous introduisons cette partie par la présentation des principales méthodes existantes permettant la fabrication de tels matériaux. Nous décrirons ensuite les étapes du procédé expérimental que nous avons développé. Enfin, nous étudierons les principales caractéristiques de ces films d'or poreux.*

*Dans une deuxième partie, nous présenterons le procédé de fabrication du micro-supercondensateur tout-solide. Ce procédé comprend l'intégration du matériau d'électrode ainsi que le dépôt de l'électrolyte polymère au sein de la structure poreuse des électrodes.*



## Table des matières

I.	Élaboration d'électrodes pour supercondensateurs à base d'or de porosité contrôlée .....	127
I.1.	Étude bibliographique sur les films minces d'or de porosité contrôlée .....	127
I.1.1	Méthodes de contrôle de porosité.....	127
I.1.2	Choix de la méthode.....	129
I.2.	Procédé d'élaboration d'un film d'or nanoporeux.....	130
I.2.1	Dépôt d'un film mince d'or de faible épaisseur .....	131
I.2.2	Synthèse d'une solution de microsphères de polystyrène .....	131
I.2.3	Dépôt d'un auto-assemblage de microsphères de polystyrène .....	133
I.2.4	Croissance du film d'or : recouvrement du <i>template</i> .....	136
I.2.5	Dissolution du <i>template</i> : création de porosité.....	137
I.3.	Caractérisation des films d'or poreux élaborés .....	139
I.3.1	Caractérisations structurales.....	139
I.3.2	Caractérisations électriques .....	142
II.	Fabrication du micro-supercondensateur à base d'or nanoporeux.....	143
II.1.	Intégration du matériau d'électrode sur substrat de silicium .....	143
II.1.1	Procédé d'intégration du matériau d'électrode.....	143
II.1.2	Conception du masque – dimensions des motifs interdigités .....	146
II.1.3	Caractérisations structurales des micro-électrodes.....	149
II.2.	Intégration de l'électrolyte polymère gélifié.....	152
II.2.1	Choix du polymère et du dopant.....	152
II.2.2	Élaboration et dépôt de l'électrolyte polymère gélifié alcalin.....	153



## I. Élaboration d'électrodes pour supercondensateurs à base d'or de porosité contrôlée

### I.1. Étude bibliographique sur les films minces d'or de porosité contrôlée

Les films d'or nanoporeux (*NanoPorous Gold Films, NPGF*) possèdent des pores de taille comprise entre 5 nm et 50 nm [1]. Ils présentent de nombreux attraits ce qui leur vaut d'être utilisés dans des domaines d'applications très variés tels que la catalyse [2–5], l'optique [6–8] ou encore le stockage d'énergie [9–16]. L'utilisation de l'or pour la fabrication de supercondensateurs est récente. Elle se limite majoritairement à la conception de collecteurs de courant tridimensionnels poreux. Il existe à notre connaissance seulement deux exemples de supercondensateurs dont les électrodes sont élaborées exclusivement à base d'or poreux [11, 16].

#### I.1.1 Méthodes de contrôle de porosité

D'un point de vue général, le contrôle de la porosité d'un matériau réside dans le contrôle de trois principaux paramètres : i) la taille et la dispersion en taille de pores, ii) la densité de pores et iii) l'interconnectivité des pores dans les trois directions de l'espace [17]. Ce réseau poreux tridimensionnel devra atteindre une épaisseur supérieure au micron tout en étant parfaitement accessible aux ions de l'électrolyte.

Parmi les méthodes de fabrication de films d'or nanoporeux de porosité contrôlée recensées dans la littérature, les procédés de *dealloying* et de *templating* sont les plus représentés [4, 18–20].

##### I.1.1.1 *Le procédé de dealloying*

Le procédé de *dealloying* est un procédé dit *top-down*, consistant à dissoudre sélectivement le métal le moins noble d'un alliage binaire. L'alliage binaire le plus couramment employé est l'alliage or/argent de formule générale  $Ag_xAu_{1-x}$ . Il est généralement fabriqué par co-pulvérisation [10, 21–23], dépôt électrolytique [7, 9, 13] ou évaporation sous vide [24, 25].

L'alliage est ensuite dissous sélectivement par voie chimique ou électrochimique, conduisant à la formation d'un réseau poreux tridimensionnel d'or. Ce réseau est formé de ligaments métalliques et de canaux poreux entièrement accessibles et interconnectés [26, 27]. Les films d'or nanoporeux élaborés par ce procédé peuvent atteindre des épaisseurs de 100 nm [10, 23] à 2  $\mu$ m [13] selon la technique de dépôt de l'alliage utilisée. La taille des pores présents au sein de ces films est majoritairement comprise entre 10 et 100 nm [16, 28, 29]. Elle est définie par la taille de l'agrégat du métal le moins noble composant l'alliage métallique et par les conditions de dissolution de ce métal.

Ce procédé permet l'élaboration de films d'or intégrés sur substrat de silicium [10, 23, 31, 32]. L'intégration du film d'or poreux élaboré par dépôt électrolytique nécessite la présence d'un pré-dépôt métallique comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (cf. Chap.2, partie I.2.1). Quant aux techniques de co-pulvérisation et d'évaporation sous vide, elles nécessitent la présence d'une couche d'accroche (e.g. Cr/Au ou Ta/Au) afin d'éviter une éventuelle délamination du film [23]. Les alliages

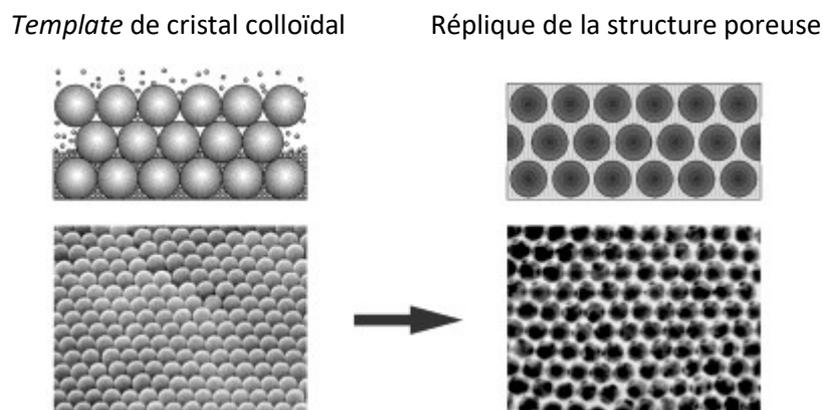
or/argent peuvent également se trouver sous la forme d'un ruban métallique [6, 11, 14, 33] pouvant atteindre des épaisseurs de 30  $\mu\text{m}$  [11]. Ce type de matériau d'électrode nécessite une intégration individuelle, ce qui n'est pas compatible avec un procédé de fabrication collectif.

Le procédé de *dealloying* est une technique permettant donc d'élaborer des films d'or d'épaisseur et de porosité contrôlée sur substrat de silicium, cependant elle présente quelques désavantages. D'une part, le principe même de ce procédé est consommateur de ressources. En effet, l'étape de fabrication de l'alliage nécessite l'utilisation d'équipements sophistiqués et onéreux. De plus la fabrication de l'alliage impose le dépôt d'un métal (l'argent) qui sera directement éliminé dans l'étape de dissolution (4 g d'argent sont nécessaires à la fabrication de 2 g d'or nanoporeux [34]). D'autre part, le procédé de *dealloying* requiert l'utilisation d'acides concentrés afin d'effectuer la dissolution du métal le moins noble de l'alliage. Ce traitement chimique est extrêmement agressif et constitue une limitation à l'intégration du procédé de fabrication du film nanoporeux dans un procédé de micro-fabrication classique.

#### 1.1.1.2. Le procédé de *templating*

Le procédé de *templating* est un procédé *bottom-up* de micro-structuration peu onéreux, permettant le dépôt de films minces d'épaisseur et de porosité contrôlées. Dans le cas de l'élaboration d'un film d'or poreux, la première étape de ce procédé consiste à déposer un assemblage de particules sphériques appelé *template*, dont la taille correspond à la taille de pore désirée. Dans un deuxième temps, l'espace interstitiel entre les particules sphériques est rempli par de l'or à l'état métallique. Dans une dernière étape, le *template* est éliminé par décomposition thermique ou par dissolution (dans un solvant ou un acide), révélant ainsi la structure poreuse du film d'or (Fig. I.1) [18, 27].

Il existe divers types de *templates*, permettant de choisir une variété de taille de pores, du nanomètre au micromètre [4, 35–37]. Les cristaux colloïdaux constituent le type de *template* le plus classiquement utilisé. Ils peuvent se trouver sous la forme d'un assemblage de sphères de silice ( $\text{SiO}_2$ ) [38, 39], de polystyrène (PS) [40–42], ou de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [43–45]. Outre l'utilisation de cristaux colloïdaux, le procédé de *templating* est également basé sur l'utilisation de tensioactifs [20, 46, 47], d'hydrogène [48–50] ou de biomatériaux [51, 52].



**Figure I.1:** Représentation schématique de la réplique d'une structure de cristal colloïdal en un matériau poreux [36]

Le remplissage des interstices vacants entre les sphères est majoritairement effectué par dépôt électrolytique [49, 50, 53, 54]. Cette méthode permet la croissance électrochimique du métal choisi à partir d'un substrat conducteur. Une variante potentiellement intéressante est le dépôt par réduction chimique auto-catalytique. Cette technique de dépôt permet d'effectuer une croissance métallique en s'abstenant de la présence d'un substrat conducteur. Seuls quelques articles scientifiques décrivent l'utilisation conjointe du dépôt par réduction chimique auto-catalytique et du procédé de *templating* destinée à l'élaboration de films d'or poreux [37, 39, 55].

### I.1.2 Choix de la méthode

En tenant compte des éléments présentés précédemment, nous avons choisi d'utiliser la technique de création de porosité par le procédé de *templating*. Cette technique permet de déposer des films d'or de porosité et d'épaisseurs contrôlées par des méthodes chimiques en solution. De plus, le procédé de *templating* associé au procédé de réduction chimique auto-catalytique est compatible avec les procédés d'intégration du matériau sur substrat de silicium. Nous avons choisi d'utiliser un assemblage de sphères de polystyrène en tant que *template* afin d'obtenir des cavités poreuses sphériques de diamètre contrôlé. L'utilisation de microsphères de polystyrène présente deux principaux avantages :

- i) il existe une grande variété de taille de sphères, conduisant à un large choix de taille de pores ;
- ii) la structure poreuse du film d'or est révélée par la dissolution de ces sphères dans un solvant.

La dissolution du *template* par immersion dans un solvant est une alternative aux traitements thermiques [36] particulièrement adaptée à notre cahier des charges. En effet, ces traitements thermiques nécessitent d'atteindre des températures supérieures à 300°C afin de provoquer la décomposition du polystyrène [36]. Ceci n'est pas compatible avec les procédés de fabrication collective sur substrat de silicium. La méthode d'élimination du *template* par dissolution est quant à elle effectuée à température ambiante.

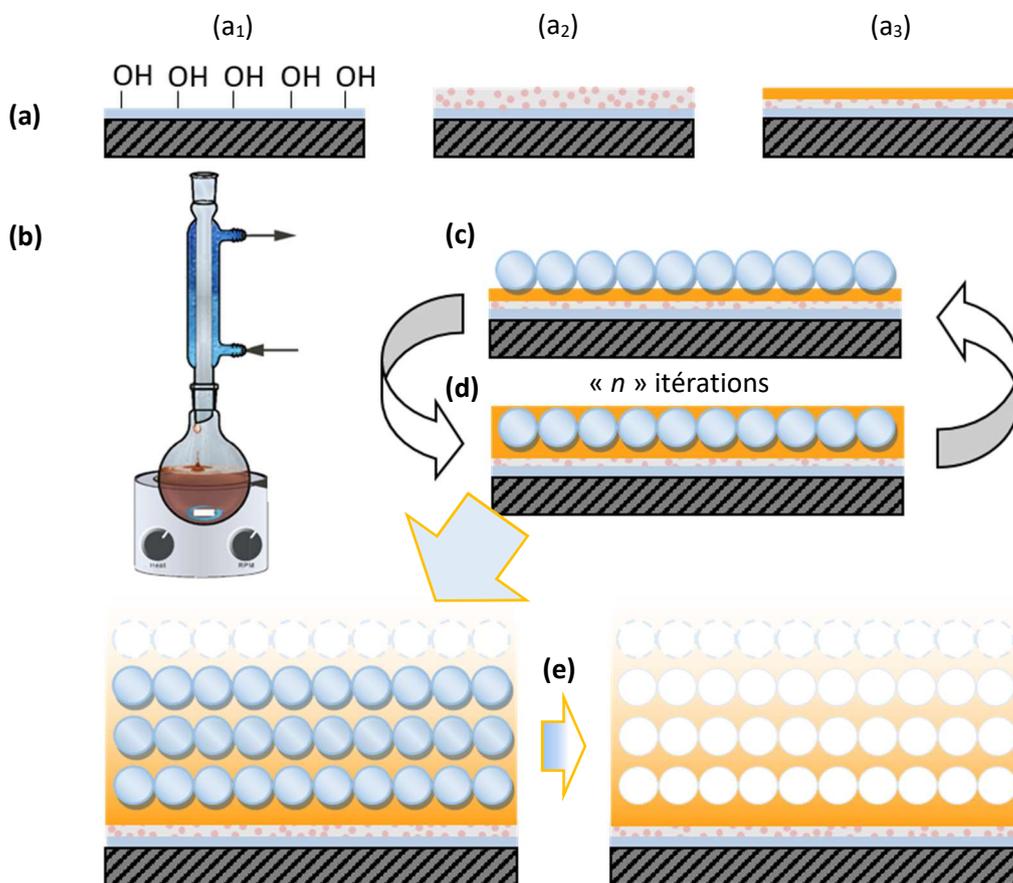
L'approche originale que nous avons choisi de développer, conduit à la formation de films d'or conducteurs, contenant un réseau de pores totalement interconnectés et de taille calibrée. Cette méthode permet également de conserver le procédé de fabrication des films d'or que nous avons développé.

## I.2. Procédé d'élaboration d'un film d'or nanoporeux

Le procédé original d'élaboration du film mince d'or de porosité contrôlée que nous avons développé est constitué de cinq étapes :

- 1) Dépôt d'un film d'or de faible épaisseur (Fig. I.2(a)) ;
- 2) Synthèse d'une solution de microsphères de polystyrène (Fig. I.2(b)) ;
- 3) Dépôt du *template* de polystyrène sur le film d'or (Fig. I.2(c)) ;
- 4) Recouvrement du *template* par croissance interstitielle d'or (Fig. I.2(d)) ;
- 5) Dissolution du *template* de polystyrène (Fig. I.2(e)).

La figure I.2 représente schématiquement les différentes étapes du protocole mis au point.



**Figure I.2:** Schéma des étapes du procédé d'élaboration d'un film mince d'or de porosité contrôlée. (a) Dépôt du film d'or, (b) synthèse des microsphères de polystyrène, (c) et (d) dépôt et recouvrement des microsphères de PS, (e) dissolution des microsphères de polystyrène

La première étape du procédé consiste à revêtir le substrat d'un film d'or de faible épaisseur ( $\approx 50$  nm) en appliquant le procédé développé dans le chapitre précédent. La seconde étape est la synthèse par

une technique de polymérisation en micro-émulsion de microsphères de polystyrène de taille contrôlée ( $\approx 25$  nm de diamètre) qui serviront de *template*. La troisième étape consiste à déposer une couche de microsphères de polystyrène auto-assemblées par *dip-coating*. La quatrième étape est le recouvrement du *template* par un film d'or déposé par réduction chimique. Les étapes 3 et 4 sont itérées autant de fois que nécessaire jusqu'à obtention de l'épaisseur de film souhaitée. Enfin, la cinquième et dernière étape du procédé permet d'éliminer les microsphères de polystyrène par dissolution dans du toluène.

#### 1.2.1 Dépôt d'un film mince d'or de faible épaisseur

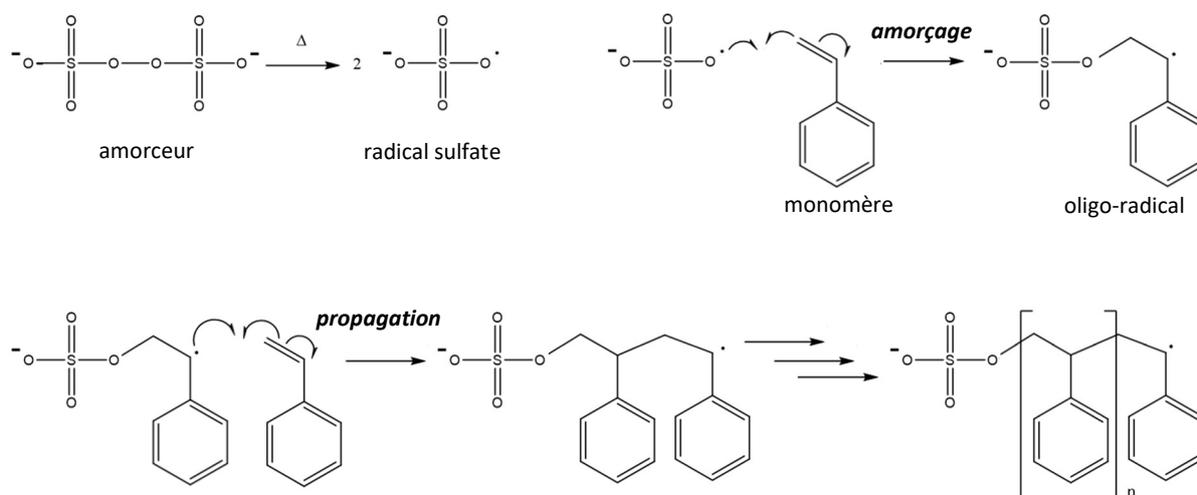
Le procédé de dépôt d'un film mince d'or est décrit en détail dans le chapitre précédent. Il consiste à hydroxyler la surface du substrat de silicium (Fig. 1.2(a<sub>1</sub>)), déposer la couche d'accroche de Au/ZrO<sub>2</sub> (Fig. 1.2(a<sub>2</sub>)), et effectuer la croissance d'un film d'or d'épaisseur contrôlée (Fig. 1.2(a<sub>3</sub>)). Ce film d'or servira de surface catalytique pour les couches d'or déposées par réduction chimique dans la suite du procédé d'élaboration (cf. Partie 1.2.4). Son épaisseur doit donc être calibrée afin d'obtenir un film suffisamment épais pour être continu et conducteur. Cependant l'épaisseur doit être suffisamment fine pour ne pas contribuer à l'augmentation de la masse de l'électrode sans pour autant entraîner l'augmentation de sa surface spécifique. Nous avons vu dans le chapitre précédent que, à concentration de précurseur métallique fixe, l'épaisseur d'un film déposé par réduction chimique auto-catalytique dépend principalement du temps d'immersion du substrat dans le bain chimique. En limitant ce paramètre à 2 min, nous avons pu obtenir un film d'or conducteur, mesurant 50 nm d'épaisseur (mesure déterminée à partir d'images MEB vue en coupe).

#### 1.2.2 Synthèse d'une solution de microsphères de polystyrène

Dans le cadre de l'élaboration d'un micro-supercondensateur intégré à base d'or nanoporeux, nous avons choisi d'utiliser un électrolyte polymère gélifié. D'après la littérature, il appert que l'utilisation d'électrolytes polymères gélifiés nécessite une taille de pores d'environ 20 nm de diamètre. On citera en exemple la réalisation de micro-supercondensateurs à base de matériaux carbonés [56–59] ou à base d'or nanoporeux revêtu d'oxydes métalliques [60, 61]. Une telle taille de pores permet l'accessibilité de ce type d'électrolyte dans la totalité de la surface poreuse du matériau d'électrode.

Parmi les nombreuses méthodes de polymérisation existantes, la méthode de polymérisation en micro-émulsion, est celle permettant la synthèse de microsphères de polystyrène (PS) de plus petite taille (comprise entre 20 nm et 50 nm) [62–64, 66]. De plus ces microsphères présentent une faible dispersion en taille et une excellente stabilité en solution [64, 65].

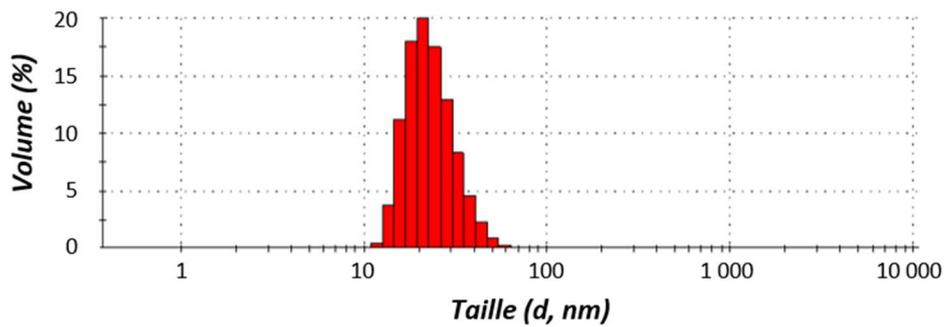
La méthode de polymérisation en micro-émulsion est basée sur la formation de micro-gouttes de monomère en solution aqueuse stabilisées par l'ajout de tensioactifs et de co-tensioactifs en solution. La décomposition en solution aqueuse d'un amorceur par élévation de température entraîne la formation de radicaux libres, réagissant avec une faible fraction de monomère pour former des oligo-radicaux. L'entrée de ces oligo-radicaux dans les micro-gouttes de monomère initie la réaction de polymérisation *in situ* (Fig. 1.3).



**Figure I.3:** Schéma réactionnel de la synthèse de microsphères de polystyrène par la méthode de polymérisation en micro-émulsion

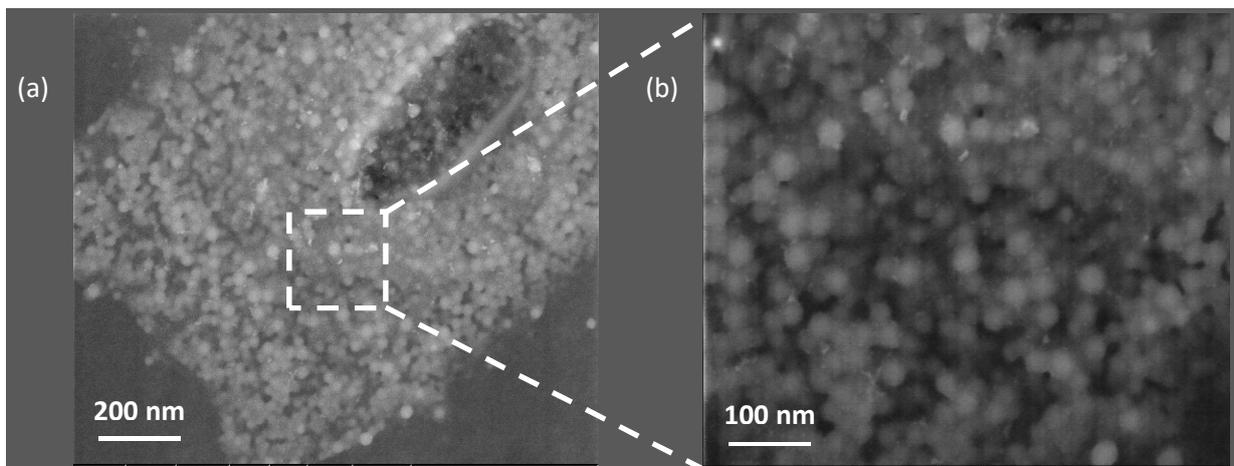
K. Liu *et al.* décrit la synthèse de microsphères de polystyrène mesurant environ 20 nm de diamètre par la méthode de polymérisation en micro-émulsion [63]. Nous avons choisi de nous baser sur ses travaux afin de synthétiser les microsphères de polystyrène de taille contrôlée qui composent le *template* de notre procédé d'élaboration de films d'or nanoporeux. Cette synthèse est effectuée sous atmosphère inerte (sous argon), dans un ballon tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant. 1 g (3,5 mmol) de dodécylsulfate de sodium ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ,  $\geq 99,0\%$ ) est dissous à température ambiante pendant 30 min dans 90 mL d'eau milliQ® préalablement dégazée sous un flux continu d'argon. La solution est portée à une température de 80°C, et 0,15 g (0,55 mmol) de persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\geq 99,0\%$ ) dissous dans 10 mL d'eau milliQ® sont ajoutés au mélange réactionnel. S'ensuit l'ajout goutte à goutte sous agitation (200 tr/min) d'un mélange de 1,5 g (14,4 mmol) de styrène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ ,  $\geq 99\%$ ) et de 0,1 g (1,35 mmol) de 1-butanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ,  $\geq 99,4\%$ ) pendant 30 min. 3,5 g (33,6 mmol) de styrène sont ensuite ajoutés en une seule fois, suivi de l'agitation de la solution pendant 1h. La solution est ensuite chauffée à 85°C pendant 1h avant d'être refroidie jusqu'à température ambiante (Fig. I.2(b)). La solution finale présente une teinte légèrement bleutée et est peu trouble, signe de la faible taille de particules présentes en solution [66]. Dans cette synthèse, le dodécylsulfate de sodium, le 1-butanol et le persulfate de potassium correspondent respectivement au tensioactif, au co-tensioactif et à l'amorceur permettant la polymérisation en micro-émulsion du styrène.

La taille des microsphères de polystyrène a été estimée par des analyses de Diffusion Dynamique de la Lumière (*Dynamic Light Scattering, DLS*) de la solution brute (Fig. I.4) au moyen d'un Zetasizer NanoS90 (Malvern). Les résultats révèlent la présence d'une population relativement monodisperse de nanoparticules de polystyrène de diamètre majoritairement compris entre 15 et 30 nm, avec un maximum centré sur 26 nm.



**Figure I.4:** Distribution de taille par volume d'une solution diluée de nanoparticules de polystyrène mesurée par *DLS*

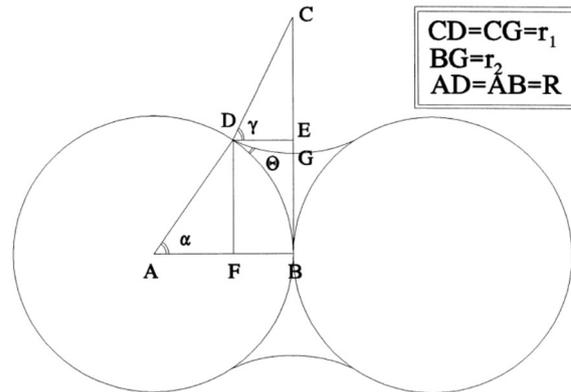
La taille ainsi que la dispersion en taille des nanoparticules de polystyrène obtenues par *DLS* ont été confirmées par des analyses par Microscopie Électronique en Transmission (MET). La figure I.5(a) représente les images MET d'une goutte de solution colloïdale de nanoparticules de polystyrène séchée à température ambiante. L'image prise avec un grossissement x500 000 (Fig. I.5(b)) met en évidence la forme sphérique des nanoparticules, mesurant environ 25 nm de diamètre.



**Figure I.5:** Images MET de nanoparticules de polystyrène prises avec un grossissement a) x250 000 et b) x500 000

### I.2.3 Dépôt d'un auto-assemblage de microsphères de polystyrène

L'auto-assemblage est le processus permettant d'arranger des particules indépendantes en suspension sous la forme d'une structure organisée appelée « cristal colloïdal » [67]. La formation de cette structure est expliquée par la présence de forces capillaires latérales provoquant la création de ponts liquides entre deux particules voisines de taille et de morphologie similaires (Fig. I.6). Ces deux particules sont maintenues en contact par des forces de Van der Waals [68].



**Figure I.6:** Formation d'un pont liquide entre deux particules voisines [68]

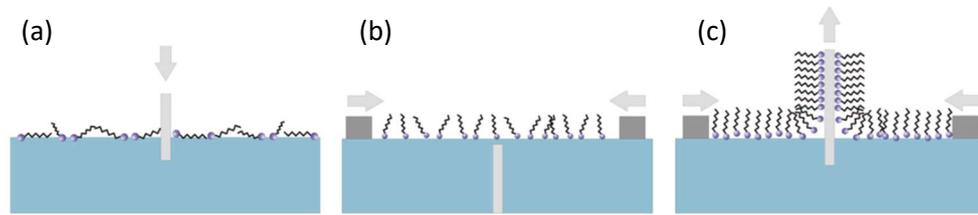
Le dépôt d'un assemblage auto-organisé bidimensionnel (monocouche) de microsphères de polystyrène peut être effectué par divers procédés. Parmi ces procédés, on retrouve principalement le dépôt par *dip-coating* [69–72], le dépôt par *spin-coating* [67, 73, 74], ou le dépôt par *drop-coating* [75, 76]. Des procédés basés sur la formation d'une monocouche à l'interface air/liquide tels que le procédé par *floating-transferring* [77–79] ou la méthode de Langmuir-Blodgett [80–82] sont également employés. Le dépôt horizontal par évaporation permet également l'organisation de microsphères de polystyrène, cependant cette méthode conduit habituellement à la formation d'assemblages auto-organisés tridimensionnels (multicouches). Tous ces procédés permettent l'auto-assemblage de particules sur des surfaces allant jusqu'au  $\text{cm}^2$  [77, 78, 82].

Par manque de données dans la littérature sur le dépôt de microsphères de polystyrène de faible taille ( $\approx 25 \text{ nm}$ ), nous avons décidé d'expérimenter en parallèle trois de ces techniques afin de déterminer celle qui sera la plus adaptée à notre matériau. Nous avons choisi i) le dépôt horizontal par évaporation pour sa simplicité de mise en œuvre, ii) la méthode de Langmuir-Blodgett qui est une méthode largement utilisée pour le dépôt de monocouches de microsphères, et iii) le dépôt par trempage-retrait (*dip-coating*).

Le dépôt horizontal par évaporation consiste à contrôler l'évaporation du solvant permettant de revêtir un substrat déposé horizontalement dans le fond d'un bécher contenant la solution. Nous avons choisi, en nous basant sur la littérature, une température de bain de  $80^\circ\text{C}$  afin d'évaporer relativement rapidement l'eau de la solution de microsphères de PS. Ces conditions de dépôt ont conduit à la formation d'un assemblage tridimensionnel (multicouches) de microsphères de polystyrène corroborant les résultats de Y. Fu *et al.* [70]. En diminuant la température du bain à  $20^\circ\text{C}$ , Y. Fu *et al.* a réussi à obtenir un assemblage bidimensionnel (monocouche) de microsphères de polystyrène. Cependant, de telles conditions impliquent des temps d'évaporation très longs et ne seront donc pas envisagées dans notre procédé d'élaboration.

En ce qui concerne la méthode de Langmuir-Blodgett, elle consiste dans un premier temps à favoriser la formation d'une monocouche de microsphères de polystyrène à la surface de l'eau grâce à l'utilisation de tensio-actifs (e.g. le dodécylsulfate de sodium) (Fig. I.7(a)). Dans un deuxième temps, la monocouche de microsphères de PS est compressée à la surface par des barrières latérales (Fig. I.7(b)). Dans le même temps le substrat est retiré verticalement de la solution à vitesse constante, conduisant à la formation d'une monocouche de microsphères de PS à sa surface (Fig. I.7(c)).

En appliquant cette technique de dépôt, nous avons obtenu le dépôt d'amas de microsphères de PS inégalement répartis sur la surface du substrat.

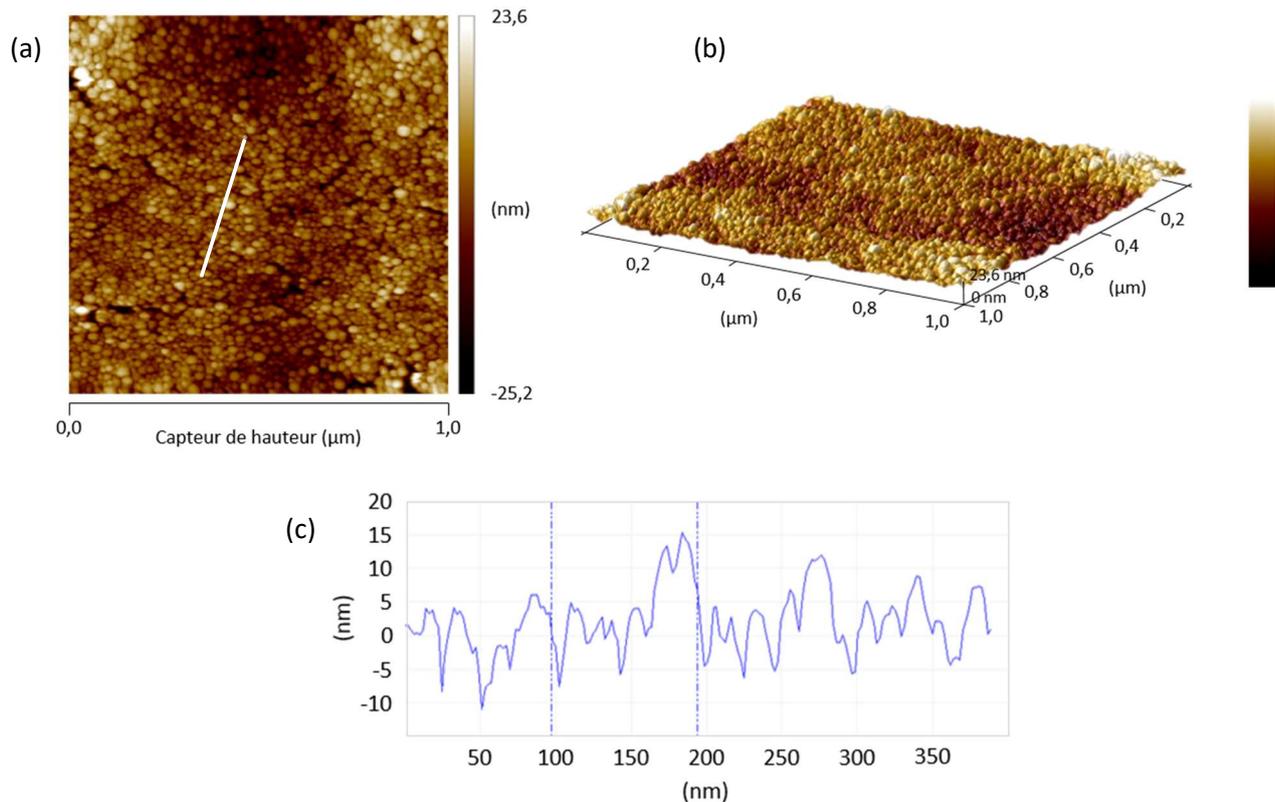


**Figure I.7:** Représentation schématique des principales étapes de la méthode de dépôt de Langmuir-Blodgett [83]

Enfin, le dépôt par *dip-coating* est une technique permettant de contrôler l'épaisseur d'un assemblage de microsphères en fonction de la vitesse de retrait choisie. Le principe de cette technique de dépôt est décrit en détail dans le chapitre précédent (cf. Chap.2, partie II.3). Les conditions expérimentales que nous avons choisies sont basées sur les travaux de Y. Fu *et al.* qui utilise le dépôt par *dip-coating* d'un *template* composé de microsphères de polystyrène de 330 nm, dans le cadre de l'élaboration de films de SnO<sub>2</sub> poreux [70]. Nous avons appliqué la même vitesse de retrait (2 mm/min) et avons fixé le temps d'immersion dans notre solution colloïdale de polystyrène à 10 min. Le dépôt est ensuite séché verticalement durant une nuit à température ambiante afin de permettre l'évaporation du solvant. Le film ainsi déposé présente une légère teinte bleutée. L'utilisation du dépôt par *dip-coating*, appliqué à une solution de microsphères de polystyrène d'un diamètre moyen de 26 nm a conduit à un auto-assemblage organisé de ces microsphères (Fig. I.2(c)). Ces résultats ont été confirmés par les analyses AFM présentées ci-après.

Les résultats obtenus suite aux dépôts de *templates* par ces trois méthodes nous ont donc permis de sélectionner la méthode qui a été utilisée par la suite dans notre procédé d'élaboration de films d'or nanoporeux : le dépôt par *dip-coating*. Les conditions préliminaires utilisées pour le dépôt du *template* ne nécessitent aucune optimisation des paramètres de *dip-coating*.

Des analyses de Microscopie à Force Atomique (*Atomic Force Microscopy, AFM*) de la couche de *template* déposée par *dip-coating* ont été effectuées au moyen d'un microscope à force atomique Edge (Bruker). Les figures I.8(a) et I.8(b) représentent respectivement les images bidimensionnelle et tridimensionnelle de la couche de microsphères de polystyrène. La surface d'analyse est de 1 µm x 1 µm. A partir de ces figures, nous pouvons observer la formation d'un assemblage organisé de particules sphériques. L'homogénéité de contraste sur l'intégralité de l'image met en évidence le fait que les particules sphériques composant cet assemblage se situent sur un même plan. L'assemblage est compact, avec une faible présence de fissures. L'absence d'un assemblage tridimensionnel des microsphères est confirmée par le profil de surface (Fig. I.8(c)) extrait de la ligne blanche figurant sur la figure I.8(a). Ces résultats seront confirmés par l'observation des images MEB des films d'or poreux (cf. Partie I.3.1).

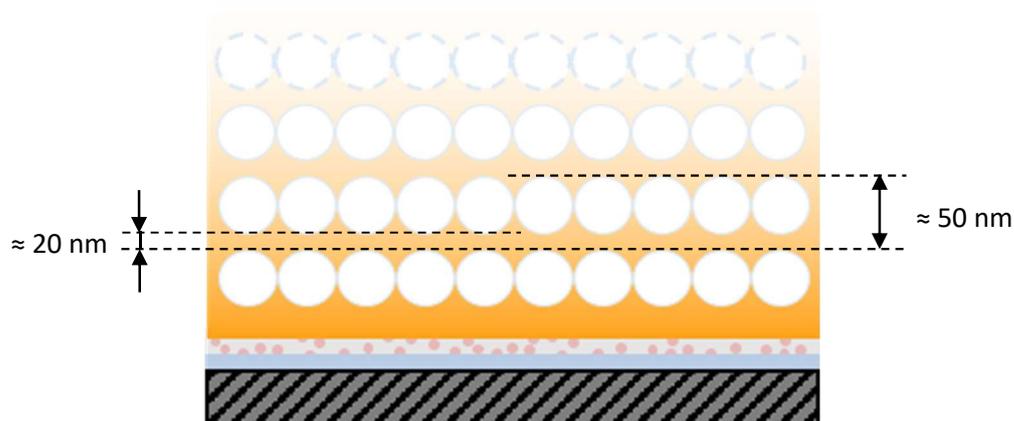


**Figure I.8:** Images *AFM* d'un assemblage de microsphères de polystyrène (a) 2D, 1 μm x 1 μm, (b) 3D, 1 μm x 1 μm, et (c) profil de surface extrait de la ligne blanche de l'image *AFM* 2D (Fig. I.8(a))

La faible rugosité de surface du dépôt est mise en évidence par la mesure de la rugosité moyenne quadratique (*Root Mean Square, RMS* ou *Rq*) dont la valeur est de 6,64 nm. Ce paramètre correspond à l'écart-type de la distribution des hauteurs en chaque point de la surface de l'échantillon représentée sur la figure I.8(a).

#### I.2.4 Croissance du film d'or : recouvrement du *template*

Le procédé de dépôt consiste à effectuer une nouvelle fois le procédé de croissance d'un film d'or de faible épaisseur (20 – 50 nm) par réduction chimique auto-catalytique. Au cours de ce procédé, la croissance des films d'or est effectuée à partir de la surface catalytique du film mince d'or sur lequel le *template* a été déposé dans l'étape précédente. La croissance métallique est effectuée aux interstices entre les microsphères composant le *template*, conduisant à la formation d'un film mince continu recouvrant la couche de microsphères auto-assemblées (Fig. I.2(d)). Le dépôt du film mince d'or a été effectué dans les conditions définies dans la partie I.2.1, dans le but d'obtenir des films continus et conducteurs d'épaisseur contrôlée entre chaque auto-assemblage de microsphères de PS. Ces films d'or mesurent en moyenne entre 20 et 50 nm selon s'ils sont mesurés respectivement entre les couches de *template* ou aux interstices entre les microsphères (cf. Fig. I.9).



**Figure I.9:** Représentation des dimensions du film d'or entre les couches de *template*

Dans le but d'augmenter l'épaisseur du film d'or poreux — et ainsi d'accroître significativement sa surface spécifique — nous avons mis en œuvre le dépôt successif de «  $n$  » couches de *template* sur un substrat de silicium préalablement revêtu d'or par réduction chimique. Pour ce faire, nous avons effectué «  $n$  » itérations de l'alternance des étapes de dépôt du *template* et de la croissance d'or. Des dépôts pour lesquels  $n = 2 ; 5 ; 10$  et  $20$  ont été successivement effectués. L'intérêt de cette étude est de connaître l'épaisseur maximale qu'il est possible d'atteindre avant délamination ou changement structural du film. Les résultats de cette étude sont déduits de l'observation d'images MEB de ces dépôts après retrait du *template*. Ils seront présentés dans la partie I.3.1.

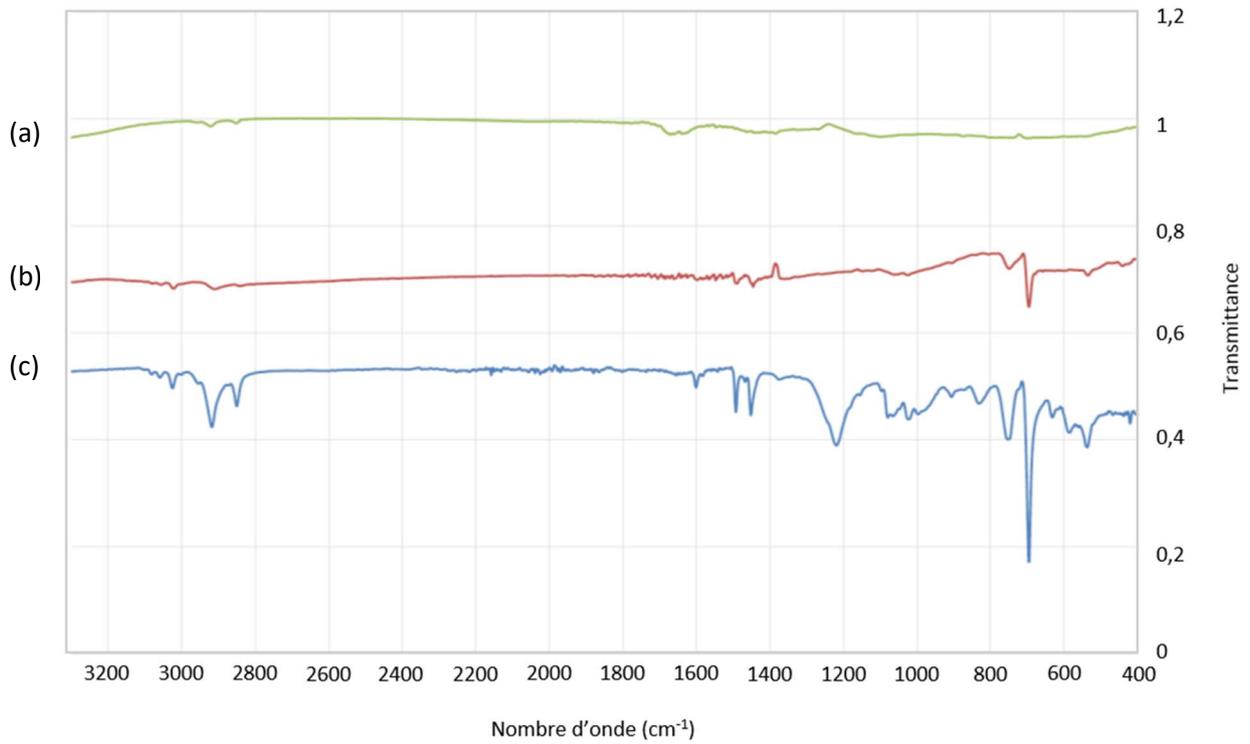
#### I.2.5 Dissolution du *template* : création de porosité

A l'issue du procédé de dépôt de multicouches or/*template*, l'échantillon est immergé dans du toluène ( $C_6H_5CH_3$ ,  $\geq 95\%$ ) durant 1h. Cette étape d'immersion dans un solvant permet d'éliminer le *template* par dissolution du polystyrène contenu au sein du film d'or, révélant ainsi sa structure poreuse (Fig. I.2(e)).

Afin de confirmer la dissolution complète du *template* de polystyrène dans la totalité du film d'or nanoporeux, nous avons effectué une étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform InfraRed spectroscopy, FTIR*) ainsi que des analyses dispersives en énergie par rayons X (*Energy Dispersive X-ray spectrometry, EDX*).

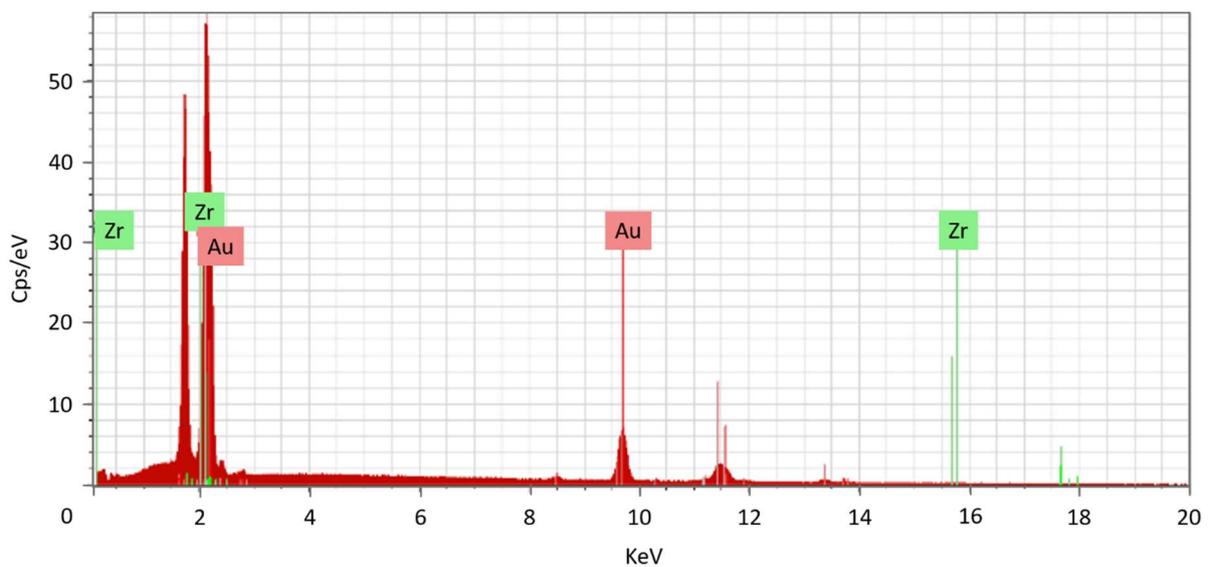
Les spectres de transmission des échantillons, préparés sous la forme de pastilles de KBr, sont présentés figure I.10. La courbe bleue (Fig. I.10(c)) correspond au spectre de transmission des microsphères de polystyrène après évaporation du solvant, la courbe rouge (Fig. I.10(b)) à celui d'un film d'or ( $n = 10$ ) avant élimination du *template*, et la courbe verte (Fig. I.10(a)) au spectre de transmission de ce même film d'or après élimination du *template*. Les pics d'absorption à  $540\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  et  $1490\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux liaisons C–H(aromatique). Ceux situés à  $690$  et  $3025\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux liaisons C–H. Enfin, le pic d'absorption à  $1450\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison C=C(aromatique) [84]. Tous ces pics d'absorption, caractéristiques du polystyrène, sont présents à la fois dans la signature du polystyrène pur (courbe bleue) et dans celle du film d'or avant retrait du *template* (courbe rouge). Ils ne figurent pas dans la signature du film d'or après élimination

du *template* (courbe verte). Ces résultats prouvent que l'immersion durant 1h dans du toluène permet d'éliminer totalement le *template* par dissolution des microsphères de polystyrène.



**Figure I.10:** Spectres de transmission d'un film d'or ( $n = 10$ ) (a) après immersion dans le toluène et (b) avant immersion dans le toluène. (c) Spectre de transmission du polystyrène

En ce qui concerne les analyses EDX (Fig. I.11), elles ont été effectuées sur le film d'or ( $n = 10$ ) après élimination du *template*.



**Figure I.11:** Spectre EDX de l'or ( $n = 10$ ) après immersion dans le toluène

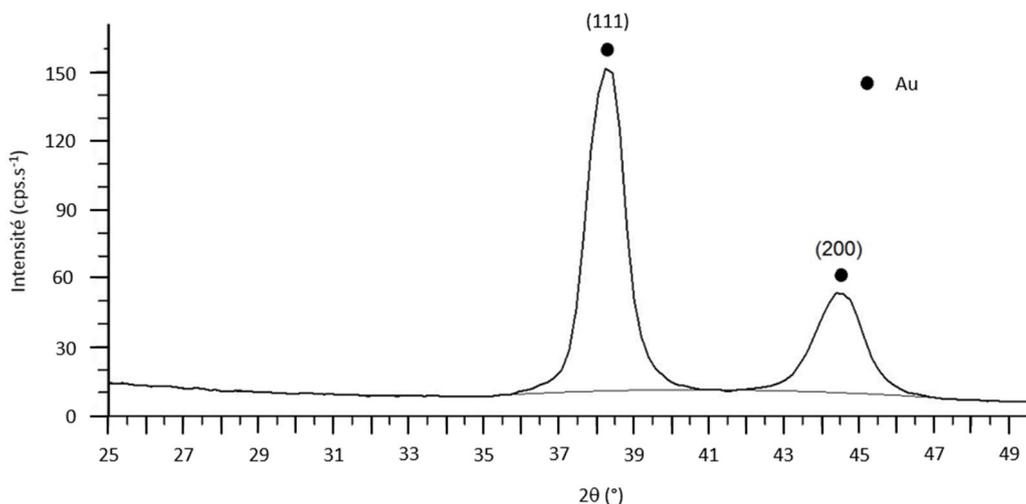
Sur le spectre *EDX*, les pics à 2,120 KeV et 9,172 KeV correspondent respectivement aux raies M et  $L\alpha$  de l'or (Au). Les pics à 2,042 KeV et 15,744 KeV correspondent respectivement aux raies  $L\alpha$  et  $K\alpha$  du zirconium (Zr). Il n'y a aucune trace de pic à 0,277 KeV correspondant à la raie  $K\alpha$  du carbone (C). Ces résultats confirment ainsi les résultats obtenus après l'étude *FTIR*, à savoir l'absence de carbone et donc de trace de polystyrène restant dans le film d'or après immersion dans le toluène.

### I.3. Caractérisation des films d'or poreux élaborés

Les films d'or nanoporeux que nous avons élaborés constituent le matériau d'électrode du supercondensateur. Dans ce contexte, les films doivent présenter à la fois une grande surface spécifique et une bonne conductivité électrique. Afin de vérifier ces propriétés, nous avons effectué des caractérisations structurales (DRX, MEB, BET) ainsi que des caractérisations électriques (mesures 4 pointes) de ces films d'or nanoporeux.

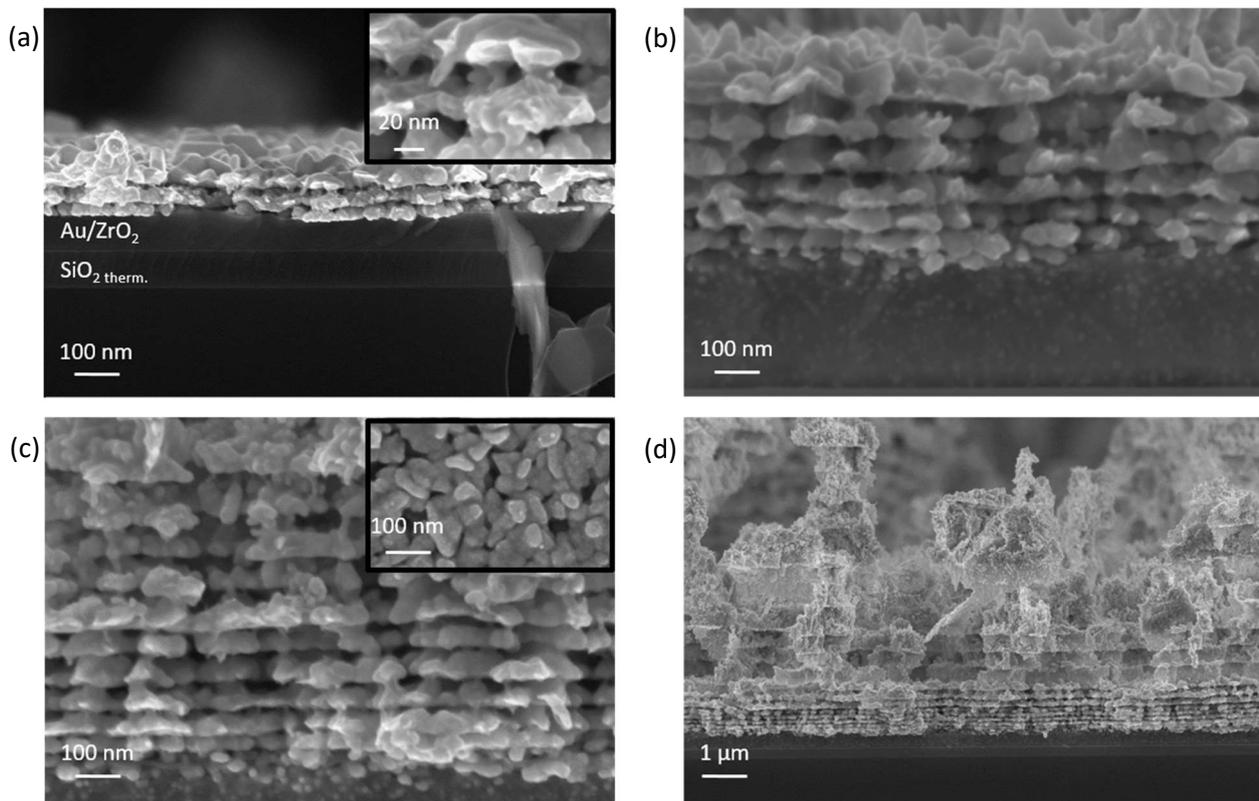
#### I.3.1 Caractérisations structurales

Dans un premier temps, les films d'or poreux ont été caractérisés par Diffraction de Rayons X (DRX). Un exemple de diffractogramme effectué en incidence rasante (*GIXRD*) est présenté figure I.12. Sur ce diffractogramme, les pics de diffraction à  $2\theta = 38,18^\circ$  et à  $2\theta = 44,39^\circ$  correspondent aux plans réticulaires (111) et (200) de la structure cristalline cubique de l'or (fiche ICDD référence 00-004-0784). L'intensité relative des pics montre une croissance du film avec une orientation préférentielle selon le plan (111). De plus, il n'y a aucune présence de phase cristalline supplémentaire sur le diffractogramme, notamment de la zircone ( $ZrO_2$ ) qui reste à l'état amorphe.



**Figure I.12:** Diffractogramme *GIXRD* de l'or nanoporeux ( $n = 10$ )

Des images de Microscopie Électronique à Balayage du film d'or nanoporeux à différentes étapes du procédé de dépôt sont présentées figure I.13.



**Figure I.1:** Images MEB de films d'or nanoporeux avec (a)  $n = 2$ , (b)  $n = 5$ , (c)  $n = 10$ , et (d)  $n = 20$  couches de *template*

Les différentes couches déposées au cours du procédé d'élaboration figurent sur la figure I.13(a). La couche inférieure de 200 nm d'épaisseur correspond au silicium oxydé par traitement thermique ( $\text{SiO}_2$  therm.), revêtu de la couche d'accroche ( $\text{Au/ZrO}_2$ ) d'une épaisseur de 200 nm. Le film d'or nanoporeux avec  $n = 2$  se trouve au-dessus de la couche d'accroche. Ce film est composé de deux couches poreuses d'environ 20 nm d'épaisseur entourées de trois films minces d'or d'épaisseur comprise entre 20 et 50 nm : un sous la couche poreuse inférieure, un entre les couches poreuses et un sur la couche poreuse supérieure. Les trois films d'or sont reliés entre eux, et leur épaisseur garantit la continuité ainsi que la conductivité électrique du film (cf. Partie I.3.2). L'encart de la figure I.13(a) (zoom sur le film d'or nanoporeux) montre la porosité créée au sein du film après dissolution des microsphères de PS. La taille d'un pore correspond au diamètre d'une microsphère de polystyrène, déterminé par les analyses *DLS* et *MET* (Figs. I.4 et I.5). De plus, la structure d'une couche poreuse est sous la forme un assemblage bidimensionnel de pores, de façon analogue à l'assemblage de microsphères de PS présent avant leur dissolution. Le dépôt successif de  $n = 5$  (Fig. I.13(b)) et  $n = 10$  (Fig. I.13(c)) couches de *template* ne montre aucune modification structurale du film en termes de taille de pore et d'épaisseur de films minces d'or tout au long du procédé. Dans le cas  $n = 10$ , l'épaisseur totale du film nanoporeux atteint environ 1,2  $\mu\text{m}$  sans délamination. Dans le but d'augmenter l'épaisseur totale du film, un dépôt de  $n = 20$  couches de *template* a été expérimenté (Fig. I.13(d)). Les 10 premières couches déposées sont conformes à la structure d'un film nanoporeux avec  $n = 10$  (Fig. I.13(c)) couches de *template*. En revanche, le dépôt des 10 couches supérieures révèle la présence de gros blocs discontinus (approximativement 3,6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) composés d'une alternance de couches poreuses et de couches métalliques. Nous avons constaté expérimentalement que parmi les

10 dernières couches déposées, chaque couche est plus épaisse que la précédente. Par conséquent, nous pouvons déduire de ces observations qu'une limite a été atteinte en termes d'épaisseur et d'uniformité de dépôt au-delà de  $n = 10$ . Ce phénomène de croissance non-désirée a été observé de nombreuses fois lors de répétitions du procédé d'élaboration dans les mêmes conditions, sans que nous ayons d'explication à apporter. L'encart de la figure I.13(c) représente l'état de surface du film d'or nanoporeux à l'issue du procédé d'élaboration dans le cas du dépôt de  $n = 10$  couches de *template*. La couche supérieure du film est homogène, continue et présente une faible porosité. Tous les pores contenus au sein d'une même couche ainsi que ceux présents dans toute l'épaisseur du film sont interconnectés. En effet, suite à l'immersion de l'échantillon dans du toluène, la totalité des microsphères de polystyrène a été dissoute, y compris celles étant situées au plus proche du substrat. Ceci a été démontré grâce aux études FTIR (Fig. I.10) et EDX (Fig. I.11) menées dans la partie I.2.5.

Une étude plus précise de la porosité des films d'or nanoporeux a été menée afin d'évaluer leur potentiel en termes de surface spécifique. La surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été déterminée à partir des isothermes d'adsorption-désorption du krypton à 77,35 K, en utilisant un instrument Belsorp Max (Bel Japan). Nous avons utilisé du krypton (Kr) au lieu de l'azote ( $\text{N}_2$ ) ou de l'argon (Ar) habituellement employés, car il est mieux adapté à la mesure de surfaces spécifiques de films minces de faibles masses. L'échantillon testé est un film d'or nanoporeux élaboré dans les conditions  $n = 10$ , retiré de la surface du substrat par un procédé *lift-off*. Ce procédé consiste à déposer une couche sacrificielle de résine photosensible avant d'effectuer le dépôt des couches d'or nanoporeux. Ensuite la résine est dissoute à l'aide d'un solvant pour détacher le film du substrat. La couche mince ainsi retirée ne subit aucun traitement mécanique (e.g. broyage) préalablement à la mesure. Ainsi, elle est insérée dans la cellule de mesure évitant de quelconques modifications de sa structure poreuse. La masse de l'échantillon analysé est d'environ 3,3 mg au lieu des 250 mg théoriquement nécessaires pour l'analyse d'isothermes d'absorption/désorption [34]. Avant la mesure, l'échantillon est dégazé à température ambiante pendant quelques heures sous vide secondaire. Les résultats indiquent que le film nanoporeux présente une surface spécifique de 4 m<sup>2</sup>/g. Une deuxième analyse, effectuée à partir d'un échantillon d'environ 6 mg a conduit à une surface spécifique de 3,2 m<sup>2</sup>/g. Toutefois, nous n'avons pas été en mesure de déterminer une mesure précise de la taille de pores, du fait de la trop faible masse d'échantillon qu'il est possible d'obtenir pour la mesure. Les valeurs de surface spécifique que nous avons obtenues sont en accord avec les 2 m<sup>2</sup>/g indiqués par A. I. Maarooft *et al.* [21] ainsi que les résultats obtenus par A. Wittstock *et al.* et G. W. Qin *et al.* [18, 30] dans le cas de matériaux similaires. Les valeurs de surface spécifique de films d'or nanoporeux peuvent varier entre 1,48 et 12 m<sup>2</sup>/g, dépendamment de la taille des pores contenus au sein du matériau [1, 18] (Tab. I.1).

Taille de pores (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
1000	1,48	[3]
~ 20	<b>3,16 (6 mg)</b>	<b>Ce travail</b>
~ 20	<b>4 (3,3 mg)</b>	<b>Ce travail</b>
30 – 40	10	[30]
5 – 30	11,9	[18]
~ 7,5	12	[1]

**Tableau I.1:** Valeurs de surface spécifique de films d'or poreux en fonction de la taille de pores

### I.3.2 Caractérisations électriques

La conductivité électrique d'un film d'or nanoporeux élaboré dans les conditions  $n = 10$  (i.e. d'environ  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur), a été caractérisée par un système de mesure 4 pointes RM2 (Jandel) (cf. Chap.2 partie III.2.6). La valeur de conductivité électrique obtenue est de  $2 \pm 0,2 \times 10^6 (\Omega.\text{m})^{-1}$ , ce qui représente une valeur 20 fois moins importante que celle de l'or dense. A titre de comparaison, la conductivité électrique de l'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) peut atteindre la valeur de  $3 \times 10^4 (\Omega.\text{m})^{-1}$  [85], celle de certains matériaux carbonés (e.g. le graphène) la valeur de  $2 \times 10^5 (\Omega.\text{m})^{-1}$  [86], et celles de certains polymères conducteurs (e.g. le polyacétylène) la valeur de  $1 \times 10^6 (\Omega.\text{m})^{-1}$  [85]. Des résultats similaires à ceux que nous avons obtenus sont référencés dans la littérature [20, 87–89] et les principales caractéristiques de ces films d'or poreux sont présentées dans le tableau I.2. A. I. Maarof *et al.* déclare que la valeur de la conductivité électrique de l'or poreux est comprise entre  $0,1 \times 10^6 (\Omega.\text{m})^{-1}$  et  $3 \times 10^6 (\Omega.\text{m})^{-1}$  [21].

La diminution de la valeur de conductivité électrique entre l'or dense et l'or poreux est liée à la présence d'air contenu dans les pores présents au sein du matériau.

Conductivité électrique $(\Omega.\text{m})^{-1}$	Méthode de création de porosité	Dimensions	Référence
$1,85 \times 10^7$	<i>Dealloying</i>	30 – 40 nm (pore)	[87]
$2,5 \times 10^6$	<i>Templating</i>	200 nm (pore)	[20]
$2 \times 10^6$	<i>Templating</i>	20 nm (pore), 1,2 $\mu\text{m}$ (épaisseur)	<b>Ce travail</b>
$2 \times 10^5$	Auto-assemblage de nanoparticules d'or	50 nm (épaisseur)	[88]
$R_s = 2,5 \Omega/\text{sq}$	<i>Dealloying</i>	30 nm (pore), 100 nm (épaisseur)	[89]
$0,1 - 3 \times 10^6$	<i>Dealloying</i>	10 – 30 nm (pore)	[21]

**Tableau I.2:** Conductivités électriques et principales caractéristiques structurales de films d'or nanoporeux recensés dans la littérature

Le procédé d'élaboration développé au sein de notre laboratoire permet de concevoir des films d'or de porosité contrôlée ( $\approx 20 \text{ nm}$ ) et totalement interconnectée. Ce résultat a été obtenu par l'association du procédé de *templating* à partir de microsphères de polystyrène de taille calibrée ( $\approx 25 \text{ nm}$ ) et du procédé de réduction chimique auto-catalytique. Ces films d'or nanoporeux déposés sur substrat de silicium peuvent atteindre  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur sans délamination, présentent une conductivité électrique de  $2 \pm 0,2 \times 10^6 (\Omega.\text{m})^{-1}$  ainsi qu'une surface spécifique de  $4\text{m}^2/\text{g}$ . Les caractéristiques des films d'or nanoporeux que nous avons élaborés correspondent au cahier des charges que nous nous étions fixé pour la constitution du matériau d'électrode de notre supercondensateur. La partie suivante présente la réalisation de micro-supercondensateurs à partir de ces matériaux.

## II. Fabrication du micro-supercondensateur à base d'or nanoporeux

Dans cette partie, nous allons présenter le procédé de fabrication d'un supercondensateur miniature (le micro-supercondensateur) que nous avons développé. La miniaturisation du dispositif est nécessaire en vue de son intégration au sein d'une unité de stockage énergétique embarquée.

### II.1. Intégration du matériau d'électrode sur substrat de silicium

Dans un premier temps nous avons mis au point un procédé permettant d'intégrer sur substrat de silicium le matériau d'électrode à base d'or nanoporeux élaboré dans la partie précédente.

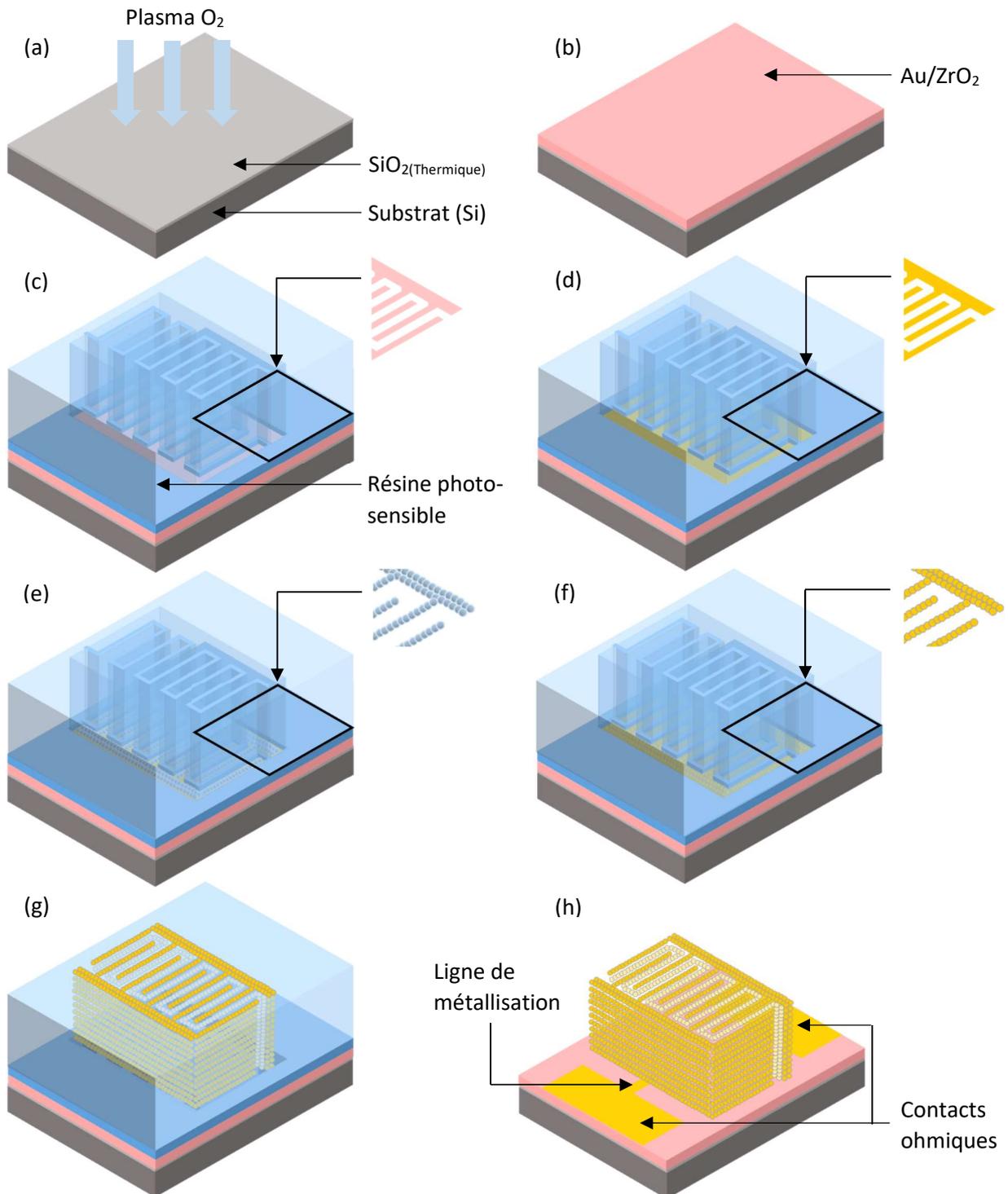
#### II.1.1 Procédé d'intégration du matériau d'électrode

Les étapes du procédé complet de fabrication de micro-électrodes d'or nanoporeux sur substrat sont présentées figure II.1. Le procédé développé dans ce chapitre, conduisant à l'intégration du dispositif sur substrat de silicium, est totalement compatible avec les procédés *MEMS* (*MicroElectroMechanical Systems*). Il est également compatible avec une intégration collective car il n'implique que des procédés basse température (< 250°C) et des solvants compatibles.

Parmi les deux principales architectures présentées dans la littérature pour la réalisation de micro-supercondensateurs (cf. Chap.1, partie III.3), nous avons retenu la configuration planaire interdigitée. Le choix de cette configuration est motivé par diverses raisons. Tout d'abord, dans le but de concevoir un micro-supercondensateur symétrique, cette configuration présente l'avantage d'effectuer simultanément le dépôt des deux électrodes sur le substrat. Ainsi, le matériau des deux électrodes est conçu strictement dans les mêmes conditions expérimentales. De plus, les électrodes sont séparées physiquement l'une de l'autre, évitant par conséquent un court-circuit du dispositif et permettant de s'affranchir de la présence d'un séparateur. Cette configuration rend possible l'ajustement de la distance séparant les électrodes ainsi que la distance entre les doigts du motif interdigité. La diminution de ces dimensions induit une diminution de la distance parcourue par les ions entre les deux électrodes conduisant ainsi à une diminution de la résistance interne associée. De ce fait, compte tenu de la dépendance de la puissance selon l'inverse de la résistance interne (cf. Chap.1, Éq. I.2), le micro-dispositif ainsi élaboré devrait présenter un accroissement de la puissance spécifique.

Dans ce procédé de fabrication des micro-électrodes que nous avons développé, le substrat de silicium est traité par oxydation humide à 1100°C permettant d'effectuer la croissance d'une couche isolante de SiO<sub>2</sub>. Il est ensuite fonctionnalisé par plasma O<sub>2</sub> afin de favoriser la création de groupements hydroxyles en surface (Fig. II.1(a)). La couche d'accroche (Au/ZrO<sub>2</sub>) est ensuite déposée par *dip-coating* (Fig. II.1(b)). Ces deux premières étapes sont réalisées selon le protocole développé pour l'élaboration de films minces d'or, décrit en détail dans le chapitre 2.

L'étape de micro-fabrication est ensuite effectuée via le procédé de photolithographie (procédé de micro-fabrication le plus couramment utilisé dans le domaine de la microélectronique). La photolithographie consiste à effectuer le transfert d'un motif généré par informatique sur un substrat via l'utilisation d'un masque (cf. Partie II.1.2) [90]. Ce procédé permet d'atteindre une haute résolution de motifs de 0,8 µm.



**Figure II.1:** Schéma du procédé d'élaboration d'électrodes de micro-supercondensateur à base d'or nanoporeux. (a) Fonctionnalisation du substrat ; (b) dépôt de la couche d'accroche ; (c) procédé de photolithographie ; (d) dépôt du film mince d'or ; (e) dépôt du *template* de polystyrène ; (f) recouvrement du *template* ; (g)  $n = 10$  itérations des étapes (e) et (f) ; (h) dissolution de la résine et dépôt des contacts ohmiques

Dans un premier temps le substrat de silicium revêtu de la couche d'accroche est déshydraté sur plaque chauffante à 110°C sous air pendant 10 min, afin de promouvoir l'adhésion de la résine. Le dépôt d'une résine photosensible négative optimisée pour les étapes de *lift-off* [91] est effectué par induction centrifuge (*spin-coating*) sur le substrat, suivi d'un séchage sur plaque chauffante à 110°C sous air pendant 1 min. Le tableau II.1 résume les paramètres de dépôt utilisés.

La couche de résine est ensuite insolée sélectivement aux UV365 nm (Aligneur MA6, Karl Suss) par le biais d'un système de masquage pendant 3,7 s à 10 mW.cm<sup>-2</sup>. Le masque est une plaque de verre ou de quartz revêtu d'une fine couche de chrome qui a été gravée sélectivement afin de représenter les motifs à transférer sur le substrat. Les zones transparentes (verre) laissent passer le rayonnement UV, alors que les zones opaques (chrome) bloquent le rayonnement UV. Dans le cas de l'utilisation particulière de cette résine, les parties insolées subissent une polymérisation leur permettant de résister à l'étape de dissolution. La résine subit ensuite un recuit d'inversion sur plaque chauffante à 110°C sous air pendant 1 min, permettant de fragiliser les parties non-insolées afin de permettre leur dissolution dans un développeur.

Enfin, la résine est développée pendant 50 secondes dans le développeur MIF726 utilisé sans dilution, entraînant la dissolution des parties non-insolées. La qualité de développement est vérifiée par microscopie optique. L'épaisseur de résine a été mesurée par profilométrie à environ 1,9 µm. L'épaisseur de résine déposée permet d'effectuer la croissance d'un film pouvant atteindre une épaisseur de 1 µm avec un bon rapport d'aspect.

Les dimensions des motifs du masque seront détaillées dans la partie suivante (Partie II.1.2).

Résine	AzNlof2020 (négative)
Accélération	4000 tr.min <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
Vitesse	3000 tr.min <sup>-1</sup>
Temps de dépôt	20 s

**Tableau II.1:** Paramètres de dépôt de la résine photosensible

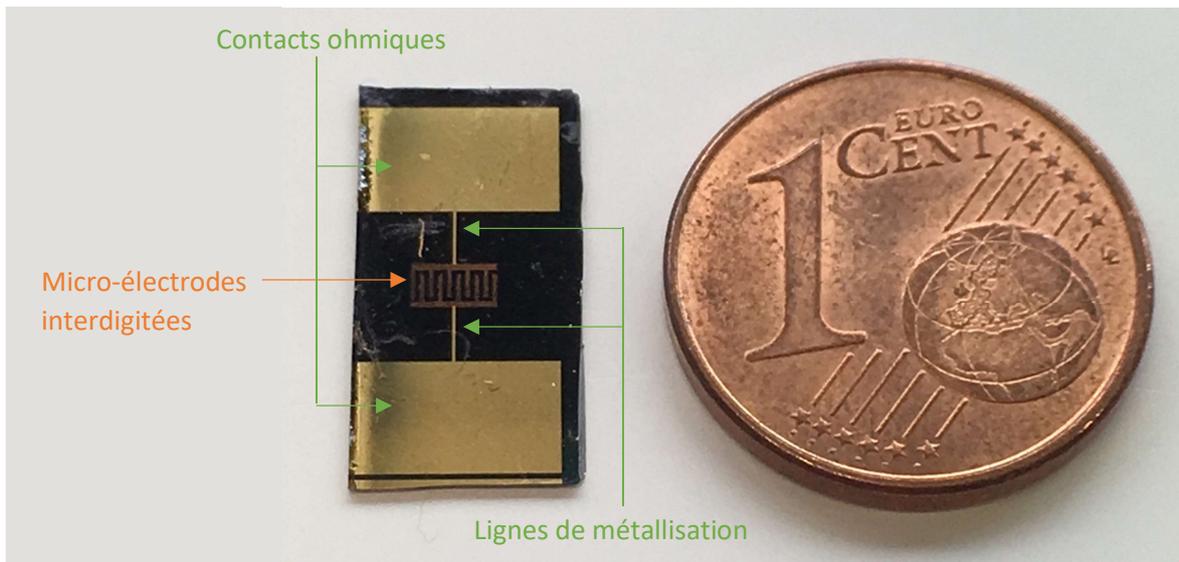
A l'issue du procédé de photolithographie, l'échantillon révèle une partie de la couche d'accroche non-revêtu par la résine, présentant une structure en peignes interdigités (Fig. II.1(c)).

Cette partie de la couche d'accroche est successivement revêtu d'un film d'or (Fig. II.1(d)), d'un assemblage de microsphères de polystyrène (*template*) (Fig. II.1(e)), d'un film d'or recouvrant le *template* de polystyrène (Fig. II.1(f)), et de *n* itérations des deux étapes précédentes (Fig. II.1(g)). Toutes ces étapes sont décrites en détail dans la partie I.2.

Après dissolution complète du *template* de polystyrène, la résine photosensible restante est éliminée, révélant ainsi la structure tridimensionnelle en peignes interdigités (Fig. II.1(h)). La dissolution de la résine est effectuée par deux immersions consécutives dans un bain de Remover PG [92] à 70°C pendant 30 min, suivies d'un nettoyage à l'alcool isopropylique.

Enfin, la dernière étape du procédé consiste à déposer par procédé *lift-off* des contacts ohmiques de forme rectangulaire, reliés aux électrodes par des lignes de métallisation (Fig. II.1(h)). Les lignes de métallisation mesurent 100 µm de largeur afin d'assurer le contact électrique avec le micro-dispositif, tout en limitant la surface en contact avec l'électrolyte lors des caractérisations électrochimiques (cf. Chap.4, partie III.2). Au cours de l'étape de *lift-off*, la résine photosensible est déposée dans

les mêmes conditions que précédemment (Tab. II.1). S'ensuivent l'insolation sélective et la dissolution de la partie non-insolée de la résine, puis le dépôt d'une couche de titane (20 nm) /or (200 nm) par évaporation sous vide. Cette technique de dépôt permet d'obtenir une couche métallique dense et conductrice avec une épaisseur contrôlée. La couche de titane joue le rôle de couche d'accroche de l'or sur la couche de Au/ZrO<sub>2</sub>. La résine restante est éliminée par immersion dans le Remover PG puis dans l'alcool isopropylique. Une photographie du micro-dispositif élaboré par ce procédé est présentée figure II.2.



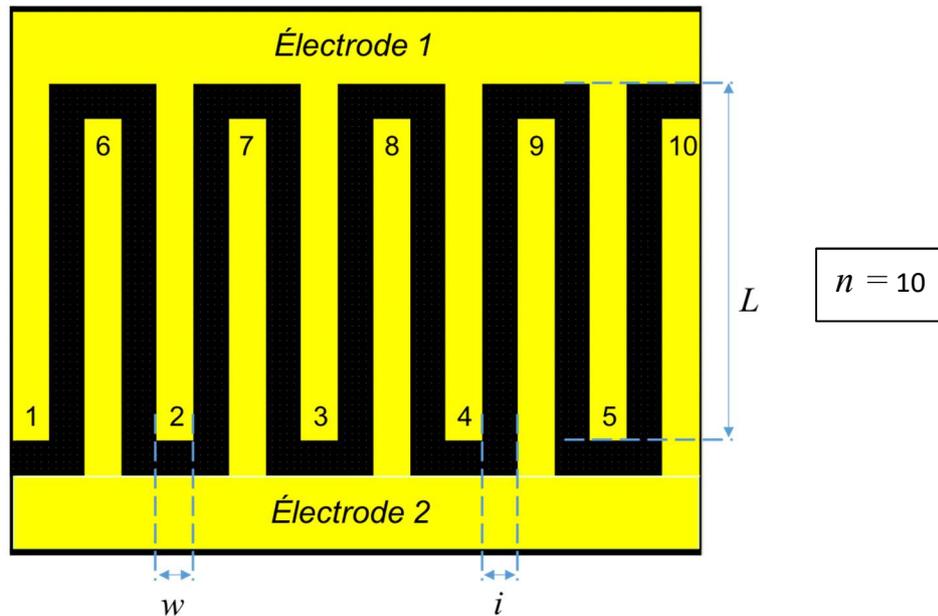
**Figure II.2:** Photographie du micro-dispositif à base d'or nanoporeux

### II.1.2 Conception du masque – dimensions des motifs interdigités

Les dimensions caractéristiques des motifs interdigités sont représentées sur la figure suivante (Fig. II.3). Le terme  $w$  représente la largeur de doigts (en  $\mu\text{m}$ ),  $i$  l'inter-distance entre les électrodes (en  $\mu\text{m}$ ),  $L$  la longueur de doigts (en  $\mu\text{m}$ ) et le terme  $n$  représente le nombre de doigts. Ces dimensions figurent dans la référence du motif sous la forme générale :

$$w a i b L c n d$$

A titre d'exemple, le motif interdigité présenté dans la figure précédente (Fig. II.2) porte la référence  $w100i100L1000n10$ , et celui représenté schématiquement dans la figure suivante (Fig. II.3) la référence  $w100i5L1000n10$ .



**Figure II.3:** Représentation schématique du motif d'électrodes interdigitées de référence (i.e.  $w100i5L1000n10$ )

Les travaux de D. Pech *et al.* publiés en 2013 [93], ont montré que les dimensions des motifs interdigités ( $w$ ,  $i$ ,  $L$ ,  $n$ ) jouent un rôle important dans l'optimisation des performances électrochimiques du micro-supercondensateur. Dans cette étude, les auteurs caractérisent par spectroscopie d'impédance électrochimique (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*)<sup>\*1</sup> des collecteurs de courant interdigités à base d'or dont ils font varier les dimensions, en présence d'un électrolyte aqueux ( $H_2SO_4$ , 0,5M). Les résultats de ces caractérisations leur permettent de déterminer les valeurs expérimentales des principales contributions de la résistance série équivalente (*Equivalent Series Resistance, ESR*) : la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et la résistance du collecteur de courant  $R_{cc}$ . Ils établissent la dépendance de ces deux grandeurs par rapport à la configuration du micro-dispositif. Les auteurs arrivent à la conclusion que la réduction de l'inter-distance  $i$  entraîne une diminution de la contribution de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et donc de l'*ESR*. Ceci permet l'amélioration de la puissance spécifique du micro-dispositif. La résistance du collecteur de courant  $R_{cc}$  quant à elle augmente avec l'agrandissement de la surface active de l'électrode, et donc avec l'augmentation des paramètres  $w$ ,  $L$ ,  $n$  et la diminution du paramètre  $i$ . Cette augmentation de la surface active de l'électrode conduit à l'amélioration de l'énergie spécifique du micro-dispositif.

Selon D. Pech *et al.*, les dimensions des motifs interdigités permettant d'obtenir un compromis entre une grande énergie spécifique et une grande puissance spécifique sont :

$$w = 100 \mu\text{m}, i = 5 \mu\text{m}, L = 1000 \mu\text{m}, n = 6$$

L'élaboration d'un micro-supercondensateur à base de  $RuO_2$  (matériau actif) déposé sur un film d'or (collecteur de courant) présentant les dimensions de motifs optimisées, leur a permis d'accéder à une capacité spécifique de  $1,2 \text{ mF/cm}^2$ , une énergie spécifique de  $84 \mu\text{J/cm}^2$  et une puissance spécifique de  $1,7 \text{ W/cm}^2$ .

\* Le principe de cette technique de caractérisation sera présenté dans le chapitre suivant (Chap.4, partie II.3)

En se basant sur les dimensions de micro-électrodes optimisées par D. Pech *et al.* [93], nous avons choisi comme motif interdigité de référence le motif  $w100i5L1000n10$ . La largeur de doigt  $w = 100 \mu\text{m}$  permet d'assurer la conductivité électrique tout en limitant la surface d'empreinte du motif. Des motifs avec des variations dans les dimensions de l'inter-distance  $i$ , du nombre de doigts  $n$  et de la longueur de doigt  $L$ , en conservant le paramètre  $w$  fixe ont également été conçus. Ces motifs nous permettront d'étudier l'influence des variations de dimensions des motifs interdigités sur les performances électrochimiques de nos micro-supercondensateurs à base d'or nanoporeux en présence d'électrolyte polymère gélifié. Les caractérisations électrochimiques permettant de déterminer les dimensions de motifs optimisées figureront dans le chapitre suivant (Chap.4, partie III.2.3.2).

Les motifs de test sont représentés de façon schématique sur la figure II.4. Les variations sont signalées en couleur dans les références des motifs suivantes :

Variation de  $i$  :  $w100i1L1000n10$       Variation de  $n$  :  $w100i5L1000n20$   
 $w100i10L1000n10$   
 $w100i20L1000n10$       Variation de  $i$  &  $L$  :  $w100i10L500n10$   
 $w100i50L1000n10$   
 $w100i100L1000n10$   
 $w100i200L1000n10$

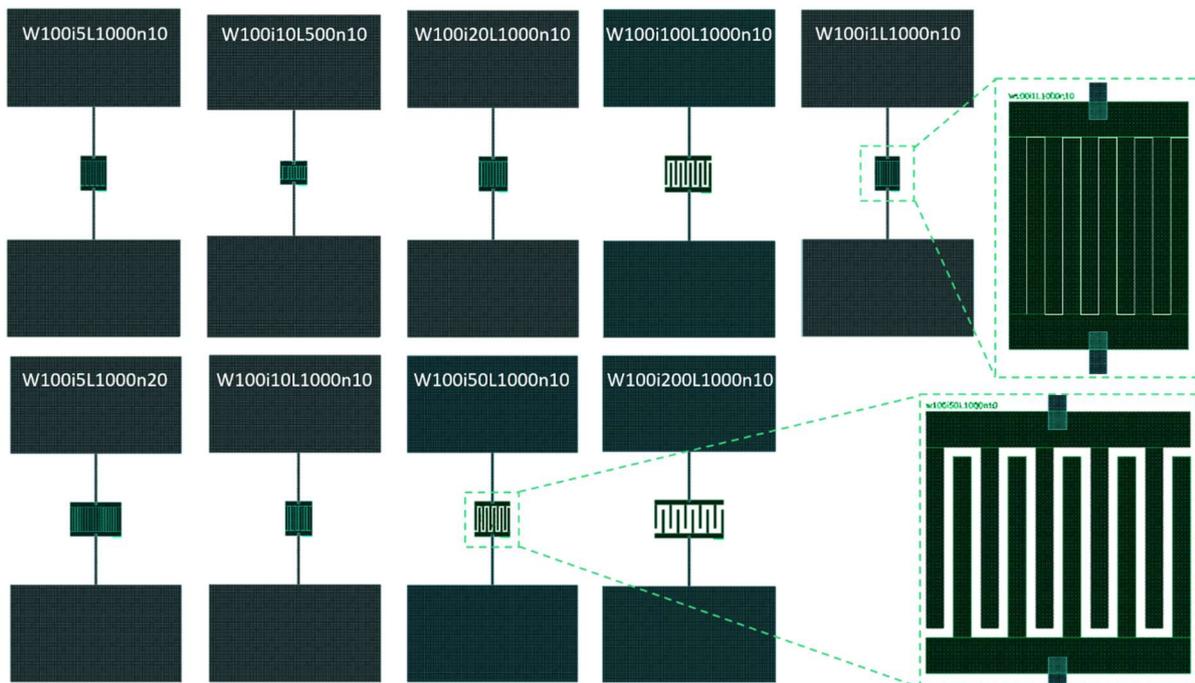


Figure II.4: Représentation schématique des motifs interdigités élaborés

La taille d'empreinte des micro-dispositifs est comprise entre  $1 \text{ mm}^2$  (motif  $w100i10L500n10$ ) et  $4,5 \text{ mm}^2$  (motif  $w100i200L1000n10$ ).

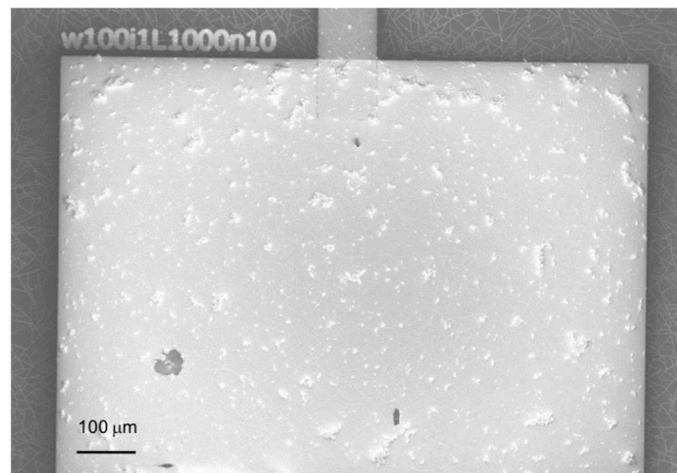
### II.1.3 Caractérisations structurales des micro-électrodes

Les principaux défis de la réalisation de ces micro-dispositifs sont i) la compatibilité entre le procédé d'élaboration du matériau d'électrode et les matériaux/procédés utilisés lors de l'étape de photolithographie et ii) l'obtention d'une résolution maximale des motifs à l'issue du dépôt du matériau d'électrode, en l'absence de court-circuit entre les deux micro-électrodes.

En ce qui concerne la compatibilité des procédés d'élaboration et d'intégration du matériau d'électrode, elle a été démontrée par la réussite même du dépôt d'un film continu d'or par réduction chimique auto-catalytique à partir de la couche d'accroche de Au/ZrO<sub>2</sub>. Cette couche d'accroche a successivement subi les diverses étapes du procédé de photolithographie : déshydratation à 110°C, dépôt de résine, insolation, recuit d'inversion à 110°C et immersion dans le développeur. Tous ces traitements chimiques et thermiques n'ont provoqué aucune altération des sites catalytiques (nanoparticules d'or) présents en surface de la couche d'accroche.

A l'issue du procédé de dépôt, les micro-électrodes interdigitées à base d'or nanoporeux ont été caractérisées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) afin de déterminer la résolution maximale atteinte avec notre procédé de dépôt (Figs. II.5 à II.7).

Dans le cas de l'élaboration de l'échantillon référencé *w100i1L1000n10*, nous avons pu remarquer l'absence de micro-structuration du matériau sous la forme de peignes interdigités (Fig. II.5).

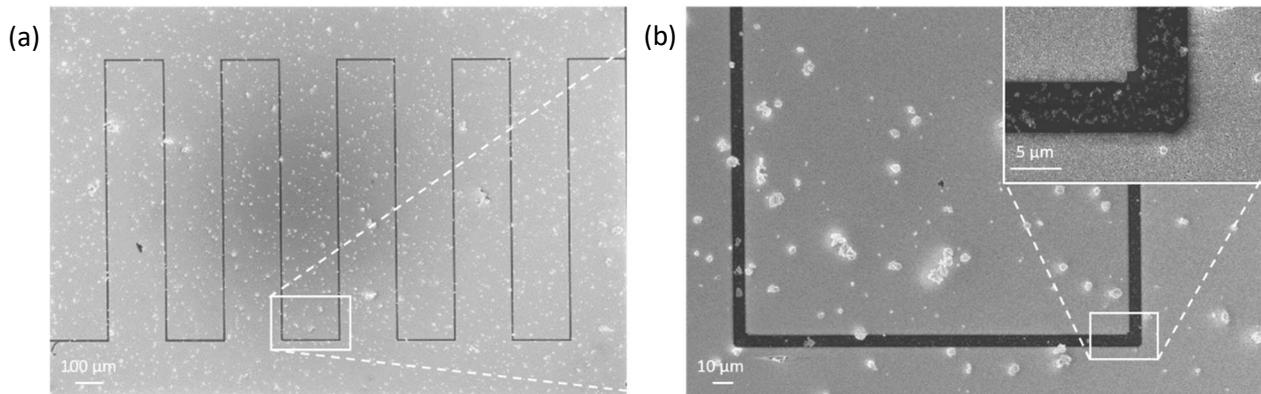


**Figure II.5:** Image MEB de l'échantillon *w100i1L1000n10*

Cette absence de micro-structuration du film provient vraisemblablement des difficultés technologiques rencontrées au cours des étapes de photolithographie. En effet, la couche de résine est déposée sur la couche d'accroche de Au/ZrO<sub>2</sub>, qui présente une certaine rugosité de surface et contient des traces éventuelles de solvant ou d'eau. De plus les dimensions des substrats utilisés ne permettent pas un placage correct du masque lors de l'étape d'insolation. Toutefois, une optimisation du procédé est envisageable dans le but de s'approcher de la résolution micrométrique théoriquement atteignable par le procédé de photolithographie (cf. Fig. II.8).

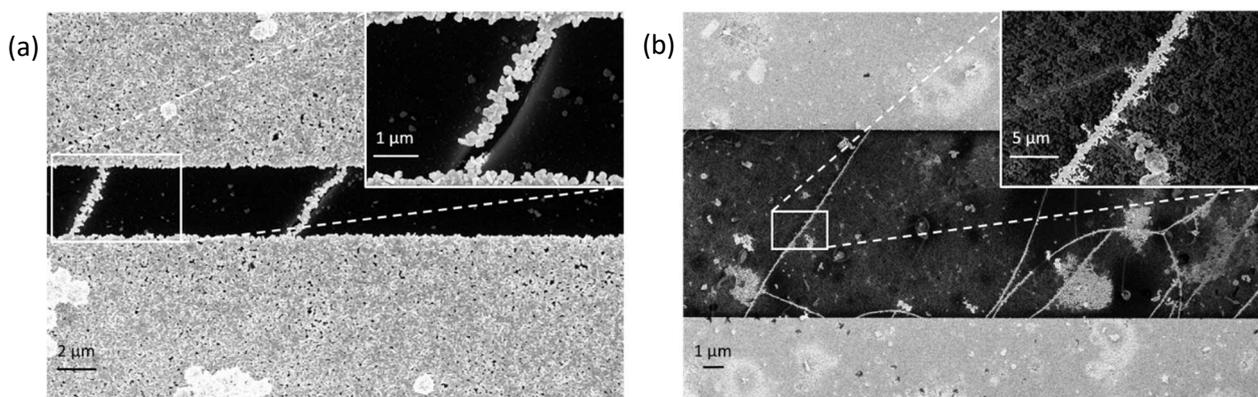
Les images MEB ci-après (Fig. II.6) représentent une vue de dessus du motif *w100i5L1000n10*. Dans ce cas, l'inter-distance est plus importante que dans le cas précédent ( $i = 5 \mu\text{m}$ ). Ces images permettent de confirmer le dépôt du matériau d'électrode sous la forme de peignes interdigités (Fig. II.6(a)). De

plus, un zoom effectué sur une partie de la figure II.6(a) (Fig. II.6(b)) permet de s'assurer de l'absence de contact électrique entre les deux électrodes du micro-supercondensateur (Encart fig. II.6(b)).



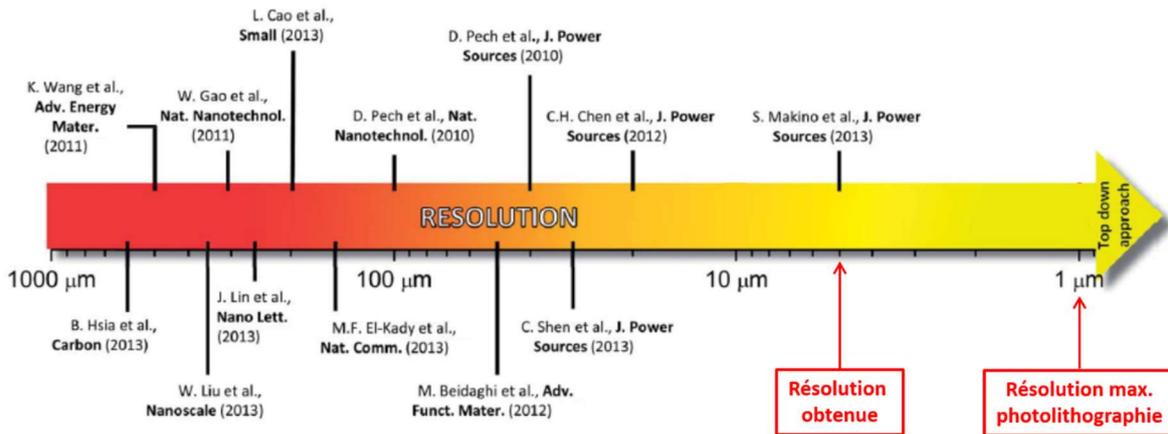
**Figure II.6:** Images MEB de l'échantillon de référence ( $w_{100}i5L1000n10$ ) vue de dessus avec un grossissement (a) x148 et (b) x1000. L'encart de la figure II.6(b) représente un zoom de l'angle d'un peigne

Lors de caractérisations MEB effectuées sur certains échantillons, nous avons observé localement la présence de filaments d'or entre les micro-électrodes. Ces filaments d'or pourraient causer un court-circuit du micro-dispositif. Une sélection d'images MEB de ces échantillons est présentée figure II.7. Suite à l'analyse de ces images, il a été observé expérimentalement que la croissance des filaments d'or se situe exclusivement au niveau des fissures présentes dans la couche d'accroche (encarts figs. II.7(a) et II.7(b)). Aucune explication à ce phénomène n'est décrite dans la littérature. Selon notre hypothèse, les nanoparticules d'or présentes dans les fissures initient la croissance non désirée d'agrégats d'or au contact du bain de réduction chimique qui s'est infiltré sous la couche de résine photosensible. Nous pouvons supposer que la formation des fissures s'est produite après le dépôt de la résine, au moment du séchage à 110°C sur plaque chauffante. En effet, lors du dépôt de la résine, les fissures éventuellement présentes dans la couche d'accroche auraient été recouvertes de résine, empêchant ainsi la croissance d'agrégats d'or. Ces résultats permettent de souligner une fois de plus l'importance de déposer une couche d'accroche dépourvue de fissures.



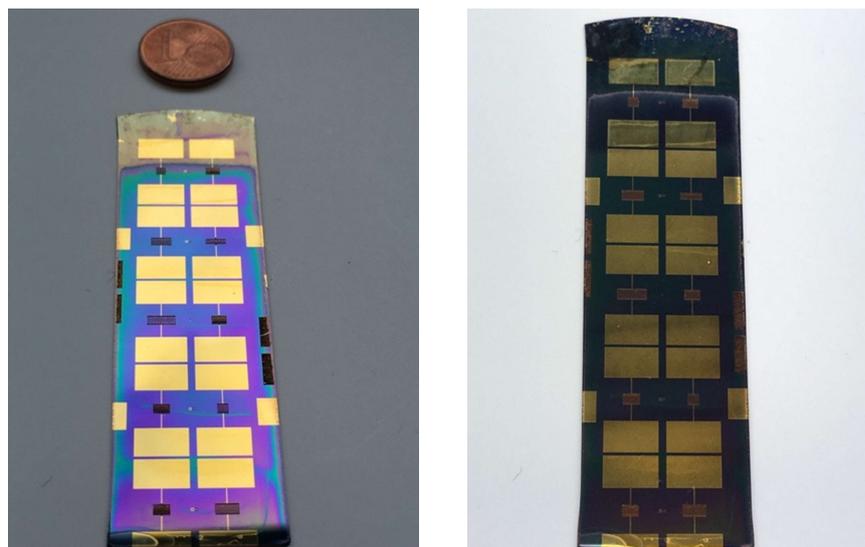
**Figure II.7:** Images MEB (vue de dessus) de micro-électrodes présentant une croissance métallique au sein de fissures présentes dans l'inter-distance entre les électrodes

La résolution maximale du dépôt des micro-électrodes – *i.e.* la plus courte distance entre les deux électrodes – obtenue par notre procédé d'élaboration du film d'or nanoporeux couplé au procédé de photolithographie est de 5  $\mu\text{m}$ . Parmi la gamme de résolutions de motifs rapportées dans la littérature sur les micro-supercondensateurs, cette résolution de 5  $\mu\text{m}$  fait partie des meilleures (Fig. II.8).



**Figure II.8:** Représentation de résolutions de motifs de micro-supercondensateurs à configuration planaire interdigitée présents dans la littérature [94]

Le procédé que nous avons élaboré permet de réaliser des électrodes en configuration interdigitée pour micro-supercondensateurs. Il permet de déposer simultanément dix motifs sur le même substrat comme illustré figure II.9. Nous avons obtenu des motifs dont nous avons fait varier les dimensions caractéristiques, avec une résolution de 5  $\mu\text{m}$  et exemptes de filaments d'or entre les électrodes pouvant provoquer un court-circuit du dispositif.



**Figure II.9:** Photographies de dix motifs interdigités et leurs contacts ohmiques déposés sur un même substrat de silicium, vues de dessus sous différents éclairages

## II.2. Intégration de l'électrolyte polymère gélifié

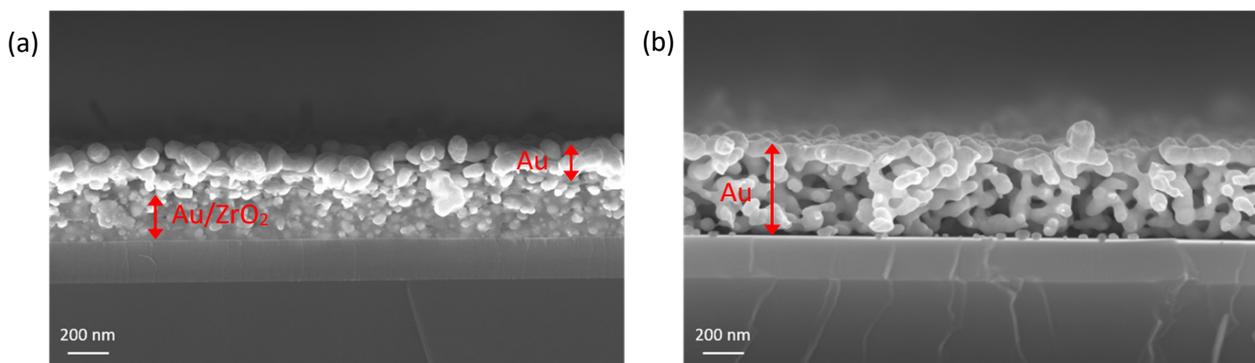
La dernière étape du procédé de conception de nos micro-supercondensateurs est l'intégration de l'électrolyte polymère gélifié. Ce type d'électrolyte, qualifié de « quasi-solide » est le plus couramment employé [95]. Il permet de s'affranchir d'une étape d'encapsulation du micro-dispositif ainsi que d'éviter l'utilisation d'un séparateur (cf. Chap.1, parties II.2.2.4 et III.3).

### II.2.1 Choix du polymère et du dopant

Parmi les électrolytes polymères gélifiés existants, nous avons opté pour un hydrogel, autrement dit un polymère incorporant un électrolyte aqueux. En dépit de sa fenêtre de potentiel électrochimique relativement étroite (1,23 V), il présente une grande conductivité ionique et est respectueux de l'environnement [95, 96]. Parmi les polymères habituellement employés dans les hydrogels, l'alcool polyvinylique (PVA) est le plus étudié [95]. Ceci tient au fait que ce polymère est peu onéreux, non-toxique, chimiquement stable [97, 98] et qu'il présente une grande conductivité ionique une fois dopé avec l'électrolyte aqueux (de l'ordre de  $0,02 \text{ S.cm}^{-1}$  [99–103]).

En ce qui concerne les électrolytes incorporés dans la matrice polymérique PVA, l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) et l'hydroxyde de potassium (KOH) sont les dopants les plus représentés dans la littérature sur les micro-supercondensateurs. Nous avons privilégié l'utilisation d'un acide fort ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou d'une base forte (KOH) car ils ont la faculté d'être totalement dissociés en solution aqueuse.

Lors d'études préliminaires sur la stabilité chimique du matériau d'électrode, nous avons constaté une délamination du film d'or après immersion pendant 10h dans les solutions d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1M). Des images MEB d'un film de  $\text{Au/ZrO}_2$  revêtu d'un dépôt d'or par réduction chimique auto-catalytique avant et après immersion dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M) sont présentées figure II.10. Avant immersion, la couche déposée sur le substrat de silicium oxydé mesure environ 500 nm. Elle se compose d'une couche de zircone dopée par des nanoparticules d'or ( $\text{Au/ZrO}_2$ ) d'environ 300 nm recouverte d'une couche d'or d'environ 200 nm. Après immersion, la couche présente sur le substrat mesure toujours environ 500 nm d'épaisseur. Cependant sa morphologie a été altérée. Cette couche semble être uniquement constituée d'un réseau tridimensionnel de ligaments d'or entremêlés.



**Figure II.10:** Images MEB vue en coupe d'un film de  $\text{Au/ZrO}_2$  revêtu d'un dépôt d'or par réduction chimique (a) avant et (b) après immersion dans une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M)

Selon toute vraisemblance, l'immersion dans une solution acide conduit à la gravure de la couche de zircon. De ce fait l'adhésion du film d'or sur le substrat de silicium oxydé n'est plus assurée, provoquant ainsi sa délamination. Ce phénomène de délamination du film n'a pas été observé dans le cas de l'utilisation de solutions alcalines telles que la solution aqueuse de KOH (1M).

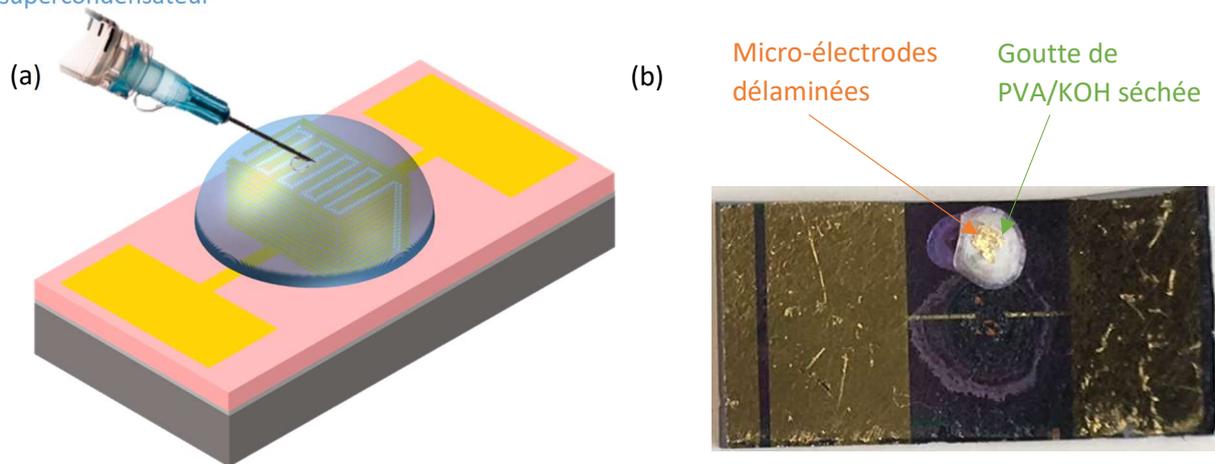
Nous avons donc choisi d'utiliser un électrolyte aqueux à base d'hydroxyde de potassium (KOH, 1M) pour les caractérisations électrochimiques de nos matériaux d'électrodes, ainsi qu'un électrolyte polymère gélifié dopé avec de l'hydroxyde de potassium (KOH, 1M) pour les caractérisations électrochimiques de nos micro-supercondensateurs. Ce dernier sera mentionné par l'abréviation PVA/KOH dans la suite du manuscrit. Les résultats des caractérisations électrochimiques de nos matériaux d'électrodes pourront être comparés à ceux obtenus par X.Y. Lang *et al.* qui emploie une solution aqueuse de KOH (2M) pour caractériser son matériau d'électrode à base d'or nanoporeux élaboré par *dealloying* [11].

## II.2.2 Élaboration et dépôt de l'électrolyte polymère gélifié alcalin

La matrice polymère est élaborée selon les conditions suivantes : 4 g d'alcool polyvinylique (PVA) sont dissous dans 30 mL d'eau milliQ®. La solution est portée à 85°C, agitée pendant 2h à 1200 tr/min avant d'être refroidie jusqu'à température ambiante puis agitée pendant 1h. 2,24 g d'hydroxyde de potassium (KOH) sont ensuite dissous dans 10 mL d'eau milliQ®, puis cette solution de KOH (1M) est ajoutée à la solution aqueuse de PVA. La solution de PVA/KOH est conservée dans un ballon monocol fermé hermétiquement par un bouchon de verre, jusqu'à l'étape de dépôt de l'électrolyte polymère. Cette solution ne peut être conservée dans ces conditions que quelques jours. La solution de PVA/KOH est donc systématiquement préparée fraîchement avant chaque dépôt, de manière à éviter tout vieillissement de la solution de polymère.

Le dépôt de l'électrolyte polymère est effectué uniquement sur les micro-électrodes interdigitées. Les contacts ohmiques ne sont pas revêtus d'électrolyte afin de s'affranchir de leur contribution lors de la caractérisation électrochimique des micro-dispositifs.

Le dépôt de l'électrolyte polymère a dans un premier temps été effectué par dépôt d'une goutte de solution à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille (Fig. II.11(a)). Ce dépôt a ensuite été séché sous vide primaire pendant 24h selon le procédé de Z. Zeng *et al.*, afin d'assurer l'évaporation de l'eau contenue dans le film de PVA/KOH [10]. Pour ce faire, l'échantillon a été introduit dans un ballon monocol surmonté d'un raccord muni d'un robinet d'arrêt, raccordé à une rampe vide/argon. Ces conditions de séchage ont induit des contraintes mécaniques au sein du film polymère provoquant le décollement du pourtour de la goutte de polymère séchée. S'ensuit la délamination complète du film de PVA/KOH ainsi que des micro-électrodes d'or nanoporeux (Fig. II.11(b)).



**Figure II.11:** (a) Représentation schématique de l'étape de dépôt d'une goutte d'électrolyte. (b) Photographie du micro-dispositif après séchage de l'électrolyte polymère, vue de dessus

Dans le but de limiter ce phénomène de délamination nous avons diminué la quantité de PVA introduite (3 g dans 30 mL d'eau milliQ®) en conservant la concentration en dopant fixe (KOH, 1M). Une goutte est déposée sur des électrodes interdigitées, puis séchée dans les mêmes conditions que précédemment. Dans ce cas également, les conditions de séchage provoquent le décollerment du film d'électrolyte polymère (Fig. II.12).



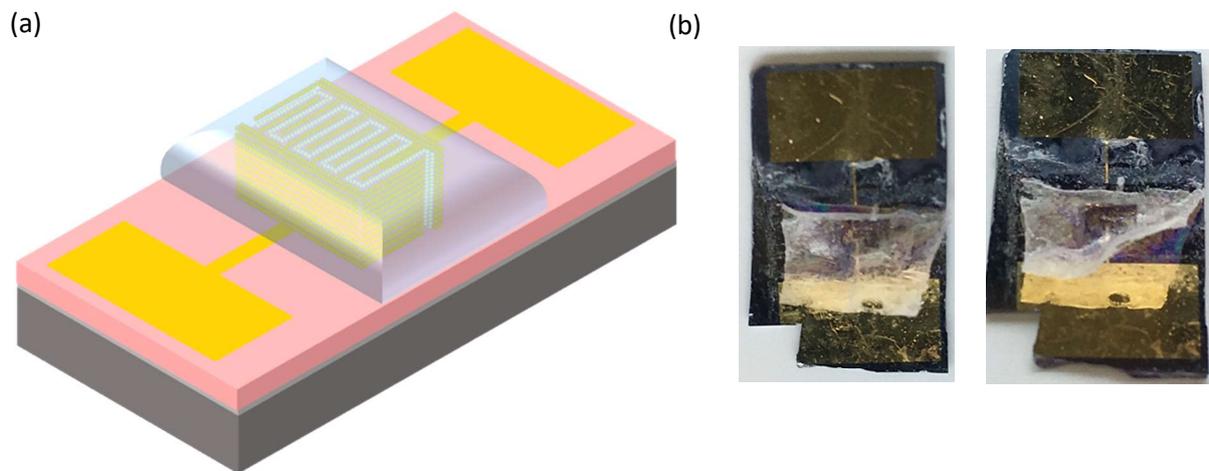
**Figure II.12:** Photographies du micro-dispositif après séchage de l'électrolyte polymère, vue de dessus sous différents angles de vue

Dans un deuxième temps nous avons expérimenté le dépôt de l'électrolyte polymère par *dip-coating*. Ce procédé de dépôt permet le revêtement d'une couche uniforme en épaisseur sur une surface du substrat plus importante (Fig. II.13(a)). Ainsi, les contraintes mécaniques sont mieux réparties au cours du séchage de la couche de PVA/KOH sous vide.

Le protocole de dépôt est le suivant : la solution de PVA/KOH est introduite dans le récipient de téflon usiné spécifiquement pour les dépôts par *dip-coating* de nos substrats de silicium (cf. Chap.2, partie II.3). L'échantillon est immergé dans la solution de PVA/KOH, puis le système est placé dans un dessiccateur dans lequel on applique un vide primaire pendant 2h. Cette étape permet de favoriser la pénétration de l'électrolyte polymère dans le volume poreux des micro-électrodes.

Ainsi, l'intégralité de la surface active de l'électrode est en contact avec l'électrolyte. L'échantillon est ensuite retiré de la solution à une vitesse constante de 50 mm/min. Les contacts ohmiques sont nettoyés à l'aide d'un papier absorbant non pelucheux imbibé d'eau. Enfin un vide primaire est appliqué à l'échantillon pendant 12h dans le but d'extraire l'eau résiduelle. Le procédé de dépôt de l'électrolyte que nous avons développé présente l'avantage de pouvoir revêtir les 10 motifs déposés sur le même substrat simultanément.

Dans le cas de la solution contenant 4 g de PVA, l'étape de séchage du film d'électrolyte polymère a provoqué son décollement, entraînant la délamination des micro-électrodes d'or nanoporeux. Les photographies présentées sur la figure II.13(b) montrent l'état de l'échantillon après séchage.

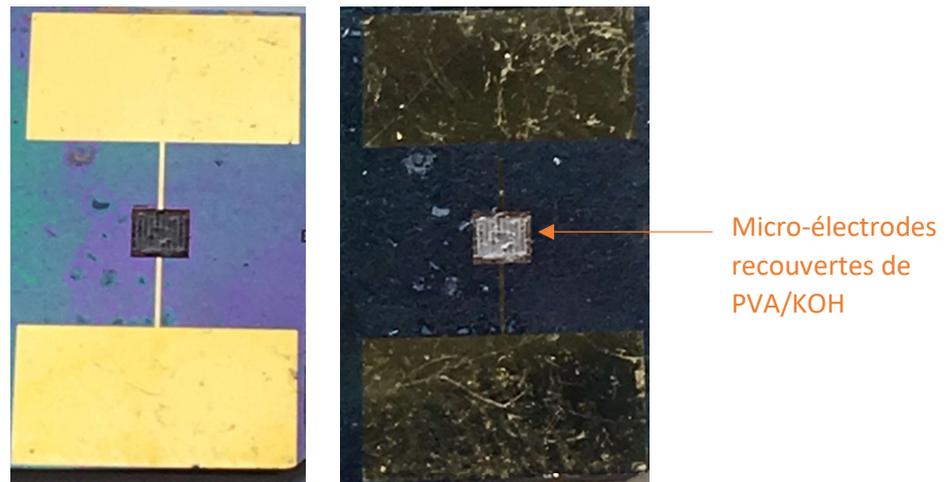


**Figure II.13:** (a) Représentation schématique du dépôt de l'électrolyte par *dip-coating*.  
(b) Photographie du micro-dispositif après séchage de l'électrolyte polymère, vue de dessus sous différents angles de vue

En ce qui concerne le dépôt par *dip-coating* de la solution d'électrolyte contenant 3 g de PVA, le film d'électrolyte polymère après séchage semble avoir été uniformément déposé sur la surface des micro-électrodes et ne présente aucun décollement. Une photographie du dispositif après séchage de l'électrolyte est présentée figure II.14. De plus cette méthode de dépôt présente l'avantage de pouvoir revêtir simultanément les dix motifs intégrés sur un même substrat, comme illustré figure II.15.

Des vues en coupe du dispositif final ont été effectuées par Microscopie Électronique à Balayage (Fig. II.16). La figure II.16(a) montre que le film d'électrolyte polymère a été revêtu uniformément sur la surface de la couche d'or nanoporeux. Le film de PVA/KOH présente une épaisseur moyenne de 3  $\mu\text{m}$ .

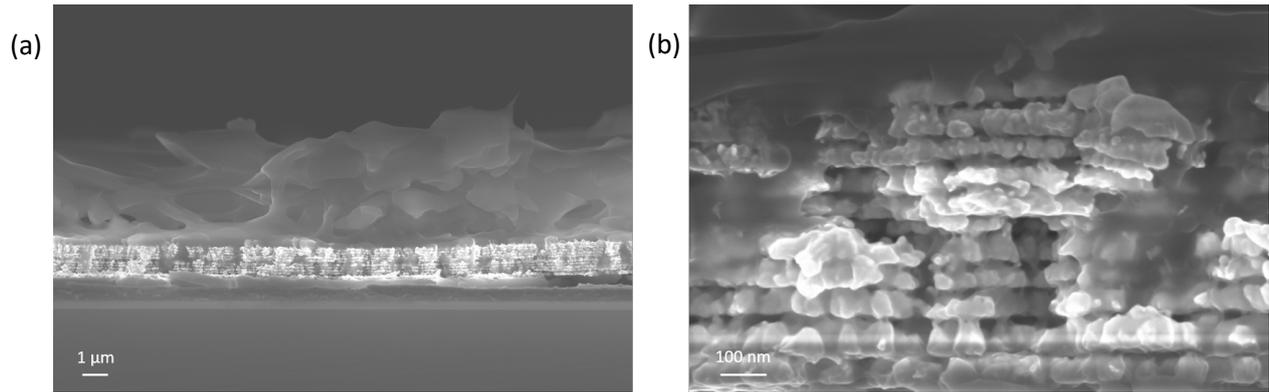
Un zoom a été effectué sur une partie du film d'or nanoporeux après imprégnation et séchage de l'électrolyte polymère (Fig. II.16(b)). Cette image MEB montre clairement la présence du PVA/KOH dans l'épaisseur de la couche d'or nanoporeux. Ceci confirme l'imprégnation de l'électrolyte dans l'intégralité du volume poreux du matériau d'électrode.



**Figure II.14:** Photographie du micro-dispositif tout-solide élaboré dans les conditions optimisées, vues de dessus sous différents éclairages



**Figure II.15:** Photographie des 10 micro-dispositifs élaborés sur le même substrat, vue de dessus



**Figure II.16:** Images MEB d'un film d'or nanoporeux après imprégnation et séchage du PVA/KOH, vue en coupe. (a) image prise avec un grossissement x20 000. (b) zoom sur la figure II.16(a)

Nous pouvons déduire de cette étude que la diminution de la quantité de PVA introduite, suivi du dépôt de cette solution par *dip-coating* sur le matériau d'électrode ont permis d'obtenir des films d'électrolyte polymère gélifié (PVA/KOH, 1M) d'une épaisseur moyenne de 3 μm avec une bonne uniformité. De plus il a été démontré que les conditions d'élaboration et de dépôt que nous avons développées permettent la pénétration de l'électrolyte polymère dans le volume poreux du matériau d'électrode. Ces conditions de dépôt correspondent par conséquent aux conditions de dépôt de l'électrolyte polymère optimisées.



**A**u cours de ce chapitre, nous avons présenté successivement le procédé d'élaboration d'un matériau d'électrode à base d'or de porosité contrôlée ainsi que le procédé d'intégration d'un micro-supercondensateur composé du matériau d'électrode et d'un électrolyte polymère gélifié.

*Le film d'or nanoporeux constituant le matériau d'électrode a été élaboré par un procédé bottom-up original combinant un procédé de templating et de dépôt par réduction chimique auto-catalytique. Le procédé de templating permet de contrôler la porosité (taille calibrée et interconnexion des pores) au sein de ce film à l'aide de l'insertion d'un template constitué de microsphères de polystyrène de taille bien définie. Le dépôt de l'or par réduction chimique auto-catalytique permet de contrôler précisément l'épaisseur des films déposés. La totalité du procédé d'élaboration du film d'or nanoporeux est réalisée en voie liquide. Le film présente une surface spécifique d'environ  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ , une conductivité électrique de  $2 \pm 0,2 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  ainsi qu'une épaisseur totale pouvant atteindre  $1,2 \mu\text{m}$  sans délamination. Ce film est constitué de réseaux poreux bidimensionnels séparés de films minces d'or d'une épaisseur de l'ordre de 20 à 50 nm. La porosité est totalement interconnectée dans toute l'épaisseur du film. La taille de pore (environ 20 nm) a été optimisée afin de correspondre à l'utilisation d'un électrolyte polymère gélifié en vue de l'intégration du dispositif de stockage d'énergie final.*

*Dans la seconde partie du chapitre, nous avons parachevé la conception d'un premier exemple de micro-supercondensateur tout-solide à base d'or nanoporeux. Pour ce faire, le matériau d'électrode a été intégré sur substrat de silicium par le biais du procédé de photolithographie. Ce procédé a permis i) la structuration des électrodes sous la forme de peignes interdigités de dimensions bien définies avec une résolution de  $5 \mu\text{m}$  ainsi que ii) la miniaturisation du dispositif complet de stockage d'énergie, de dimensions comprises entre 1 et  $4,5 \text{ mm}^2$ . Les méthodes de dépôt ainsi que les matériaux utilisés dans le procédé de fabrication du film d'or nanoporeux sont totalement compatibles avec les étapes de photolithographie. Ainsi, la morphologie du matériau d'électrode est restée inchangée lors du passage à l'échelle micrométrique. Le dépôt d'un électrolyte polymère gélifié à base de PVA/KOH, imprégné sous vide au sein de la porosité du matériau d'électrode a permis l'élaboration d'un micro-dispositif tout-solide.*



---

## Références Bibliographiques

---

- 1 Fujita, T., Qian, L.-H., Inoke, K., Erlebacher, J., Chen, M.-W., **2008**. Three-dimensional morphology of nanoporous gold. *Applied Physics Letters* **92**, 251902
- 2 Xia, Y., Huang, W., Zheng, J., Niu, Z., Li, Z., **2011**. Nonenzymatic amperometric response of glucose on a nanoporous gold film electrode fabricated by a rapid and simple electrochemical method. *Biosensors and Bioelectronics* **26**, 3555–3561
- 3 Nyce, G.W., Hayes, J.R., Hamza, A.V., Satcher, J.H., **2007**. Synthesis and Characterization of Hierarchical Porous Gold Materials. *Chemistry of Materials* **19**, 344–346
- 4 Deng, Y., Huang, W., Chen, X., Li, Z., **2008**. Facile fabrication of nanoporous gold film electrodes. *Electrochemistry Communications* **10**, 810–813
- 5 Wittstock, A., Zielasek, V., Biener, J., Friend, C. M., Bäumer, M., **2010**. Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature. *Science* **327**(5963), 319–322
- 6 Kucheyev, S.O., Hayes, J.R., Biener, J., Huser, T., Talley, C.E., Hamza, A.V., **2006**. Surface-enhanced Raman scattering on nanoporous Au. *Applied Physics Letters* **89**, 053102
- 7 Lee, H.-O., Kim, E. M., Yu, H., Jung, J.-S., Chae, W.-S., **2009**. Advanced porous gold nanofibers for highly efficient and stable molecular sensing platforms. *Nanotechnology* **20**(32), 325604
- 8 Gao, S. Y., Zhang, H. J., Wang, X. M., **2005**. Unique gold sponges: biopolymer-assisted hydrothermal synthesis and potential application as surface-enhanced Raman scattering substrates, *Nanotechnology* **16**(11), 2530–2535
- 9 Mele, C., Catalano, M., Taurino, A., Bozzini, B., **2013**. Electrochemical fabrication of nanoporous gold-supported manganese oxide nanowires based on electrodeposition from eutectic urea/choline chloride ionic liquid. *Electrochimica Acta* **87**, 918–924
- 10 Zeng, Z., Long, X., Zhou, H., Guo, E., Wang, X., Hu, Z., **2015**. On-chip interdigitated supercapacitor based on nano-porous gold/manganese oxide nanowires hybrid electrode. *Electrochimica Acta* **163**, 107–115
- 11 Lang, X.Y., Yuan, H.T., Iwasa, Y., Chen, M.W., **2011**. Three-dimensional nanoporous gold for electrochemical supercapacitors. *Scripta Materialia* **64**, 923–926
- 12 Fujita, T., Okada, H., Koyama, K., Watanabe, K., Maekawa, S., Chen, M. W., **2008**. Unusually small electrical resistance of three-dimensional nanoporous gold in external magnetic fields. *Physical Review Letters* **101**(16), 166601

- 13 Nagle, L.C. & Rohan, J.F., **2011**. Nanoporous gold anode catalyst for direct borohydride fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 10319–10326
- 14 Ge, X.B., Wang, R.Y., Liu, P.P., Ding, Y., **2007**. Platinum-decorated nanoporous gold leaf for methanol electro-oxidation. *Chemistry of Materials* vol. 19, no. 24, 5827–5829
- 15 Yu, Y., Gu, L., Lang, X., **2011**. Li storage in 3D nanoporous Au-supported nanocrystalline tin. *Advanced Materials* vol. 23, no. 21, 2443–2447
- 16 Nakanishi, H. & Grzybowski, B.A., **2010**. Supercapacitors Based on Metal Electrodes Prepared from Nanoparticle Mixtures at Room Temperature. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 1428–1431
- 17 Liu, P. S. & Chen, G. F., **2014**. Porous Materials—Processing and Applications. *Elsevier*
- 18 Qin, G.W., Liu, J., Balaji, T., Xu, X., Matsunaga, H., Hakuta, Y., Zuo, L., Raveendran, P., **2008**. A Facile and Template-Free Method to Prepare Mesoporous Gold Sponge and Its Pore Size Control. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 10352–10358
- 19 Fang, Y., Luo, X., Zhang, Q., Ren, H., Wang, Y., **2012**. Preparation and characterization of ultra-low density porous gold foams. *Materials Letters* 67, 46–48
- 20 Kim, H., Kim, Y., Joo, J.B., Ko, J.W., Yi, J., **2009**. Preparation of coral-like porous gold for metal ion detection. *Microporous and Mesoporous Materials* 122, 283–287
- 21 Maarroof, A.I., Cortie, M.B., Gentle, A., Smith, G.B., **2007**. Mesoporous gold sponge as a prototype “metamaterial.” *Physica B: Condensed Matter* 394, 167–170
- 22 Wagner, K., Brankovic, S. R., Dimitrov, N., Sieradzki, K. J., **1997**. Dealloying below the critical potential. *Journal of the Electrochemical Society* vol. 144, no. 10, 3545–3555
- 23 Sun, Y., Kucera, K.P., Burger, S.A., John Balk, T., **2008**. Microstructure, stability and thermomechanical behavior of crack-free thin films of nanoporous gold. *Scripta Materialia* 58, 1018–1021
- 24 Forty, A.J. & Durkin, P., **1980**. A micromorphological study of the dissolution of silver-gold alloys in nitric acid. *Philosophical Magazine A* 42, 295–318
- 25 Oppenheim, I. C., Trevor, D. J., Chidsey, C. E. D., Trevor, P. L., Sieradzki, K., **1991**. In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Corrosion of Silver-Gold Alloys. *Science* 254, 687–689
- 26 Forty, A. J., **1979**. Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding. *Nature* vol. 282, no. 5739, 597–598
- 27 Tappan, B. C., Steiner, S. A., Luther, E.P., **2010**. Nanoporous metal foams. *Angewandte Chemie International Edition* vol. 49, no. 27, 4544–4565

- 28 Ke, X., Xu, Y., Yu, C., Zhao, J., Cui, G., Higgins, D., Li, Q., Wu, G., **2014**. Nanoporous gold on three-dimensional nickel foam: An efficient hybrid electrode for hydrogen peroxide electro-reduction in acid media. *Journal of Power Sources* 269, 461–465
- 29 Okman, O. & Kysar, J.W., **2012**. Microfabrication of Nanoporous Gold. *RSC Nanoscience & Nanotechnology. Royal Society of Chemistry, Cambridge*, 69–96
- 30 Wittstock, A., Biener, J., Bäumer, M., **2012**. Introduction to Nanoporous Gold. *RSC Nanoscience & Nanotechnology. Royal Society of Chemistry, Cambridge*, 1–10
- 31 Dixon, M.C., Daniel, T.A., Hieda, M., Smilgies, D.M., Chan, M.H.W., Allara, D.L., **2007**. Preparation, Structure, and Optical Properties of Nanoporous Gold Thin Films. *Langmuir* 23, 2414–2422
- 32 Quan, X., Fischer, L.M., Boisen, A., Tenje, M., **2011**. Development of nanoporous gold electrodes for electrochemical applications. *Microelectronic Engineering* 88, 2379–2382
- 33 Ding, Y. & Erlebacher, J., **2003**. Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution. *Journal of the American Chemical Society* vol. 125, no. 26, 7772–7773
- 34 Detsi, E., De Jong, E., Zinchenko, A., Vuković, Z., Vuković, I., Punzhin, S., Loos, K., ten Brinke, G., De Raedt, H.A., Onck, P.R., De Hosson, J.T.M., **2011**. On the specific surface area of nanoporous materials. *Acta Materialia* 59, 7488–7497
- 35 Sun, W., Fu, G., Cai, W., **2007**. Ambient effect on optical absorption of Au nanoparticles dispersed within pores of mesoporous SiO<sub>2</sub>. *Philosophical Magazine* 87, 337–353
- 36 Velev, O.D. & Lenhoff, A.M., **2000**. Colloidal crystals as templates for porous materials. *Current opinion in colloid & interface science* 5, 56–63
- 37 Kim, H. & Kim, Y., **2009**. Preparation of nanoporous gold using PS bead, Ludox and nanoporous alumina as physical templates. *Current Applied Physics* 9, S88–S90
- 38 Wijnhoven, J., Zevenhuizen, S.J., Hendriks, M.A., Vanmaekelbergh, D., Kelly, J.J., Vos, W.L., **2000**. Electrochemical assembly of ordered macropores in gold. *Advanced Materials* 12, 888–890
- 39 Jiang, P., Cizeron, J., Bertone, J.F., Colvin, V.L., **1999**. Preparation of Macroporous Metal Films from Colloidal Crystals. *Journal of the American Chemical Society* 121, 7957–7958
- 40 Velev, O. D., **1999**. A class of metallic porous structure. *Nature* 47, 548
- 41 Baia, M., Baia, L., Astilean, S., **2005**. Gold nanostructured films deposited on polystyrene colloidal crystal templates for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 404, 3–8
- 42 Lenz, J., Hempelmann, R., Ravaine, S., Kuhn, A., **2010**. Renewable gold nanopores as support for (bio) functionalized electrodes. *Meeting Abstracts. The Electrochemical Society*, 2117

- 43 Jiao, J., Wei, Y., Zhao, Z., Zhong, W., Liu, J., Li, J., Duan, A., Jiang, G., **2015**. Synthesis of 3D ordered macroporous TiO<sub>2</sub>-supported Au nanoparticle photocatalysts and their photocatalytic performances for the reduction of CO<sub>2</sub> to methane. *Catalysis Today* 258, 319–326
- 44 Jin, B., Wei, Y., Zhao, Z., Liu, J., Yu, X., Li, Y., Li, J., **2015**. Synthesis of three-dimensionally ordered macroporous Al–Ce mixed oxide catalysts with high catalytic activity and stability for diesel soot combustion. *Catalysis Today* 258, 487–497
- 45 Wei, Y., Zhao, Z., Jiao, J., Liu, J., Duan, A., Jiang, G., **2015**. Facile synthesis of three-dimensionally ordered macroporous LaFeO<sub>3</sub>-supported gold nanoparticle catalysts with high catalytic activity and stability for soot combustion. *Catalysis Today* 245, 37–45
- 46 Bu, X., Yuan, J., Song, J., Han, D., Niu, L., **2009**. Controlled synthesis of nanoporous Au microsheet via surfactant emulsion template. *Materials Chemistry and Physics* 116, 153–157
- 47 Zhang, H., Hussain, I., Brust, M., Cooper, A.I., **2004**. Emulsion-Templated Gold Beads Using Gold Nanoparticles as Building Blocks. *Advanced Materials* 16, 27–30
- 48 Li, Y., Song, Y.-Y., Yang, C., Xia, X.-H., **2007**. Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose. *Electrochemistry Communications* 9, 981–988
- 49 Du Toit, H. & Di Lorenzo, M., **2014**. Electrodeposited highly porous gold microelectrodes for the direct electrocatalytic oxidation of aqueous glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical* 192, 725–729
- 50 Cherevko, S. & Chung, C.-H., **2011**. Direct electrodeposition of nanoporous gold with controlled multimodal pore size distribution. *Electrochemistry Communications* 13, 16–19
- 51 Seshadri, R. & Meldrum, F., **2000**. Bioskeletons as template for ordered macroporous structures. *Adv. mater.* 12 (5), 1549–1551
- 52 Meldrum, F. & Seshadri, R., **2000**. Porous gold structures through templating by echinoid skeletal plates. *Chem. Comm.*, 29–30
- 53 Bai, Y., Yang, W., Sun, Y., Sun, C., **2008**. Enzyme-free glucose sensor based on a three-dimensional gold film electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* 134, 471–476
- 54 Szamocki, R., Reculosa, S., Ravaine, S., Bartlett, P.N., Kuhn, A., Hempelmann, R., **2006**. Tailored Mesostructuring and Biofunctionalization of Gold for Increased Electroactivity. *Angewandte Chemie International Edition* 45, 1317–1321
- 55 Lu, Z., Liu, C., Han, H., **2015**. Two-dimensional colloidal crystal assisted formation of conductive porous gold films with flexible structural controllability. *Journal of Colloid and Interface Science* 437, 291–296
- 56 Kim, C., Jang, A.R., Cho, K.Y., **2012**. Optimization of pore structures and supercapacitor properties of carbon aerogel electrodes. *Asian Journal of Chemistry* 24, 4205

- 57 Kang, Y.J., Yoo, Y., Kim, W., **2016**. 3-V Solid-State Flexible Supercapacitors with Ionic-Liquid-Based Polymer Gel Electrolyte for AC Line Filtering. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 13909–13917
- 58 Sato, T., Marukane, S., Morinaga, T., Kamijo, T., Arafune, H., Tsujii, Y., **2015**. High voltage electric double layer capacitor using a novel solid-state polymer electrolyte. *Journal of Power Sources* **295**, 108–116
- 59 Yang, I., Kim, S.-G., Kwon, S.H., Kim, M.-S., Jung, J.C., **2017**. Relationships between pore size and charge transfer resistance of carbon aerogels for organic electric double-layer capacitor electrodes. *Electrochimica Acta* **223**, 21–30
- 60 Ferris, A., Garbarino, S., Guay, D., Pech, D., **2015**. 3D RuO<sub>2</sub> Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy. *Advanced Materials* **27**, 6625–6629
- 61 Zeng, Z., Zhou, H., Long, X., Guo, E., Wang, X., **2015**. Electrodeposition of hierarchical manganese oxide on metal nanoparticles decorated nanoporous gold with enhanced supercapacitor performance. *Journal of Alloys and Compounds* **632**, 376–385
- 62 Ming, W., Jones, F. N., Fu, S., **1998**. High solid-content nanosize polymer latexes made by microemulsion polymerization. *Macromol. chem.* **199**, 1075–1079
- 63 Liu, K. & Wang, Z., **2007**. A novel method for preparing monodispersed polystyrene nanoparticles. *Frontiers of Chemistry in China* **2**, 17–20
- 64 Gan, L. M., Chow, C. H., Lye, I., Imae, T., **1991**. Microemulsion polymerization of styrene. *Polymer bull.* **25**, 193–198
- 65 Rao, J.P. & Geckeler, K.E., **2011**. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science* **36**, 887–913
- 66 Guo, J.S., El-Aasser, M.S., Vanderhoff, J.W., **1989**. Microemulsion polymerization of styrene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **27**, 691–710
- 67 Koide, Y., Fujisawa, K., Nakane, M., **2008**. Preparation of non-contact ordered array of polystyrene colloidal particles by using a metallic thin film of fused hemispheres. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **330**, 108–111
- 68 Visschers, M., Laven, J., Van der Linde, R., **1997**. Forces operative during film formation from latex dispersions. *Progress in organic coatings* **31**, 311–323
- 69 Liu, Z., Jin, Z., Li, W., Liu, X., **2006**. Ordered porous ZnO thin films formed by dip-coating method using PS templates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **40**, 25–30
- 70 Fu, Y., Jin, Z., Liu, Z., Li, W., **2007**. Preparation of ordered porous SnO<sub>2</sub> films by dip-drawing method with PS colloid crystal templates. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 2223–2228

- 71 Elias, J., Utke, I., Yoon, S., Bechelany, M., Weidenkaff, A., Michler, J., Philippe, L., **2013**. Electrochemical growth of ZnO nanowires on atomic layer deposition coated polystyrene sphere templates. *Electrochimica Acta* *110*, 387–392
- 72 Krzyczmonik, P., Socha, E., Skrzypek, S., Soliwoda, K., Celichowski, G., Grobelny, J., **2014**. Honeycomb-structured porous poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite layers on a gold electrode. *Thin Solid Films* *565*, 54–61
- 73 Ding, L., Yinmin, Z., Yuren, W., **2008**. From hexagonally arrayed nanorods to ordered porous film through controlling the morphology of ZnO crystals. *Applied surface science* *254*, 5849–5883
- 74 Chen, J., Dong, P., Di, D., Wang, C., Wang, H., Wang, J., Wu, X., **2013**. Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating. *Applied Surface Science* *270*, 6–15
- 75 Nagao, D., Kameyama, R., Kobayashi, Y., Konno, M., **2007**. Multiformality of particle arrays assembled with a simple dip-coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* *311*, 26–31
- 76 Sun, A., Huang, L., Li, Y., **2009**. Study on humidity sensing property based on TiO<sub>2</sub> porous film and polystyrene sulfonic sodium. *Sensors and Actuators B: Chemical* *139*, 543–547
- 77 Zhang, Y., Wang, X., Wang, Y., Liu, H., Yang, J., **2008**. Ordered nanostructures array fabricated by nanosphere lithography. *Journal of Alloys and Compounds* *452*, 473–477
- 78 Yu, J., Yan, Q., Shen, D., **2010**. Co-Self-Assembly of Binary Colloidal Crystals at the Air–Water Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces* *2*, 1922–1926
- 79 Geng, C., Zheng, L., Yu, J., Yan, Q., Wang, X., Shen, G., Shen, D., **2013**. Monolayer colloidal mask with tunable interstice size for nanosphere lithography. *Thin Solid Films* *544*, 83–87
- 80 Reculosa, S. & Ravaine, S., **2003**. Synthesis of Colloidal Crystals of Controllable Thickness through the Langmuir–Blodgett Technique. *Chemistry of Materials* *15*, 598–605
- 81 Lü, Z.-C., Ruan, W.-D., Ji, N., Ren, L.-Q., Cong, Q., Zhao, B., **2006**. Fabrication of large scale nanostructure by Langmuir Blodgett technique. *Journal of bionic engineering* *3*, 59–62
- 82 Kallepalli, L.N.D., Constantinescu, C., Delaporte, P., Utéza, O., Grojo, D., **2015**. Ultra-high ordered, centimeter scale preparation of microsphere Langmuir films. *Journal of Colloid and Interface Science* *446*, 237–243
- 83 Rea, I., Giardina, P., Longobardi, S., Giocondo, M., De Stefano L., **2011**. Organic-inorganic Interfaces for a New Generation of Hybrid Biosensors. *Biosensors–Emerging Materials and Applications*, edited by Pier Andrea Serra
- 84 Tan, W., Radhi, M. M., Rahman, M. Z., Kassim, A. B., **2010**. Synthesis and characterization of grafted polystyrene with acrylonitrile using Gamma-irradiation. *Journal of applied science*

- 10(2), 139–144
- 85 González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., Mysyk, R., **2016**. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58, 1189–1206
- 86 Wu, Z.-S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., Tang, D., Yu, B., Jiang, C., Cheng, H.-M., **2009**. Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation. *ACS Nano* 3, 411–417
- 87 Lang, X., Zhang, L., Fujita, T., Ding, Y., Chen, M., **2012**. Three-dimensional bicontinuous nanoporous Au/polyaniline hybrid films for high-performance electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources* 197, 325–329
- 88 Gerber, R.W., Leonard, D.N., Franzen, S., **2009**. Conductive thin film multilayers of gold on glass formed by self-assembly of multiple size gold nanoparticles. *Thin Solid Films* 517, 6803–6808
- 89 Meng, F. & Ding, Y., **2011**. Sub-Micrometer-Thick All-Solid-State Supercapacitors with High Power and Energy Densities. *Advanced Materials* 23, 4098–4102
- 90 Lin, B.J., **2009**. Optical Lithography: Here Is Why. *Proceeding SPIE Press Monograph Vol. PM190*
- 91 [http://www.microchemicals.com/products/photoresists/az\\_nlof\\_2020.html](http://www.microchemicals.com/products/photoresists/az_nlof_2020.html)
- 92 <http://microchem.com/pdf/removerpg.pdf>
- 93 Pech, D., Brunet, M., Dinh, T.M., Armstrong, K., Gaudet, J., Guay, D., **2013**. Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors. *Journal of Power Sources* 230, 230–235
- 94 Dinh, T.M., Armstrong, K., Guay, D., Pech, D., **2014**. High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability. *Journal of Materials Chemistry A* 2, 7170
- 95 Choudhury, N.A., Sampath, S., Shukla, A.K., **2009**. Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview. *Energy Environ. Sci.* 2, 55–67
- 96 Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., Zhang, J., **2015**. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 44, 7484–7539
- 97 Kim, S. Y., Shin, H. S., Lee, Y. M., Jeong, C. N., **1999**. Properties of electroresponsive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) IPN hydrogels under an electric stimulus. *J. Appl. Polym. Sci.* 73(9), 1675
- 98 Fei, H., Yang, C., Bao, H., Wang, G., **2014**. Flexible all-solid-state supercapacitors based on graphene/carbon black nanoparticle film electrodes and cross-linked poly(vinyl alcohol)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> porous gel electrolytes. *Journal of Power Sources* 266, 488–495
- 99 Gao, H. & Lian, K., **2011**. High rate all-solid electrochemical capacitors using proton conducting polymer electrolytes. *Journal of Power Sources* 196, 8855–8857

- 100 Gao, H. & Lian, K., **2011**. Proton conducting heteropoly acid based electrolyte for high rate solid electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society* 158, A1371–A1378
- 101 Palacios, I., Castillo, R., Vargas, R.A., **2003**. Thermal and transport properties of the polymer electrolyte based on poly(vinyl alcohol)–KOH–H<sub>2</sub>O. *Electrochimica Acta* 48, 2195–2199
- 102 Yang, C.-C., Lin, S.-J., Wu, G.-M., **2005**. Study of ionic transport properties of alkaline poly(vinyl) alcohol-based polymer electrolytes. *Materials Chemistry and Physics* 92, 251–255
- 103 Kalpana, D., Renganathan, N.G., Pitchumani, S., **2006**. A new class of alkaline polymer gel electrolyte for carbon aerogel supercapacitors. *Journal of Power Sources* 157, 621–623

---

*CHAPITRE 4 :*

*Caractérisations électrochimiques des matériaux  
d'électrodes et des micro-supercondensateurs*

---



**A**u cours des chapitres précédents nous avons successivement élaboré des films d'or adhérents sur substrat de silicium (chapitre 2) et généré une porosité contrôlée au sein de ces films (chapitre 3). Nous avons intégré ce matériau d'électrode en configuration interdigitée sur substrat de silicium et l'avons imprégné d'un électrolyte polymère gélifié (chapitre 3). Nous sommes ainsi parvenus à concevoir un micro-supercondensateur tout-solide à base d'or nanoporeux intégré sur substrat de silicium.

*Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation électrochimique des matériaux d'électrodes élaborés et des micro-supercondensateurs conçus au cours de ce projet de thèse.*

*Dans une première partie, nous caractériserons les différentes couches d'or élaborées. Les caractérisations d'une électrode seule sont réalisées dans une solution aqueuse de KOH (1M). Ceci permettra de comparer les caractéristiques électrochimiques des films d'or selon leurs conditions de préparation et étudier ainsi l'influence des conditions d'élaboration du matériau, de la géométrie des couches ou des conditions d'imprégnation de l'électrolyte.*

*Dans un second temps, nous avons caractérisé le micro-supercondensateur complet, constitué de deux électrodes en or nanoporeux et d'un électrolyte polymère gélifié. Ces caractérisations démontrent que les films d'or peuvent être utilisés comme électrodes de micro-supercondensateur et qu'ils conservent leurs propriétés électrochimiques avec un électrolyte « quasi-solide ».*



## Table des matières

I.	Grandeurs caractéristiques des micro-supercondensateurs .....	175
II.	Techniques de caractérisation électrochimique utilisées .....	176
II.1.	La voltampérométrie cyclique.....	177
II.1.1	Principe de la technique .....	177
II.1.2	Le voltampérogramme .....	178
II.2.	Le cyclage galvanostatique.....	181
II.3.	La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	182
III.	Caractérisations électrochimiques des matériaux d'électrodes et des micro-supercondensateurs intégrés.....	182
III.1.	Caractérisations des matériaux d'électrodes seuls.....	183
III.1.1	Conditions d'élaboration des électrodes caractérisées .....	183
III.1.2	Banc de caractérisation électrochimique des matériaux d'électrodes seuls.....	185
III.1.3	Influence des conditions d'élaboration des matériaux d'électrodes.....	186
III.1.4	Influence de la géométrie de l'électrode .....	188
III.1.5	Influence de l'imprégnation de l'électrolyte sous vide .....	190
III.2.	Caractérisations des micro-supercondensateurs intégrés.....	192
III.2.1	Conditions d'élaboration des électrodes caractérisées .....	192
III.2.2	Banc de caractérisation électrochimique des micro-supercondensateurs intégrés...	192
III.2.3	Caractérisation par voltampérométrie cyclique .....	193
III.2.4	Caractérisation par cyclage galvanostatique.....	197
III.2.5	Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique .....	197
III.2.6	Mesures de cyclabilité .....	199
III.2.7	Comparaison des résultats.....	201



## I. Grandeurs caractéristiques des micro-supercondensateurs

Dans le cadre des objets connectés, les supercondensateurs ont pour vocation première de stocker de l'énergie puis de la délivrer quand le besoin s'en ressent. La première grandeur caractéristique d'importance est donc la **capacité du supercondensateur**, qui traduit sa capacité à stocker des charges électriques :

$$Q = CU \quad (1.1)$$

où  $Q$  est la charge exprimée en coulombs (C),  $C$  la capacité en farads (F) et  $U$  la tension en volts (V).

L'**énergie** stockée dans le supercondensateur est directement liée à cette capacité par l'intermédiaire de l'équation suivante (1.2) :

$$E = \frac{1}{2}CU^2 \quad (1.2)$$

où  $E$  est l'énergie exprimée en joules (J) (ou Wh, 1Wh = 3600 J).

Le deuxième paramètre impactant très fortement l'énergie est la **tension de fonctionnement** du supercondensateur. Cette tension maximale d'utilisation est très dépendante de l'électrolyte et de sa fenêtre électrochimique. La fenêtre électrochimique correspond à la tension maximale d'utilisation du dispositif de stockage d'énergie sans dégradation de l'électrolyte, en fonctionnement réversible.

Par ailleurs, le supercondensateur doit pouvoir répondre rapidement à une demande de courant, *i.e.* pouvoir se charger ou se décharger très rapidement. La grandeur associée est la **puissance**, définie par :

$$P = U(t)I(t) \quad (1.3)$$

où  $P$  est la puissance exprimée en watts (W) et  $I(t)$  l'intensité en ampères (A).

Les grandeurs précédentes peuvent être exprimées de façon spécifique, *i.e.* en normalisant par rapport à la surface, le volume ou la masse des électrodes. On obtient alors :

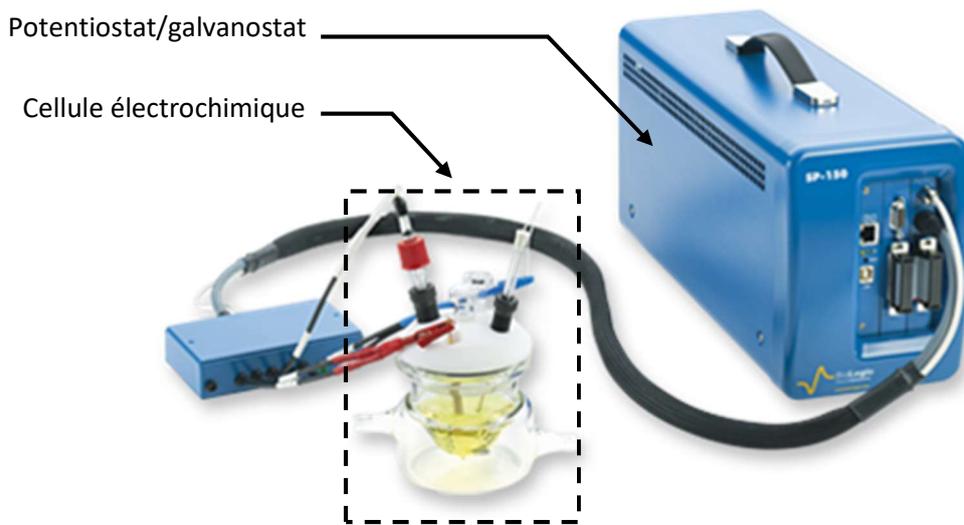
- Capacité spécifique : F/cm<sup>2</sup> ou F/cm<sup>3</sup> ou F/g ;
- Energie spécifique : J/cm<sup>2</sup> ou J/cm<sup>3</sup> ou J/g ;
- Puissance spécifique : W/cm<sup>2</sup> ou W/cm<sup>3</sup> ou W/g.

L'utilisation d'un supercondensateur implique de nombreux cycles de charge et de décharge. On évalue donc sa durée de vie par des tests de **cyclabilité**.

L'**autodécharge** d'un supercondensateur représente sa capacité à conserver la charge lorsqu'il est en circuit ouvert. Cette grandeur est rarement évaluée pour les micro-supercondensateurs car les valeurs de capacité sont faibles.

## II. Techniques de caractérisation électrochimique utilisées

Dans le but de déterminer expérimentalement les caractéristiques électrochimiques des micro-supercondensateurs que nous avons élaborés, nous allons employer différentes techniques de caractérisation électrochimique. Parmi les principales techniques utilisées, on retrouve la voltampérométrie cyclique, le cyclage galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces caractérisations sont effectuées au moyen d'un potentiostat/galvanostat SP-150 (BioLogic) connecté à une cellule électrochimique (Fig. II.1).



**Figure II.1:** Photographie du potentiostat/galvanostat connecté à une cellule électrochimique

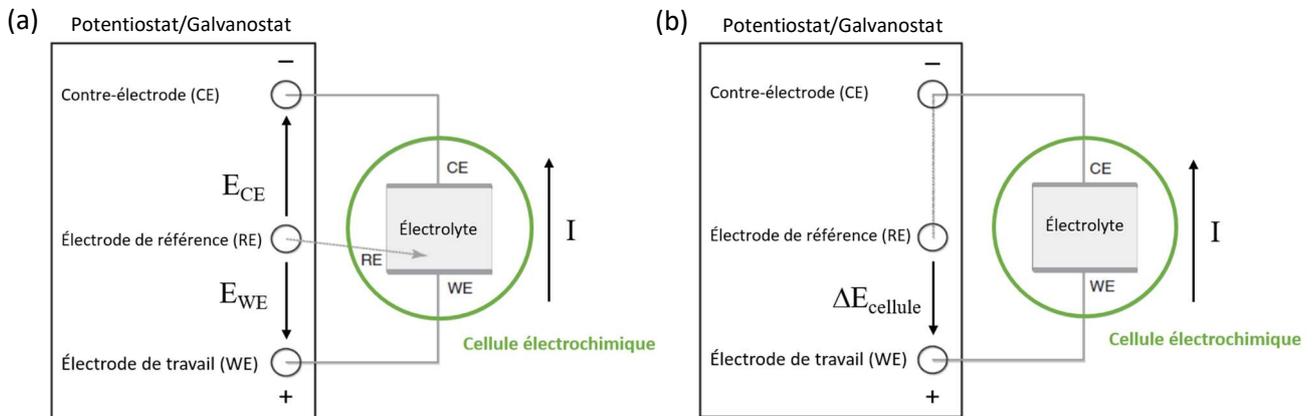
Une cellule électrochimique est composée de trois électrodes – une électrode de travail (*Working Electrode, WE*), une contre-électrode (*Counter Electrode, CE*) et une électrode de référence (*Reference Electrode, RE*) – immergées dans un électrolyte.

Le matériau à étudier correspond à l'électrode de travail. La contre-électrode permet une circulation efficace des électrons. Elle doit par conséquent présenter une excellente conductivité électrique. Enfin l'électrode de référence est utilisée comme un point de référence dans la cellule électrochimique pour le contrôle et la mesure du potentiel. Le potentiel de cette électrode doit être connu et rester stable tout au long de la mesure.

Une cellule électrochimique peut être caractérisée selon deux configurations distinctes : la configuration à 3 électrodes et la configuration à 2 électrodes. Une représentation schématique de ces deux types de configurations est présentée figure II.2. L'appareil de mesure peut fonctionner selon deux modes. En mode potentiostat, le potentiel entre les électrodes *WE* et *RE* est maintenu constant et le courant entre les électrodes *WE* et *CE* est mesuré. En mode galvanostat, le courant est imposé et la différence de potentiel est mesurée.

La configuration d'une cellule électrochimique à 3 électrodes (Fig. II.2(a)) est le cas le plus utilisé en électrochimie. Elle permet de déterminer les propriétés électrochimiques d'un matériau actif en

contact avec un électrolyte liquide et tester ses potentialités à être utilisé pour la fabrication de supercondensateurs.



**Figure II.2:** Représentation schématique des configurations (a) à 3 électrodes, (b) à 2 électrodes. L'électrode de travail est dans ce cas l'électrode positive de la cellule

En ce qui concerne la configuration d'une cellule électrochimique à 2 électrodes (Fig. II.2(b)), la contre-électrode et l'électrode de référence sont court-circuitées. Par conséquent, la tension appliquée et/ou mesurée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail correspond à la tension de la cellule électrochimique. Cette configuration permet la caractérisation des dispositifs de stockage d'énergie complets, c'est-à-dire composés des deux électrodes, de l'électrolyte et éventuellement d'un séparateur.

## II.1. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique permettant d'évaluer le comportement capacitif d'un matériau actif d'électrode et d'étudier sa stabilité électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte utilisé. Elle peut être utilisée afin de caractériser des cellules électrochimiques aussi bien en configuration à 3 électrodes qu'en configuration à 2 électrodes. Cette technique permet de déterminer la valeur de capacité spécifique en appliquant les équations II.3 et II.4 (définies ci-après), ainsi que la fenêtre de potentiel électrochimique du matériau d'électrode/du dispositif caractérisé. Grâce à cette méthode, il est également possible d'estimer la stabilité dans le temps du système matériau d'électrode/électrolyte, autrement dit sa « cyclabilité ».

### II.1.1 Principe de la technique

La technique de voltampérométrie cyclique consiste à appliquer au matériau d'électrode ou au dispositif à étudier une variation linéaire de potentiel au cours du temps, tout en suivant l'évolution de la réponse en courant ( $I$ , en ampères (A)). La variation de potentiel au cours du temps est appelée « vitesse de balayage » (ou *scan rate*) et est exprimée en volts par secondes (V/s). Le potentiel appliqué

varie entre les deux bornes de la fenêtre de stabilité électrochimique  $V_1$  et  $V_2$  définies par l'électrolyte utilisé (cf. Chap.1, partie II.2.2). Ceci signifie que dans cette gamme de potentiel, ni l'électrolyte ni le matériau actif ne subissent de décomposition.

Lors du balayage effectué dans le sens des potentiels croissants (balayage direct), le potentiel appliqué  $V(t)$  varie selon l'équation II.1. Au cours de cette étape le dispositif se charge. Après inversion du sens de balayage (balayage inverse), le potentiel appliqué est donné par l'équation II.2. Lors de cette étape le dispositif se décharge. L'enchaînement d'étapes de charge et de décharge conduit à la formation de cycles voltampérométriques. Un exemple de voltampérogramme d'un supercondensateur commercial, est présenté dans la section suivante (cf. Fig. II.4).

$$V(t) = V_0 + v \cdot t \quad (II.1)$$

$$V(t) = V_0 - v \cdot t \quad (II.2)$$

Dans ces équations,  $V_0$  correspond au potentiel en circuit ouvert (cellule déconnectée) en volts (V),  $v$  à la vitesse de balayage en volts par secondes (V/s) et  $t$  au temps en secondes (s).

### II.1.2 Le voltampérogramme

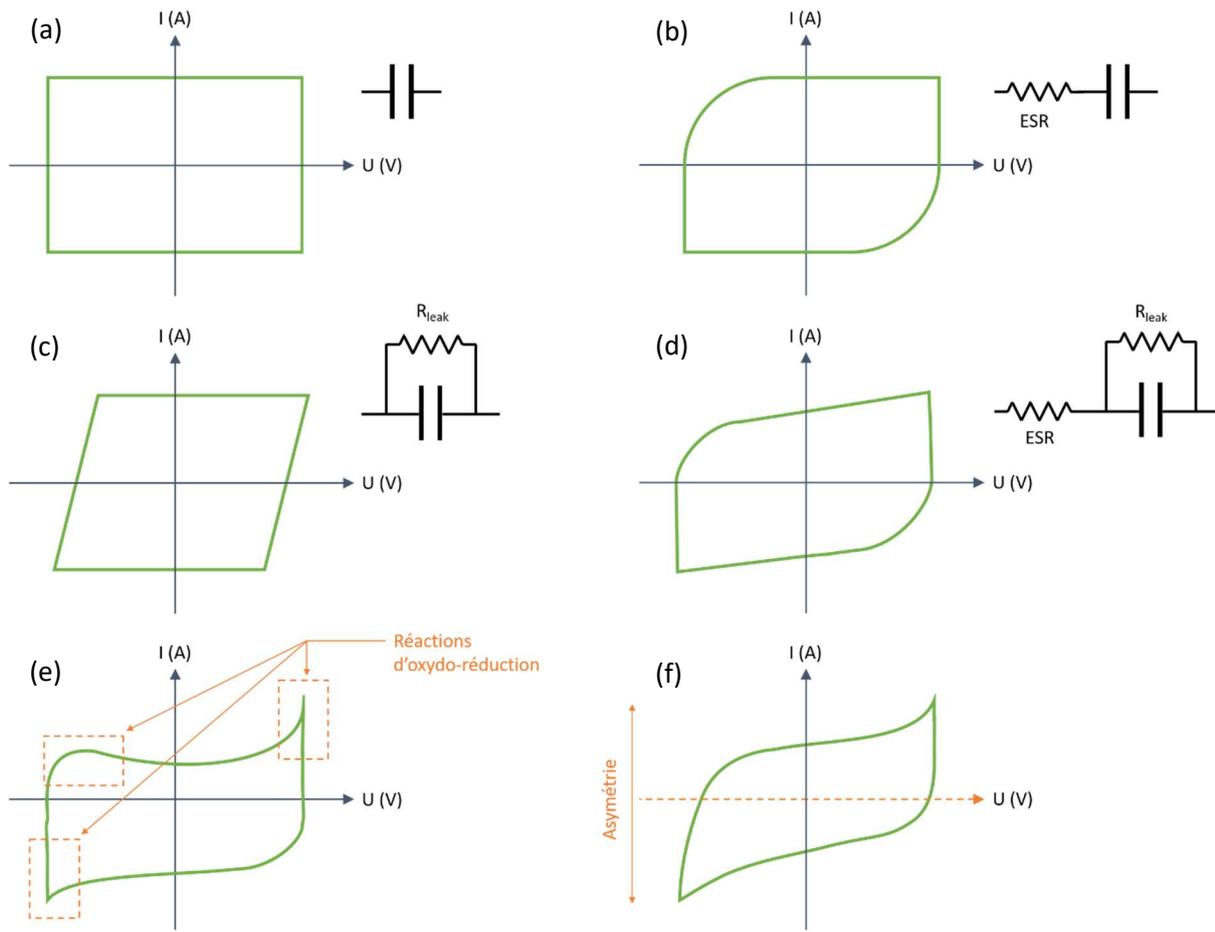
La forme du voltampérogramme permet d'obtenir de nombreuses informations sur le comportement électrochimique du supercondensateur. Différents cas de figure sont présentés figure II.3.

Un voltampérogramme de forme rectangulaire est caractéristique d'un supercondensateur capacitif dit « idéal », dont le schéma équivalent correspond à un condensateur conventionnel sans résistance interne (Fig. II.3(a)). Un supercondensateur « réel » quant à lui contient une résistance interne placée soit en série (Fig. II.3(b)), soit en parallèle (Fig. II.3(c)) ou encore une contribution des deux résistances (Fig. II.3(d)). Dans le cas où des réactions d'oxydo-réduction interviennent, le voltampérogramme présente des épaulements ou des pics correspondants à l'oxydation ou à la réduction d'espèces présentes soit dans l'électrolyte soit dans le matériau d'électrode (Fig. II.3(e)). Enfin, lorsque les deux parties du cycle sont symétriques par rapport à l'axe des abscisses, cela signifie que les réactions mises en jeu au cours du procédé de charge/décharge du dispositif sont réversibles.

Dans le cas d'un supercondensateur idéal (Fig. II.3(a)), le calcul de la capacité spécifique du matériau d'électrode/du dispositif est effectué grâce à la relation II.3 :

$$C_S = \frac{I_c(t)}{v \cdot S} \quad \text{ou} \quad C_V = \frac{I_c(t)}{v \cdot V} \quad (II.3)$$

Dans ces expressions,  $C_S$  correspond à la capacité surfacique exprimée en farads par centimètres carrés (F/cm<sup>2</sup>), et  $C_V$  à la capacité volumique exprimée en farads par centimètres cubes (F/cm<sup>3</sup>).  $I_c(t)$  représente l'intensité du courant capacitif en ampères (A),  $v$  la vitesse de balayage en volts par secondes (V/s),  $S$  la surface de l'électrode en centimètres carrés (cm<sup>2</sup>) et  $V$  le volume du matériau d'électrode en centimètres cubes (cm<sup>3</sup>).

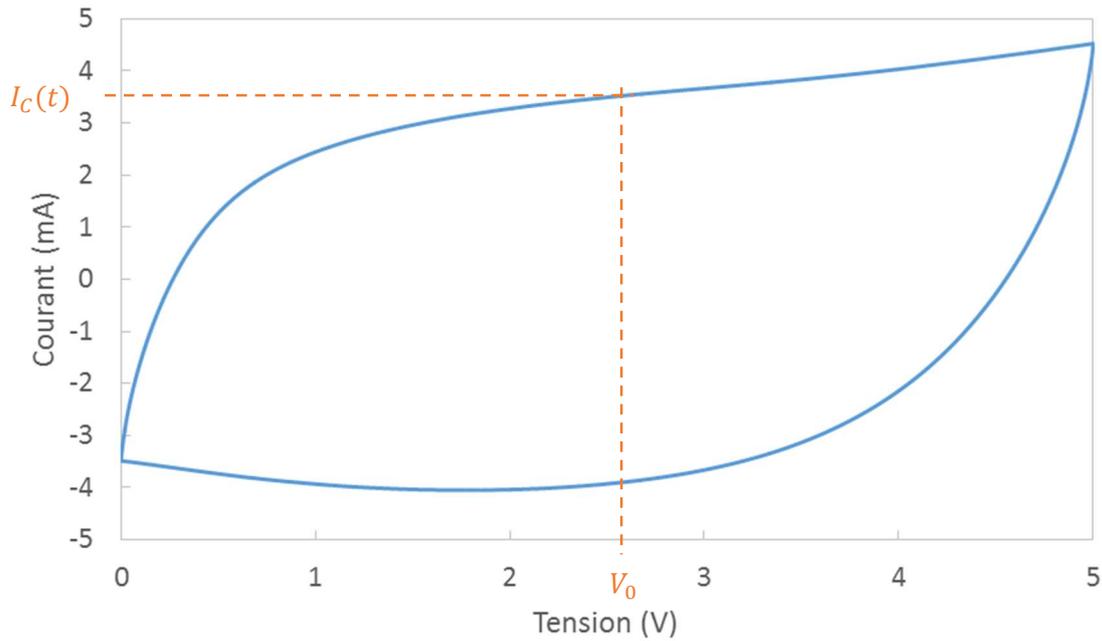


**Figure II.3:** Exemples de voltampérogrammes de formes diverses, caractéristiques du type de comportement électrochimique d'un supercondensateur

Concernant les supercondensateurs « réels » (Fig. II.3(b) à II.3(f)), la valeur de la capacité spécifique du matériau d'électrode/du dispositif est déterminée par intégration de l'intensité dans la gamme de tension explorée selon l'équation II.4 [1]:

$$C_S = \frac{\int Idt}{\Delta U \cdot S} \quad \text{ou} \quad C_V = \frac{\int Idt}{\Delta U \cdot V} \quad (II.4)$$

Le voltampérogramme du supercondensateur commercial Panasonic EEC-SOHD224V (5,5 V ; 0,22 F) est présenté figure Fig. II.4. Le cyclage a été effectué en configuration à 2 électrodes dans sa gamme de tension (0 – 5 V), à une vitesse de balayage de 20 mV/s. L'ouverture du cycle indique le comportement capacitif du supercondensateur caractérisé. La forme du cycle est légèrement déviée de la forme rectangulaire caractéristique d'un supercondensateur idéal. Elle montre ainsi l'existence d'une résistance interne placée en série, conformément au modèle présenté figure II.3(b).



**Figure II.4:** Voltampérogramme du condensateur à double couche électrique commercial Panasonic EEC-SOHD224V (5,5 V ; 0,22 F) effectué à une vitesse de balayage de 20 mV/s

Afin de vérifier la valeur de la capacité théorique figurant sur la fiche technique du supercondensateur commercial, nous avons en première approximation appliqué la formule suivante (II.5) :

$$C = \frac{I_C(t)}{v} \quad (II.5)$$

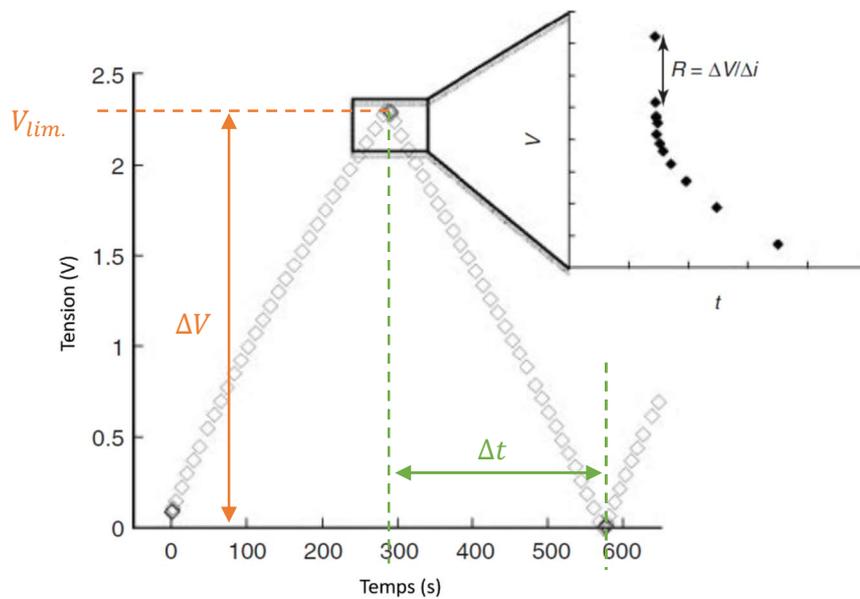
$I_C(t)$  est déterminé graphiquement et  $v$  a été fixé par l'utilisateur. L'application numérique donne :

$$C = \frac{I_C(t)}{v} = \frac{3,6}{0,02} = 180 \text{ mF}$$

La valeur de capacité calculée est en accord avec les données du constructeur qui prévoit une capacité entre 176 et 386 mF [2].

## II.2. Le cyclage galvanostatique

Dans le cas du cyclage galvanostatique, le courant est imposé aux bornes de la cellule électrochimique et l'évolution de la tension est suivie au cours du temps. Les courbes galvanostatiques représentent les cycles de charge/décharge de la cellule électrochimique (Fig. II.5). Lorsque la tension de la cellule atteint une certaine valeur  $V_{lim.}$  fixée par l'utilisateur, le sens du courant est inversé. On appelle cette région du cycle la « zone d'inversion du courant » (Encart fig. II.5).



**Figure II.5:** Exemple de courbe galvanostatique. Encart : zoom sur la zone d'inversion du courant

Cette technique permet la caractérisation électrochimique de supercondensateurs en configuration à 2 électrodes. A l'instar de la voltampérométrie cyclique, le cyclage galvanostatique permet de déterminer la capacité spécifique d'un supercondensateur. Elle est calculée à partir de l'équation II.6.

$$C_S = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot S} \quad \text{ou} \quad C_V = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot V} \quad (\text{II.6})$$

Dans ces expressions,  $I$  correspond au courant imposé exprimé en ampères (A),  $\Delta t$  au temps de décharge (ou de charge) en secondes (s) et  $\Delta V$  à la différence de tension en volts (V).

A partir de la zone d'inversion du courant de la courbe galvanostatique (Encart fig. II.5), il est possible de déterminer la résistance série équivalente  $R$  en ohms ( $\Omega$ ) du dispositif grâce à la relation II.7.

$$R = \frac{V_{chute}}{\Delta I} \quad (\text{II.7})$$

$V_{chute}$  représente la chute de tension en volts (V) qu'il se produit pendant l'inversion de courant  $\Delta I$  exprimée en ampères (A).

En itérant  $n$  fois ces cycles de charge/décharge, il est possible d'évaluer la stabilité dans le temps du dispositif caractérisé grâce à l'observation de la courbe galvanostatique.

### II.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les deux techniques précédentes permettent de déterminer la capacité spécifique d'un supercondensateur ainsi que la résistance série associée. On peut ainsi obtenir assez rapidement un modèle électrique équivalent simple. Cependant, la modélisation d'un supercondensateur réel est généralement plus compliqué qu'un modèle constitué d'une capacité avec une résistance série. Notamment, la capacité est en réalité constituée de plusieurs capacités en série (une à chaque électrode au minimum) et des résistances électriques peuvent modéliser les résistances des contacts, la résistance du matériau d'électrode, celle de l'interface électrode/électrolyte ainsi que la diffusion dans l'électrolyte. Tous ces éléments représentent les non-idéalités du supercondensateur.

Afin de modéliser ces différents paramètres physiques, il est nécessaire d'enrichir la caractérisation en ajoutant une composante fréquentielle. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de faire l'équivalent d'une mesure de résistance électrique dans le domaine fréquentiel. Cette généralisation de la loi d'Ohm permet ainsi de déterminer des résistances équivalentes mais aussi les éléments résonants (capacités ou inductances). Il est ainsi possible d'établir un modèle plus riche du supercondensateur afin de plus clairement distinguer les contributions respectives des sources de non-idéalité.

La spectroscopie d'impédance consiste à appliquer une tension sinusoïdale de faible amplitude au supercondensateur et de mesurer sa réponse en courant. Comme l'amplitude du signal est faible, la réponse du système est linéaire. Le courant mesuré est donc sinusoïdal à la même fréquence, avec un éventuel déphasage. En appliquant la loi d'Ohm généralisée, on obtient l'impédance complexe du supercondensateur. Cette impédance est traditionnellement représentée sous la forme d'un graphe montrant l'évolution de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle, en fonction de la fréquence du signal appliqué.

Dans un second temps, un modèle électrique est utilisé pour extraire les contributions propres de chacun des éléments constitutifs du supercondensateur.

## III. Caractérisations électrochimiques des matériaux d'électrodes et des micro-supercondensateurs intégrés

Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées en deux temps. Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement électrochimique des matériaux d'électrodes seuls, élaborés selon différentes conditions décrites dans les chapitres précédents. Cela nous a permis de sélectionner en amont les conditions d'élaboration du matériau permettant d'atteindre les meilleures performances électrochimiques, en s'affranchissant des contraintes relatives au montage du supercondensateur complet (présence éventuelle de court-circuits entre les électrodes, imprégnation et séchage de l'électrolyte polymère, etc.). Ces contraintes limitent la reproductibilité des mesures.

Dans un deuxième temps, les conditions expérimentales donnant les meilleurs résultats ont été retenues pour l'élaboration d'électrodes pour micro-supercondensateurs intégrés. Nous avons effectué les caractérisations électrochimiques des micro-supercondensateurs ainsi conçus afin d'en extraire leurs principales propriétés en termes de stockage d'énergie.

Les principaux critères de choix du matériau d'électrode sont donc :

- i) un matériau présentant les meilleures performances électrochimiques ;
- ii) un matériau de morphologie contrôlée par un procédé d'élaboration reproductible ;
- iii) un matériau qui présente la possibilité d'être intégré en configuration interdigitée.

### III.1. Caractérisations des matériaux d'électrodes seuls

Les caractérisations électrochimiques des matériaux d'électrodes ont été effectuées en configuration à 3 électrodes dans un électrolyte liquide composé d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH, 1M). Le choix de l'électrolyte a été établi dans le chapitre précédent (cf. Chap.3, partie II.2.1). Nous avons utilisé la technique de voltampérométrie cyclique pour caractériser quatre types de films d'or de morphologies différentes et de porosité contrôlée ou non, élaborés à partir des conditions décrites dans les chapitres précédents (Chap.2 et Chap.3).

#### III.1.1 Conditions d'élaboration des électrodes caractérisées

##### III.1.1.1. *Conditions d'élaboration des matériaux d'électrodes*

Les matériaux d'électrodes dont nous avons effectué les caractérisations électrochimiques portent les références suivantes :

- 1R\_0,1%*m*
  - 3R\_0,1%*m*
  - 1R\_1%*m*
- } —————> Films d'or de porosité non-contrôlée
- NPGF\_(*n*=10) —————> Film d'or de porosité contrôlée

Tous les matériaux d'électrodes décrits dans cette section sont déposés sur substrat de silicium revêtu de la couche d'accroche déposée dans les conditions optimisées définies dans le chapitre 2, partie III.

Le matériau d'électrode 1R\_0,1%*m* a été élaboré suivant les conditions optimisées de dépôt d'un film mince d'or décrites dans le chapitre 2, partie III.2. Pour rappel, ces conditions sont :

- Composition du bain :  $V_{HAuCl_4} = 4 \text{ mL } ([HAuCl_4] = 0,1\%m)$   
 $+ V_{H_2O_2} = 0,25 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,5 \text{ mL (ajouts espacés de deux minutes)}$
- $t_{immersion (total)} = 8 \text{ minutes}$

Dans ces conditions, le film d'or mesure en moyenne 220 nm d'épaisseur. Des images MEB ainsi qu'une photographie de cette électrode sont présentées dans le tableau III.1(a).

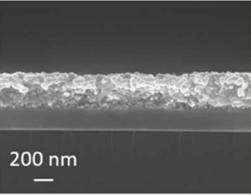
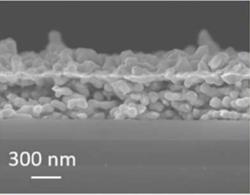
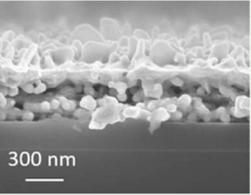
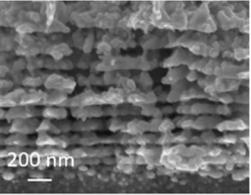
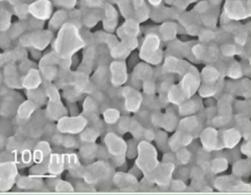
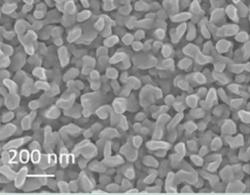
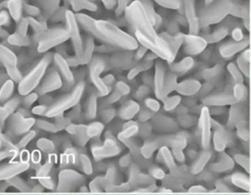
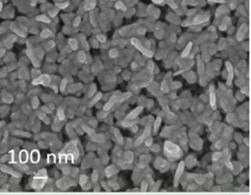
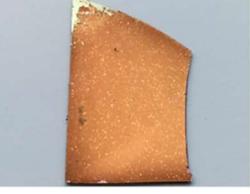
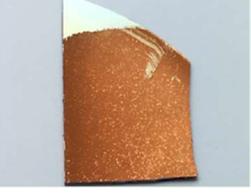
Le matériau d'électrode 3R\_0,1%*m* a été élaboré suivant les conditions expérimentales du matériau d'électrode 1R\_0,1%*m* suivi de deux itérations supplémentaires du procédé de réduction chimique ( $t_{immersion (total)} = 24 \text{ minutes}$ ). Le film d'or obtenu présente une épaisseur d'environ 550 nm (Tab. III.1(b)).

Le matériau d'électrode *1R\_1%*m** a été élaboré selon les conditions décrites dans le chapitre 2, partie III.2.4. Ces conditions sont :

- **Composition du bain** :  $V_{HAuCl_4} = 4$  mL ( $[HAuCl_4] = 1\%$ )  
 $+ V_{H_2O_2} = 2,5 ; 2,5 ; 5 ; 5$  mL (ajouts espacés de deux minutes)
- $t_{immersion (total)} = 8$  minutes

L'épaisseur moyenne du film d'or est de 560 nm (Tab. III.1(c)).

Enfin, le matériau d'électrode *NPGF\_ (n=10)* est élaboré suivant les conditions décrites dans le chapitre précédent (Chap.3, partie I.2). Ce film mesure en moyenne 1,2  $\mu$ m d'épaisseur (Tab. III.1(d)).

Référence échantillon	(a) <i>1R_0,1%<i>m</i></i>	(b) <i>3R_0,1%<i>m</i></i>	(c) <i>1R_1%<i>m</i></i>	(d) <i>NPGF (n = 10)</i>
Image MEB (vue en coupe)	 200 nm	 300 nm	 300 nm	 200 nm
Épaisseur du film d'or (nm)	220	550	560	1200
Image MEB (vue de dessus)	 100 nm	 200 nm	 200 nm	 100 nm
Photographie du film d'or				

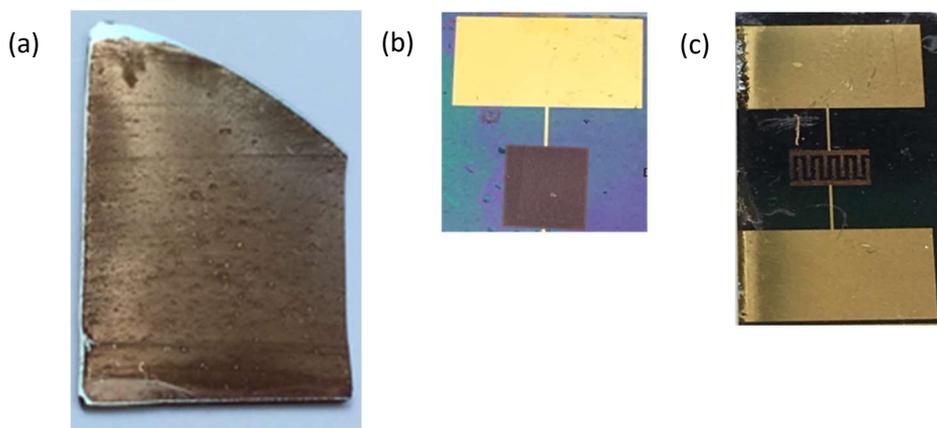
**Tableau III.1:** Images MEB (vue en coupe et de dessus) et photographies des films d'or caractérisés

### III.1.1.2. Géométrie des électrodes caractérisées

Dans le cadre de la caractérisation électrochimique des matériaux d'électrodes seuls, trois types de géométries d'électrodes ont été testés :

- i) électrode rectangulaire de la dimension de l'échantillon de *wafer* de silicium ( $\approx 3,5 \times 2$  cm<sup>2</sup>) sur lequel le matériau d'électrode est déposé (Fig. III.1(a)) ;
- ii) électrode sous la forme d'un carré de 5 mm de côté (Fig. III.1(b)) ;
- iii) électrode sous la forme d'un peigne d'un motif interdigité (Fig. III.1(c)).

Les électrodes portent respectivement les dénominations *wafer*, *carrée*, et *interdigitée*, accolées à leurs références d'échantillons.



**Figure III.1:** Les différentes géométries d'électrodes caractérisées en configuration à 3 électrodes (a) *\_wafer* ; (b) *\_carrée* ; (c) *\_interdigitée*

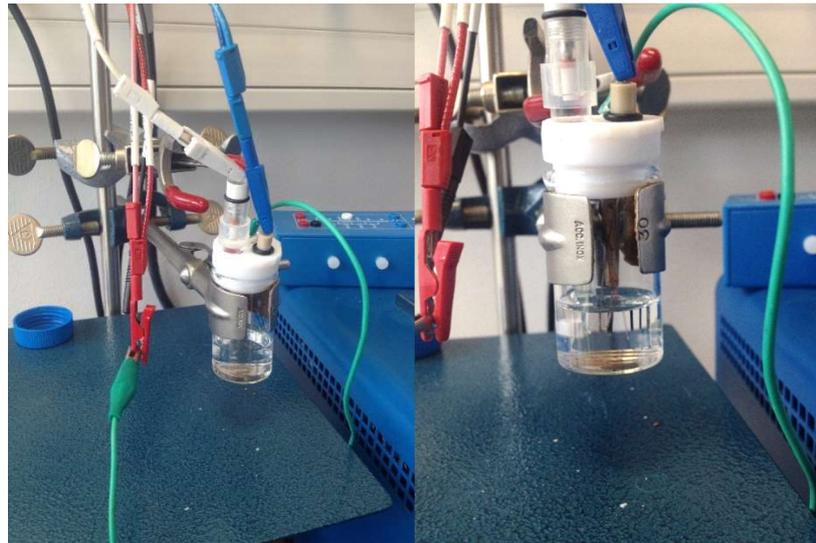
La géométrie *wafer* ne fait pas intervenir d'étape de structuration de l'électrode. Elle permet ainsi une caractérisation directe et rapide du matériau d'électrode. Les géométries *carrée* et *interdigitée* nécessitent l'intégration au procédé d'élaboration d'étapes de photolithographie. Le principal avantage de la structuration du matériau d'électrode est qu'il permet d'obtenir précisément la surface du matériau d'électrode. Ceci permettra de limiter l'impact des erreurs sur la mesure lors du calcul des capacités surfaciques des matériaux d'électrodes caractérisés.

### III.1.2 Banc de caractérisation électrochimique des matériaux d'électrodes seuls

Le banc de caractérisation du matériau d'électrode seul est composé de la cellule électrochimique (électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence), connectée électriquement au potentiostat/galvanostat par le biais de pinces crocodile. Une photographie du banc de caractérisation est présentée figure III.2.

La contre-électrode de notre cellule électrochimique est constituée d'un fil de platine (Pt), entortillé sur sa partie basse afin d'en augmenter sa surface ( $S_{CE} \approx 3,6 \text{ cm}^2$ ). En effet, dans le but de limiter l'effet de la chute ohmique, la surface de la contre-électrode doit être idéalement supérieure à celle de l'électrode de travail. La contre-électrode est reliée à la pince de couleur bleue. L'électrode de référence utilisée est une électrode Hg/HgO (NaOH, 1M) (BioLogic, RE-61AP,  $E_{Hg/HgO}^0 = 0,101 \text{ V vs. NHE}$ ). Elle est utilisée spécifiquement pour les caractérisations électrochimiques en milieu alcalin (KOH). L'électrode de référence est connectée à la pince de couleur blanche. Enfin, le matériau d'électrode à caractériser est placé à l'électrode de travail (pince de couleur rouge). L'électrode de travail et la contre-électrode sont placées à proximité l'une de l'autre de façon à limiter l'effet de la chute ohmique.

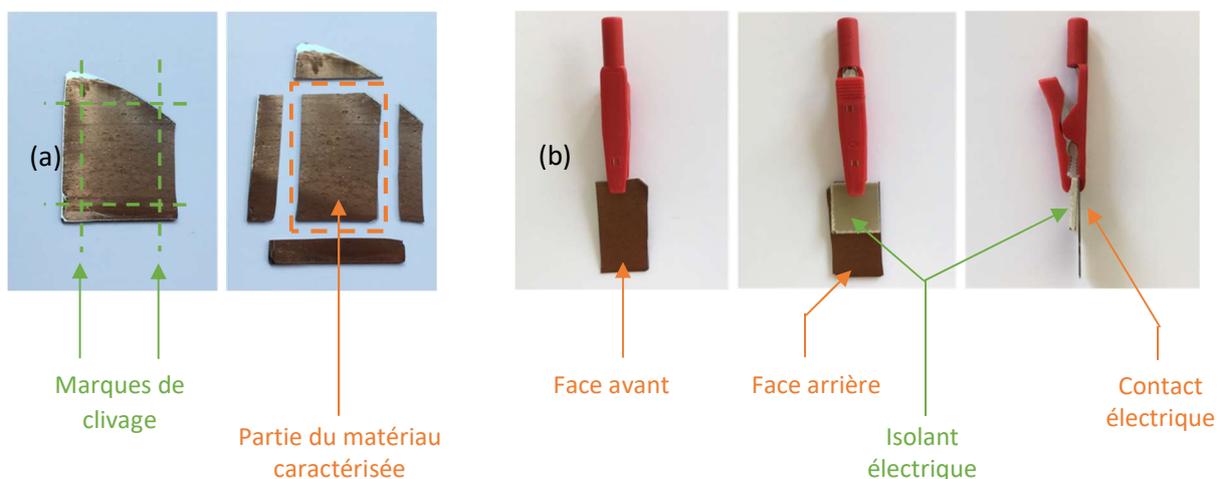
Les trois électrodes sont plongées dans l'électrolyte liquide (KOH, 1M) contenu dans la cellule de voltampérométrie. Pour toutes les caractérisations présentées dans la suite, l'électrolyte est préparé à partir de pastilles d'hydroxyde de potassium diluées dans de l'eau milliQ®.



**Figure III.2:** Photographies du banc de caractérisation en configuration à 3 électrodes

### III.1.3 Influence des conditions d'élaboration des matériaux d'électrodes

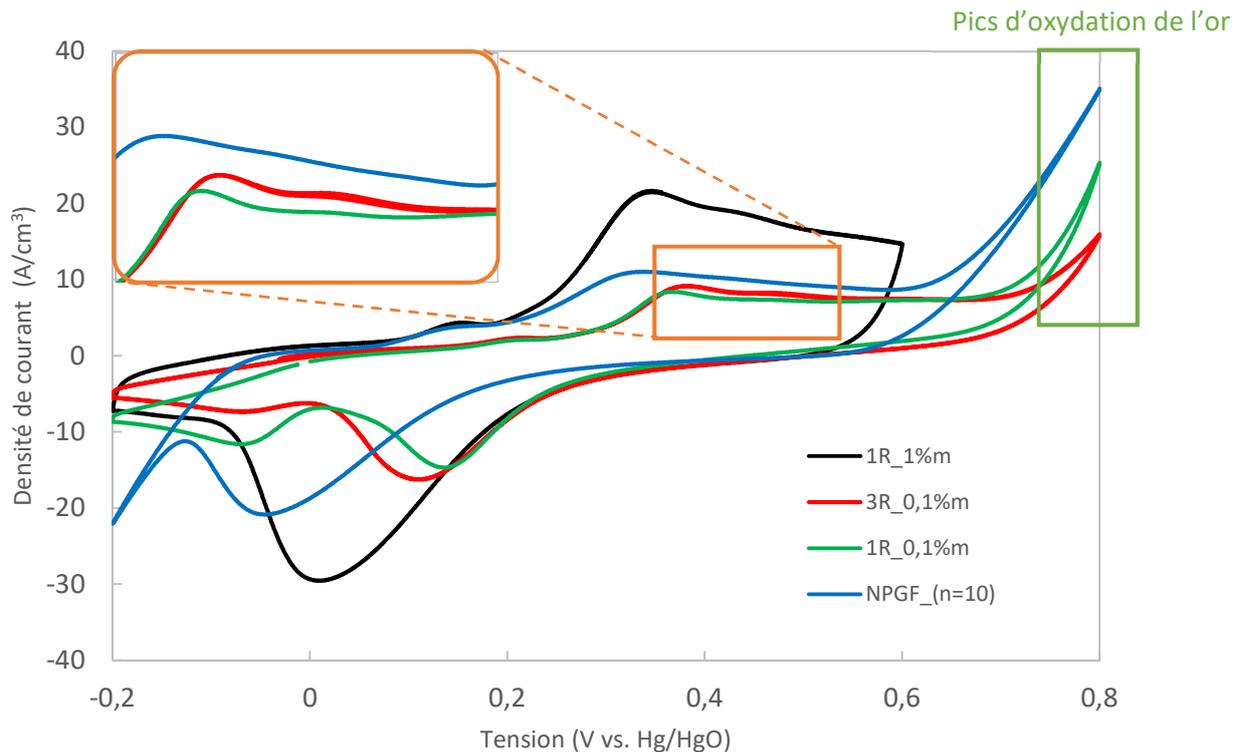
Dans un premier temps la caractérisation par voltampérométrie cyclique des différents matériaux d'électrodes a été effectuée sur des électrodes de géométrie *wafer*. Ces mesures ont permis la comparaison rapide de leurs performances électrochimiques. Les électrodes étant revêtues sur l'intégralité de leur surface (en face avant, en face arrière et sur la tranche du substrat de silicium), une étape de préparation est nécessaire avant qu'elles soient caractérisées. La préparation des électrodes consiste à cliver les bords du substrat de silicium (Fig. III.3(a)) et à l'isoler électriquement en face arrière au moyen d'une plaque isolante en époxy (Fig. III.3(b)). De ce fait, seule la partie du matériau d'électrode en face avant sera prise en compte lors de la caractérisation de l'électrode, puisque seule cette partie sera à la fois en contact avec l'électrolyte et en contact électrique avec l'appareil de mesure. La figure III.3 représente les étapes préliminaires de préparation d'une électrode de géométrie *wafer*.



**Figure III.3:** Étapes de préparation d'une électrode de géométrie *wafer*. (a) Clivage des bords de l'électrode ; (b) isolation électrique de l'électrode en face arrière

Nous avons caractérisé les échantillons élaborés à partir d'un matériau d'électrode de porosité non contrôlée ( $1R_{0,1\%m}$ ,  $3R_{0,1\%m}$  et  $1R_{1\%m}$ ) dont nous avons comparé les résultats à ceux obtenus dans le cas d'un matériau d'électrode de porosité contrôlée ( $NPGF_{(n=10)}$ ). L'objectif est d'étudier l'influence du contrôle de la porosité sur les performances électrochimiques du matériau d'électrode.

Les voltampérogrammes des différents matériaux d'électrodes enregistrés à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une solution aqueuse de KOH (1M) sont présentés figure III.4. Compte tenu de la disparité des épaisseurs des films d'or caractérisés, les cycles ont été normalisés par rapport au volume du matériau d'électrode.



**Figure III.4:** Voltampérogrammes à 100 mV/s des divers matériaux d'électrodes testés en géométrie *wafer*

La forme des cycles à 100 mV/s rend compte du comportement capacitif de l'intégralité des matériaux d'électrodes testés. Les valeurs de capacité volumique des matériaux  $1R_{0,1\%m\_wafer}$  (ligne verte),  $3R_{0,1\%m\_wafer}$  (ligne rouge),  $1R_{1\%m\_wafer}$  (ligne noire) et  $NPGF_{(n=10)\_wafer}$  (ligne bleue), ont été calculées en appliquant l'équation II.3. Les valeurs de  $I_c(t)$  sont relevées graphiquement au niveau du palier précédant le pic d'oxydation de l'or, situé aux alentours de 0,7 V. Les volumes des matériaux d'électrodes sont calculés à partir de la surface de l'électrode, mesurée au moyen d'un pied à coulisse digital, et de l'épaisseur du film déterminée par MEB. Les valeurs de capacité volumique ainsi que les valeurs des grandeurs ayant permis leur calcul sont reportées dans le tableau ci-après (Tab. III.2).

Référence d'échantillon	<i>1R_0,1%<i>m</i>_wafer</i>	<i>3R_0,1%<i>m</i>_wafer</i>	<i>1R_1%<i>m</i>_wafer</i>	<i>NPGF_(n=10)_wafer</i>
$I_c(t)$ (mA)	0,648	1,398	7,192	4,650
$v$ (V/s)	0,1	0,1	0,1	0,1
$V_{\text{électrode}}$ (cm <sup>3</sup> )	$0,90 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-4}$	$4,32 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$
$C_V$ (F/cm <sup>3</sup> )	71,8	79,9	166,5	91,9

**Tableau III.2:** Tableau récapitulatif des valeurs de capacité volumique des matériaux d'électrodes en géométrie *wafer*

Dans le cadre de cette étude, les meilleures performances électrochimiques sont atteintes par le matériau d'électrode élaboré dans les conditions *1R\_1%*m*\_wafer* ( $C_V = 166,5$  F/cm<sup>3</sup>). Les résultats obtenus dans le cas des films d'or nanoporeux (*NPGF\_(n=10)\_wafer*) sont également prometteurs. La valeur de capacité volumique pour ce matériau est de 91,9 F/cm<sup>3</sup>.

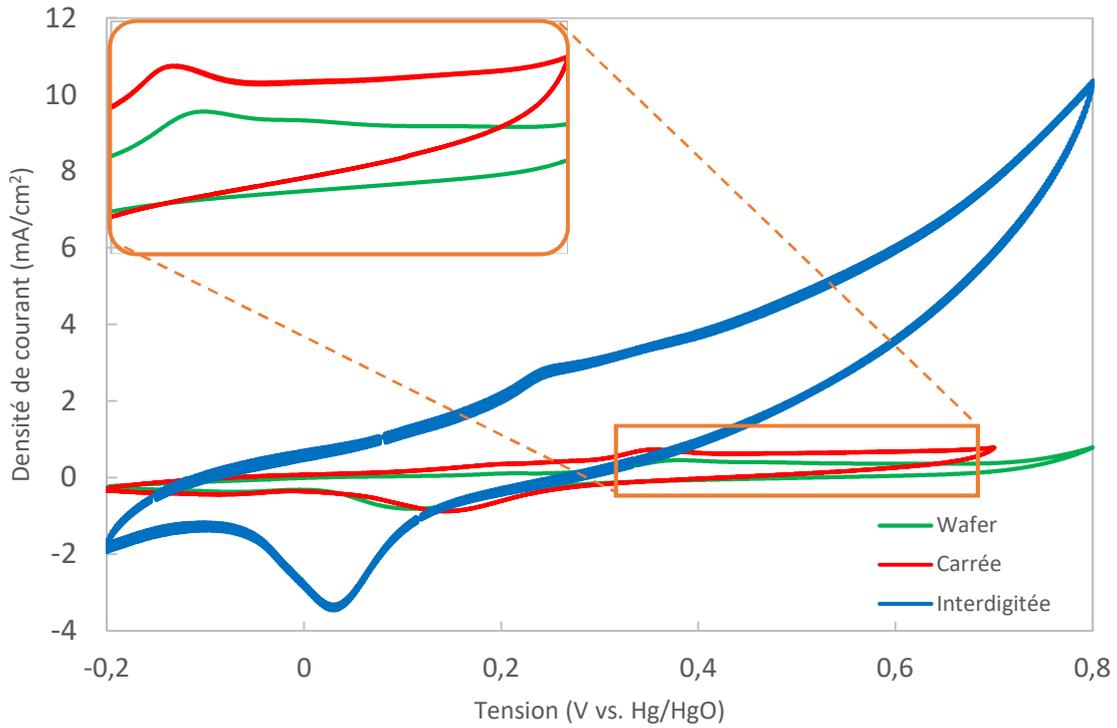
Les matériaux d'électrodes élaborés dans les conditions *1R\_0,1%*m*\_wafer* et *3R\_0,1%*m*\_wafer* donnent les moins bons résultats (respectivement 71,8 et 79,9 F/cm<sup>3</sup>). La différence entre ces deux valeurs peut s'expliquer par les changements morphologiques du film d'or se produisant au cours des deux étapes supplémentaires de réduction chimique auto-catalytique.

Ces premières caractérisations montrent que deux matériaux sont plus prometteurs en termes de capacité spécifique. Cependant, ces résultats sont à nuancer car la méthode souffre d'erreurs importantes sur la détermination de la surface des échantillons, notamment sur la partie effectivement immergée dans l'électrolyte. Pour confirmer ces résultats nous avons donc utilisé des géométries mieux contrôlées.

#### III.1.4 Influence de la géométrie de l'électrode

Dans un second temps nous avons étudié l'influence du type de géométrie de l'électrode sur les performances électrochimiques des matériaux d'électrodes. Pour ce faire nous avons caractérisé les électrodes revêtues du film d'or élaboré dans les conditions *3R\_0,1%*m** en géométrie *carrée* (*3R\_0,1%*m*\_carrée*) et *interdigitée* (*3R\_0,1%*m*\_interdigitée*). Nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus dans la partie précédente pour l'électrode de géométrie *wafer* (*3R\_0,1%*m*\_wafer*). La figure III.5 montre les voltampérogrammes obtenus dans les mêmes conditions (100 mV/s, KOH (1M)). Les valeurs de capacité surfacique sont consignées dans le tableau III.3. Les films étant élaborés dans les mêmes conditions, leur épaisseur est constante et de ce fait les courbes sont normalisées par rapport à la surface des différents échantillons.

L'observation des courbes de voltampérométrie cyclique permet de mettre en évidence l'influence de la géométrie de l'électrode sur ses propriétés électrochimiques.

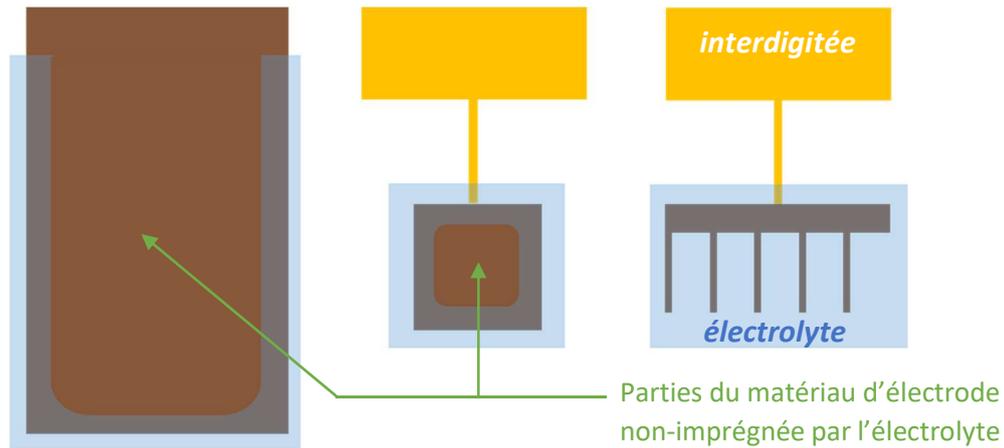


**Figure III.5:** Voltampérogrammes du matériau d'électrode  $3R_{0,1\%m}$  testé selon différentes géométries

Référence d'échantillon	$3R_{0,1\%m\_wafer}$	$3R_{0,1\%m\_carrée}$	$3R_{0,1\%m\_interdigitée}$
$I_c(t)$ (mA)	1,398	0,161	0,044
$S_{électrode}$ (cm <sup>2</sup> )	3,5	0,25	0,0088
$v$ (V/s)	0,1	0,1	0,1
$C_S$ (mF/cm <sup>2</sup> )	4,0	6,4	49,7

**Tableau III.3:** Tableau récapitulatif des valeurs de capacité surfacique du matériau d'électrode  $3R_{0,1\%m}$  en géométrie *wafer*, *carrée* et *interdigitée*

La figure III.6 montre une représentation schématique de l'imprégnation supposée de l'électrolyte liquide dans le cas des trois géométries d'électrode.



**Figure III.6:** Répartition supposée de l'électrolyte liquide dans le volume du matériau d'électrode élaboré dans les conditions  $3R_{0,1\%m}$  en géométries *wafer*, *carrée* et *interdigitée*

Les valeurs de capacité spécifique dans le cas des géométries *wafer* et *carrée* sont relativement proches (respectivement 4,0 et 6,4 mF/cm<sup>2</sup>). Elles sont nettement inférieures à celle du matériau d'électrode élaboré sous la forme d'une électrode *interdigitée* (49,7 mF/cm<sup>2</sup>). Nous pouvons supposer que la pénétration de l'électrolyte liquide au sein du matériau est favorisée dans le cas de la géométrie *interdigitée*. En effet, la micro-structuration sous la forme de peignes permet d'accroître significativement la surface de contact avec l'électrolyte par rapport à la surface d'empreinte du matériau d'électrode. Dans le cas des géométries *wafer* et *carrée*, l'électrolyte ne pénètre peut-être pas dans la totalité du matériau. La surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte se limite ainsi à la surface externe du matériau, avec une contribution limitée de la surface poreuse interne.

### III.1.5 Influence de l'imprégnation de l'électrolyte sous vide

Afin de favoriser la pénétration de l'électrolyte liquide dans la porosité contenue au sein de nos matériaux d'électrodes, nous avons expérimenté une méthode d'imprégnation sous vide. Cette méthode consiste à immerger le matériau d'électrode dans l'électrolyte et d'appliquer un vide primaire jusqu'à l'apparition de bulles en surface, puis de laisser sous vide statique pendant 1h.

Ces expérimentations ont été conduites à partir des matériaux d'électrodes  $3R_{0,1\%m}$ ,  $1R_{1\%m}$  et  $NPGF_{(n=10)}$ , selon une géométrie d'électrode *interdigitée*. En effet ces conditions d'élaboration des électrodes sont celles permettant d'atteindre les meilleures performances électrochimiques.

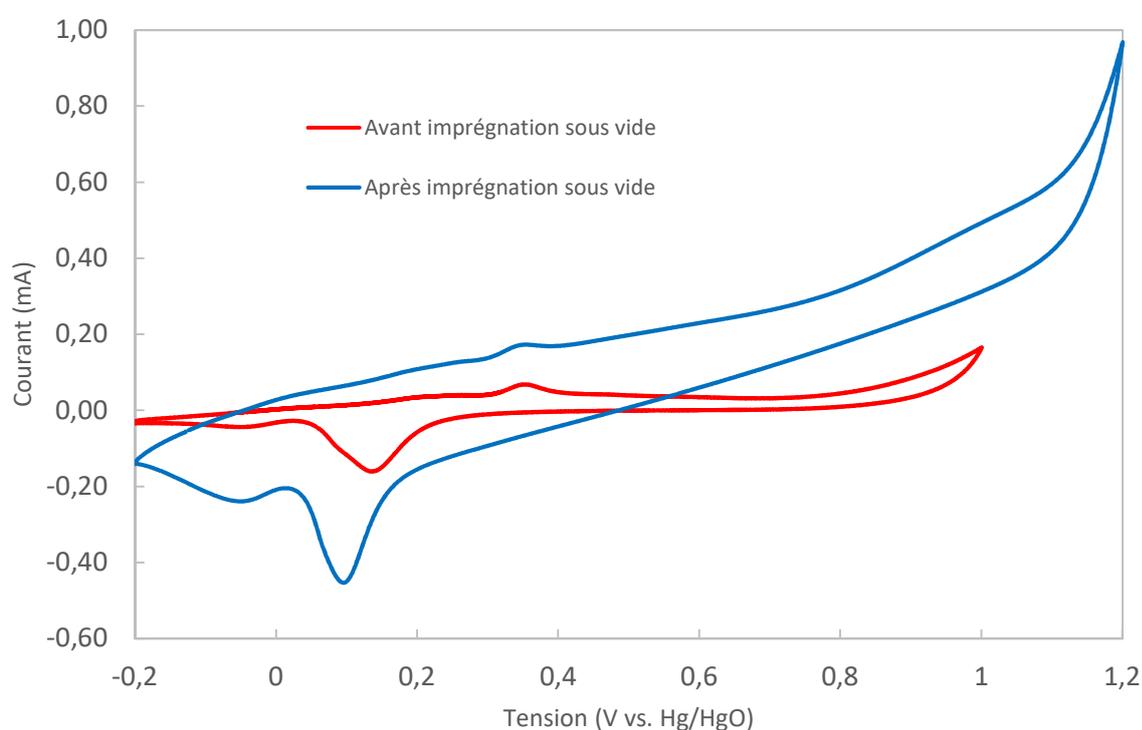
Dans un premier temps, le matériau d'électrode  $NPGF_{(n=10)}$  *interdigitée* a été caractérisé dans une solution aqueuse de KOH (1M) à 100 mV/s, avant et après imprégnation sous vide de l'électrolyte. Nous observons sur les voltampérogrammes présentés figure III.7 une importante différence entre les valeurs d'intensité de courant capacitif ( $I_c$ ) avant et après imprégnation sous vide. En effet, la valeur de  $I_c$  après imprégnation (ligne bleue) est plus de quatre fois plus importante qu'avant l'imprégnation (ligne rouge).

Nous avons appliqué le même traitement à un échantillon élaboré dans les conditions  $3R_{0,1\%m}$  *interdigitée*. Dans ce cas, les résultats obtenus montrent également un effet de

l'imprégnation sous vide. Cependant le gain en capacité spécifique après l'imprégnation sous vide est moins important que dans le cas du matériau d'électrode *NPGF\_(n=10)\_interdigitée*.

En ce qui concerne le matériau d'électrode élaboré dans les conditions *1R\_1%*m**, nous avons constaté à trois reprises la délamination systématique du film d'or à l'issue du procédé de photolithographie. Nous n'avons ainsi pas pu caractériser ce matériau d'électrode selon la géométrie *interdigitée*.

Dans le souci de garantir la reproductibilité des mesures, les expérimentations (dépôt des matériaux d'électrodes suivi des mesures avant/après imprégnation) ont été répétées cinq fois. Les valeurs de capacité spécifique moyenne obtenues avant et après imprégnation dans le cas des deux matériaux d'électrodes ayant pu être élaboré selon la géométrie *interdigitée* sont reportées dans le tableau ci-après (Tab. III.4).



**Figure III.7:** Voltampérogrammes du matériau d'électrode *NPGF\_(n=10)\_interdigitée* avant et après imprégnation sous vide de l'électrolyte liquide

Référence d'échantillon	<i>NPGF_(n=10)_interdigitée</i>	<i>3R_0,1%<i>m</i>_interdigitée</i>
$C_S$ ( <i>avant vide</i> ) (mF/cm <sup>2</sup> )	51	26,5
$C_S$ ( <i>après vide</i> ) (mF/cm <sup>2</sup> )	156	55,3
Gain (%)	≈ 460	≈ 200

**Tableau III.4:** Valeurs de capacité spécifique avant et après imprégnation sous vide de l'électrolyte dans le cas des électrodes *NPGF\_(n=10)\_interdigitée* et *3R\_0,1%*m*\_interdigitée*

Le gain en capacité spécifique de 460% après imprégnation sous vide de l'électrolyte liquide dans le cas du matériau  $NPGF_{(n=10)}$  témoigne de l'efficacité du contrôle de la porosité au sein du film d'or. En effet, comme les pores sont calibrés en taille et totalement interconnectés, l'électrolyte liquide accède à l'intégralité de la surface spécifique du matériau. On note ainsi une amélioration significative des performances électrochimiques de ce matériau.

Les résultats obtenus à l'issue des différentes études menées dans cette partie permettent de confirmer le potentiel de l'or nanoporeux ( $NPGF_{(n=10)}$ ) que nous avons élaboré, en tant que matériau d'électrode de micro-supercondensateurs.

Le matériau d'électrode élaboré dans les conditions  $1R_1\%$  est aussi très intéressant du point de vue électrochimique mais ne répond pas à nos deux autres critères de choix. En effet, son élaboration n'est pas reproductible (taille et volume de pores) car très dépendante des conditions expérimentales. Par ailleurs, nous n'avons pas pu l'intégrer selon une géométrie interdigitée (délamination du film).

### III.2. Caractérisations des micro-supercondensateurs intégrés

Dans cette partie nous allons caractériser le micro-supercondensateur intégré sur substrat de silicium, avec ses électrodes en peignes interdigités, et un électrolyte polymère gélifié. L'objectif est ici d'étudier le comportement électrochimique des films d'or nanoporeux en tant qu'électrodes de micro-supercondensateurs tout-solide et d'en déduire les grandeurs caractéristiques de ces micro-dispositifs d'énergie.

#### III.2.1 Conditions d'élaboration des électrodes caractérisées

Les dispositifs ont été élaborés en appliquant le procédé d'intégration des films d'or nanoporeux décrit dans le chapitre précédent (Chap.3, partie II.1.1). Les conditions d'élaboration des films d'or nanoporeux sont identiques à celles utilisées lors des caractérisations du matériau d'électrode seul (Partie III.1.1). Ces conditions sont détaillées dans le chapitre 3, partie I.2. L'épaisseur du film d'or nanoporeux intégré sur silicium est également identique à celle du matériau d'électrode seul (mesure vérifiée par MEB). Le dépôt de l'électrolyte polymère gélifié (PVA/KOH) a été effectué suivant les conditions optimisées définies en fin de partie II.2.2 du chapitre précédent (Chap.3).

Nous avons fait varier les dimensions des peignes interdigités afin de mettre en évidence l'impact des paramètres de longueur de doigts ( $L$ ), d'inter-distance entre les électrodes ( $i$ ) et du nombre de doigts ( $n$ ).

De la même façon que précédemment, les dispositifs sont isolés électriquement en face arrière du substrat de silicium avant d'être caractérisés.

#### III.2.2 Banc de caractérisation électrochimique des micro-supercondensateurs intégrés

Les caractérisations électrochimiques des micro-supercondensateurs ont été effectuées en configuration à 2 électrodes. Les contacts ohmiques du micro-dispositif sont connectés au potentiostat/galvanostat au moyen de pinces crocodile. L'électrode de référence (fil blanc) et

la contre-électrode (fil bleu) sont court-circuitées. Une photographie du banc de caractérisation utilisé est présentée figure III.8.



**Figure III.8:** Photographies du banc de caractérisation en configuration à 2 électrodes

La configuration à 2 électrodes permet l'utilisation des différentes techniques de caractérisation électrochimique telles que la voltampérométrie cyclique, le cyclage galvanostatique ou la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### III.2.3 Caractérisation par voltampérométrie cyclique

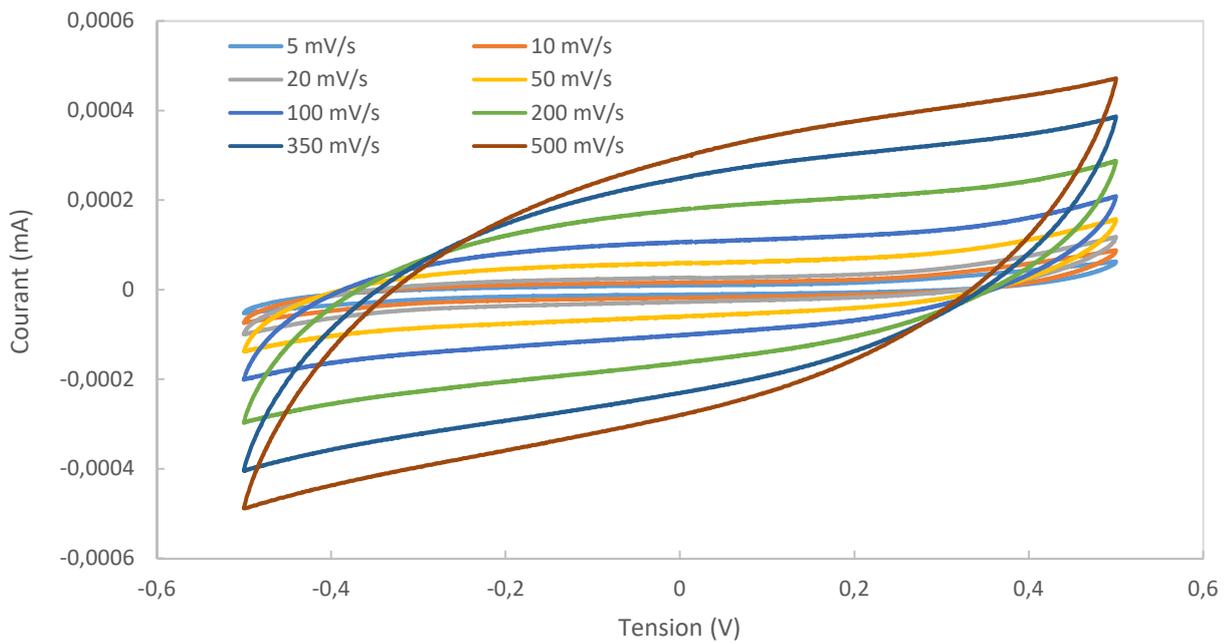
La caractérisation des micro-supercondensateurs par la technique de voltampérométrie cyclique nous a permis d'étudier l'influence de deux paramètres sur la capacité spécifique : la vitesse de balayage et l'inter-distance entre les électrodes.

La première étude permet d'évaluer la capacité du micro-supercondensateur à se charger et se décharger à grande vitesse, tout en conservant sa capacité de stockage. La deuxième étude permet de déterminer la configuration interdigitée permettant d'accéder à des performances électrochimiques optimales.

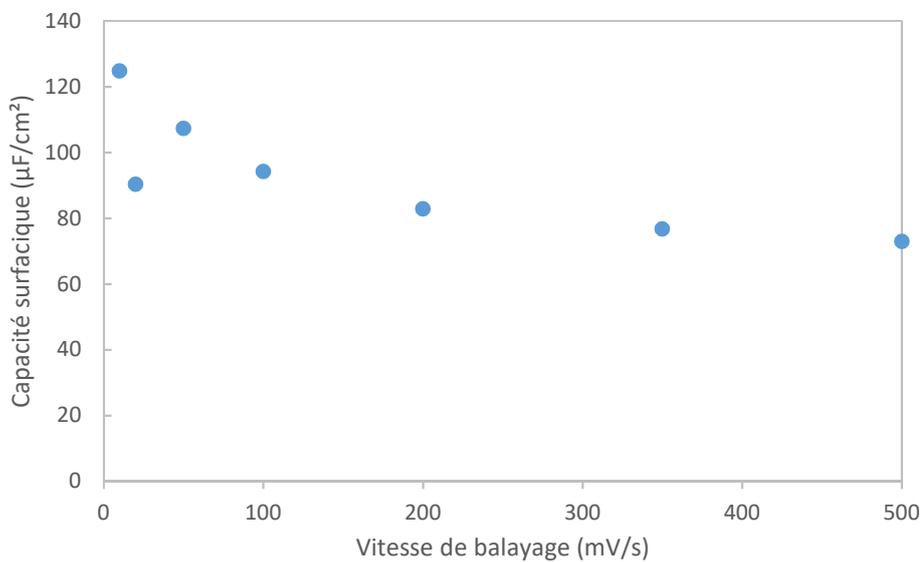
#### III.2.3.1. *Influence de la vitesse de balayage sur la capacité spécifique*

Nous avons effectué les caractérisations à différentes vitesses de balayages (comprises entre 10 mV/s et 500 mV/s) du micro-supercondensateur de référence *NPGF<sub>(n=10)</sub>\_w100i50L1000n10*. Le voltampérogramme enregistré entre -0,5 et 0,5 V est présenté figure III.9.

L'évolution de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage est présentée sur la courbe figure III.10.



**Figure III.9:** Voltampérogrammes du micro-supercondensateur  $NPGF_{(n=10)}_{w100i50L1000n10}$ , effectués à différentes vitesses de balayage



**Figure III.10:** Évolution de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage

Le micro-supercondensateur à base d'or poreux est donc bien fonctionnel. Il présente clairement un comportement capacitif. La forme du cycle s'approche de celle d'un rectangle à basse vitesse de balayage, caractéristique des supercondensateurs capacitifs dits « idéaux ». À 500 mV/s, le cycle est toujours ouvert, ce qui témoigne du caractère capacitif de la structure, mais avec une pente notable

provenant de l'influence des résistances internes.

La valeur de la capacité spécifique de ce micro-supercondensateur est d'environ  $125 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  à  $10 \text{ mV}/\text{s}$ , et de  $73 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  à  $500 \text{ mV}/\text{s}$ .

Les vitesses de balayage plus faibles donnent des valeurs de capacité spécifique plus importantes (cf. Tab. III.5), mais sont moins représentatives de l'utilisation d'un supercondensateur (décharge très lente).

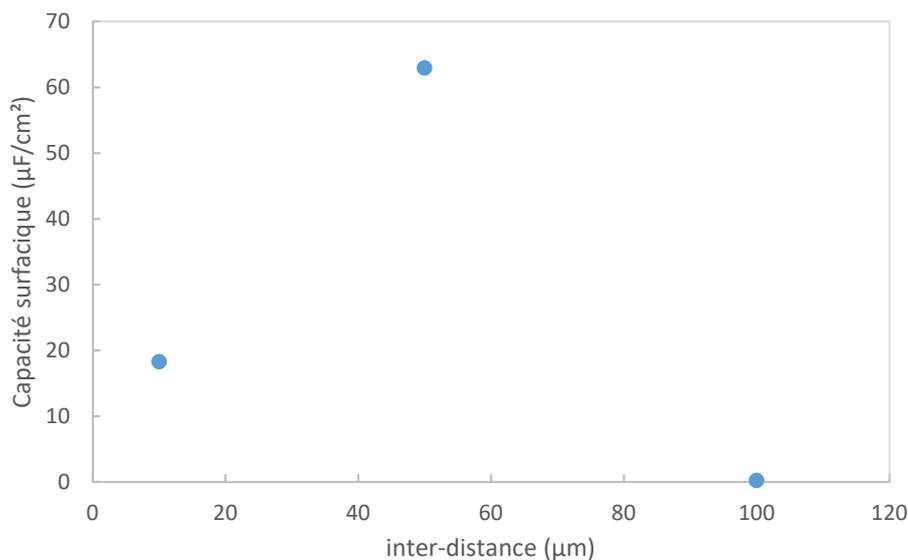
Vitesse balayage (mV/s)	Capacité surfacique ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
1	728,4
2	396,8
5	225,0

**Tableau III.5:** Capacité surfacique à vitesses de balayage très faibles

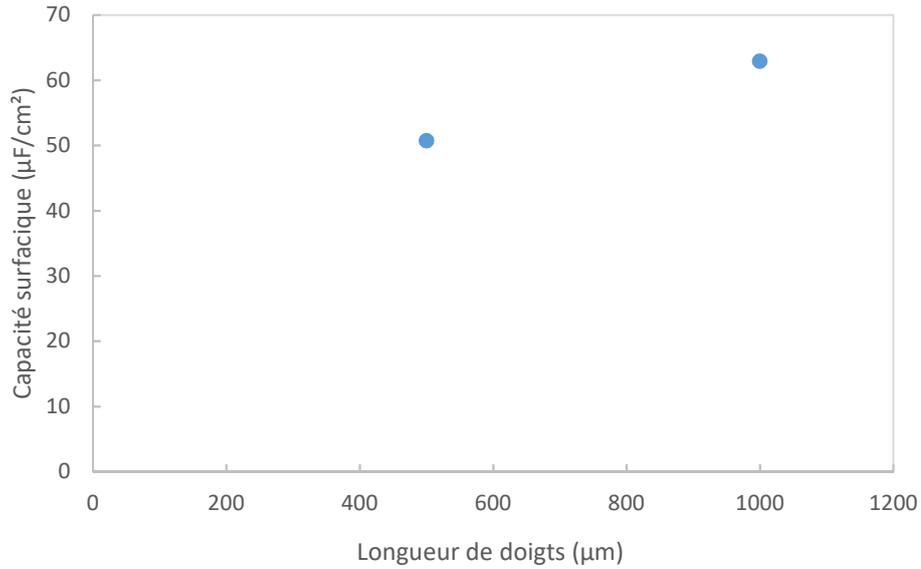
### III.2.3.2. Influence des dimensions des peignes interdigités sur la capacité spécifique

Nous avons étudié l'effet des dimensions caractéristiques des peignes interdigités sur la capacité surfacique du micro-supercondensateur. Pour pouvoir les comparer entre elles, les valeurs de capacité ont été normalisées par rapport à la surface d'empreinte (dimensions réelles du micro-supercondensateur). Nous avons fait varier 3 paramètres : la longueur de doigts ( $L$ ), l'inter-distance entre les électrodes ( $i$ ) et le nombre de doigts ( $n$ ).

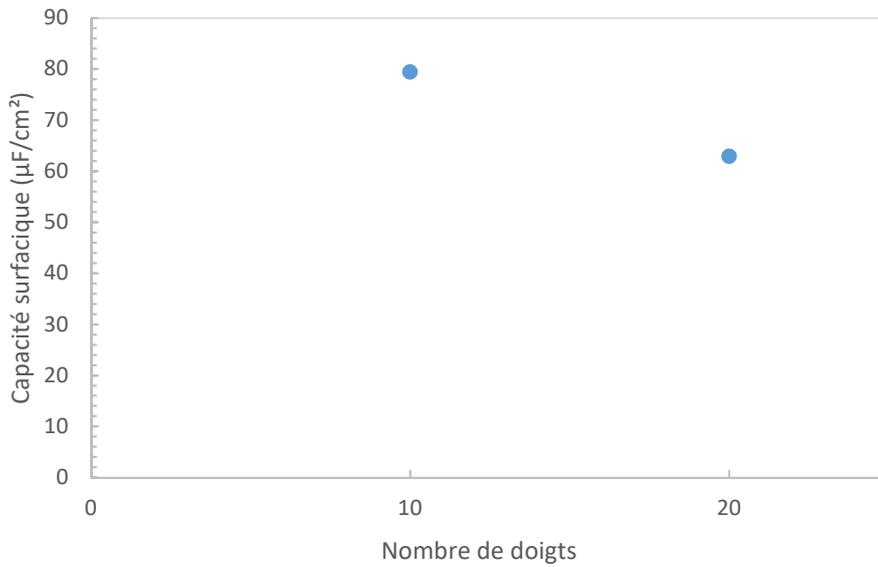
La Figure III.11 (respectivement III.12 et III.13) représente la variation de capacité surfacique en fonction de l'inter-distance entre les électrodes (respectivement de la longueur de doigts et du nombre de doigts).



**Figure III.11:** Capacité surfacique en fonction de l'inter-distance entre les électrodes



**Figure III.12:** Capacité surfacique en fonction de la longueur de doigts

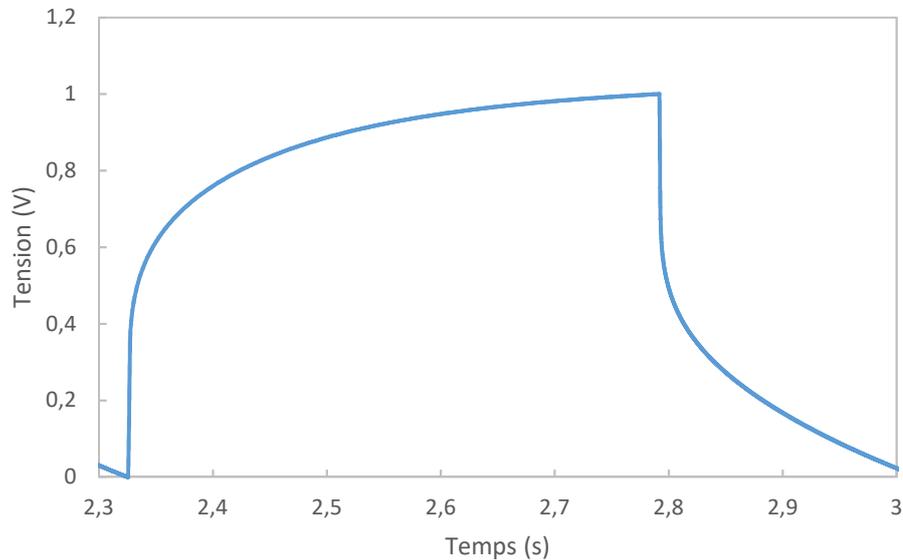


**Figure III.13:** Capacité surfacique en fonction du nombre de doigts

Nous observons que la longueur de doigts et le nombre de doigts n'ont pas d'influence significative sur la valeur de la capacité spécifique. En revanche, l'inter-distance entre les électrodes impacte très significativement la capacité spécifique du micro-supercondensateur. Ce résultat confirme d'autres études (cf. Chap.3, partie II.1.2). Dans le cas de micro-électrodes élaborées à base d'or nanoporeux, une distance entre les électrodes de 50 μm semble la plus pertinente.

### III.2.4 Caractérisation par cyclage galvanostatique

Les mêmes micro-supercondensateurs ont été caractérisés par charge et décharge à courant constant (*i.e.* par cyclage galvanostatique). La figure III.14 présente une courbe obtenue pour un courant de 1  $\mu\text{A}$ . La chute de tension importante lors de la décharge ainsi que le profil oblique de la réponse à la charge à courant constant indiquent une grande résistance interne du micro-dispositif.

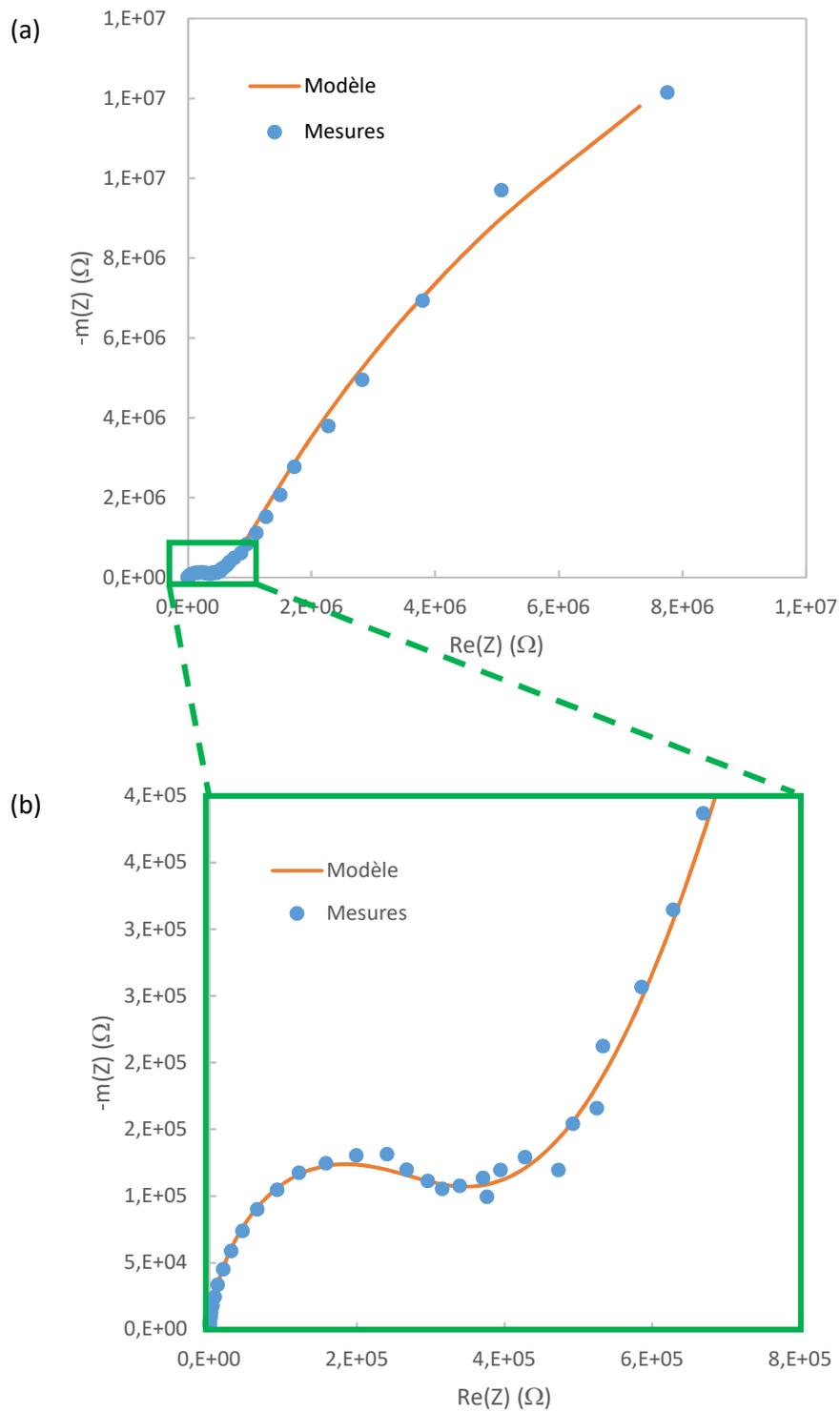


**Figure III.14:** Cyclage galvanostatique à  $I = 1 \mu\text{A}$

La chute de tension lors de la décharge donne une résistance d'environ 223  $\text{k}\Omega$  et la partie linéaire donne une capacité d'environ 0,6  $\mu\text{F}$ .

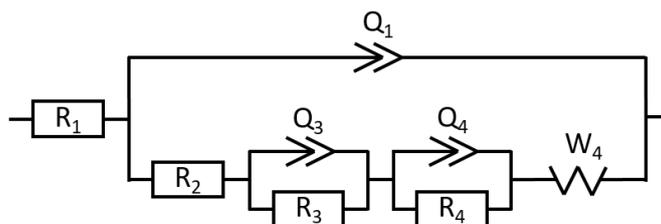
### III.2.5 Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de confirmer ces valeurs, nous avons réalisé des caractérisations par spectroscopie d'impédance entre 200 kHz et 10 mHz avec une excitation sinusoïdale d'amplitude maximale de 10 mV. La figure III.15 présente les résultats de ces caractérisations avec un zoom sur les fréquences « hautes », pour l'échantillon *NPGF\_(n=10)\_w100i50L1000n10* qui a été élaboré avec une inter-distance entre les électrodes de 50  $\mu\text{m}$ .



**Figure III.15:** (a) Spectroscopie d'impédance de l'échantillon *NPGF\_(n=10)\_w100i50L1000n10*. (b) Zoom sur les hautes fréquences

Les valeurs du modèle associé ont été optimisées à l'aide du module *Z-fit* du logiciel *EC-lab* spécialement dédié. La figure III.16 montre le modèle utilisé.



**Figure III.16:** Modèle utilisé pour la spectroscopie d'impédance

$W_4$  est l'élément de Warburg qui permet de modéliser la diffusion au sein de la double couche proche des électrodes du micro-supercondensateur.  $Q_1$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$  sont des *CPE* (*Constant Phase Element*). Ils permettent de modéliser les imperfections du micro-supercondensateur, notamment dues à la double couche. Le tableau III.6 résume les valeurs optimisées (optimisation par tirage aléatoire puis par une méthode du simplexe). À partir des éléments *CPE* en parallèle avec une résistance, il est possible d'extraire une valeur de capacité [3].

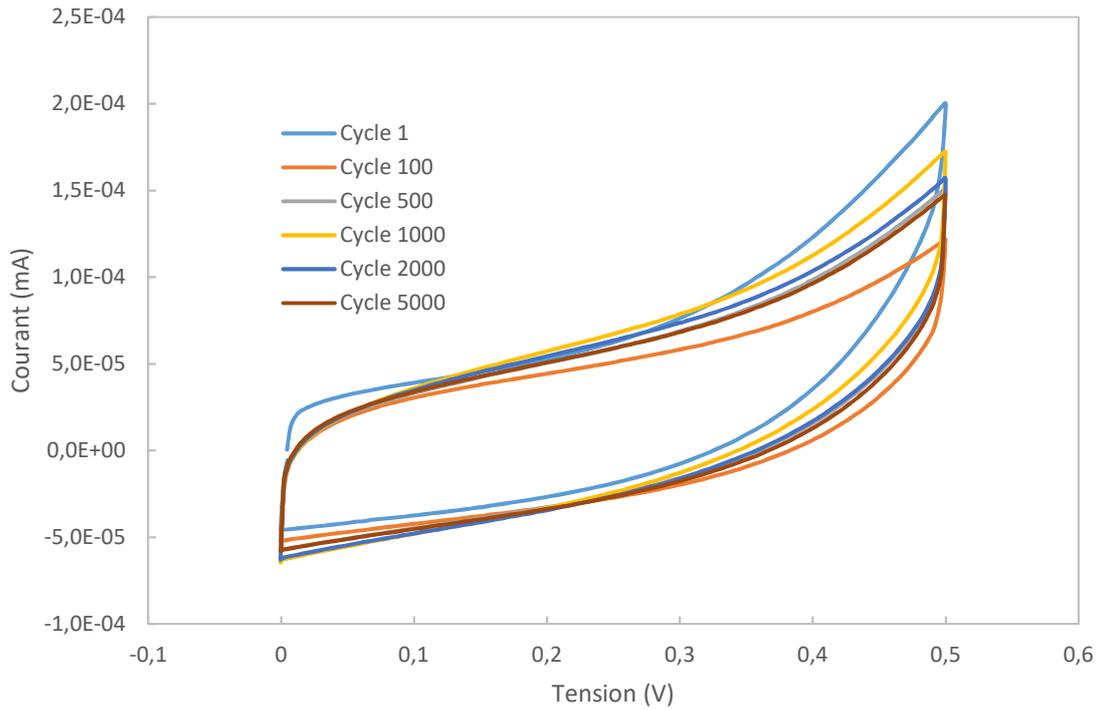
Élément du modèle	Valeur
$R_1$	0,1468 $\Omega$
$R_2$	3596 $\Omega$
$R_3$	<b>55,12 M<math>\Omega</math></b>
$R_4$	3,354 M $\Omega$
$C_3$	<b>1,436 <math>\mu</math>F</b>
$A_1$	0,892
$A_4$	0,1228
$S_4$	466,5 $\Omega/s^{1/2}$

**Tableau III.6:** Valeurs optimisées pour le modèle de spectroscopie d'impédance

Il semblerait que l'on retrouve une valeur de capacité ( $C_3$ ) proche de la valeur calculée par cyclage galvanostatique, mais l'interprétation physique des différents paramètres n'est pas très évidente et l'évolution des spectres d'impédance sur nos différents micro-supercondensateurs ne donne pas clairement de tendance.

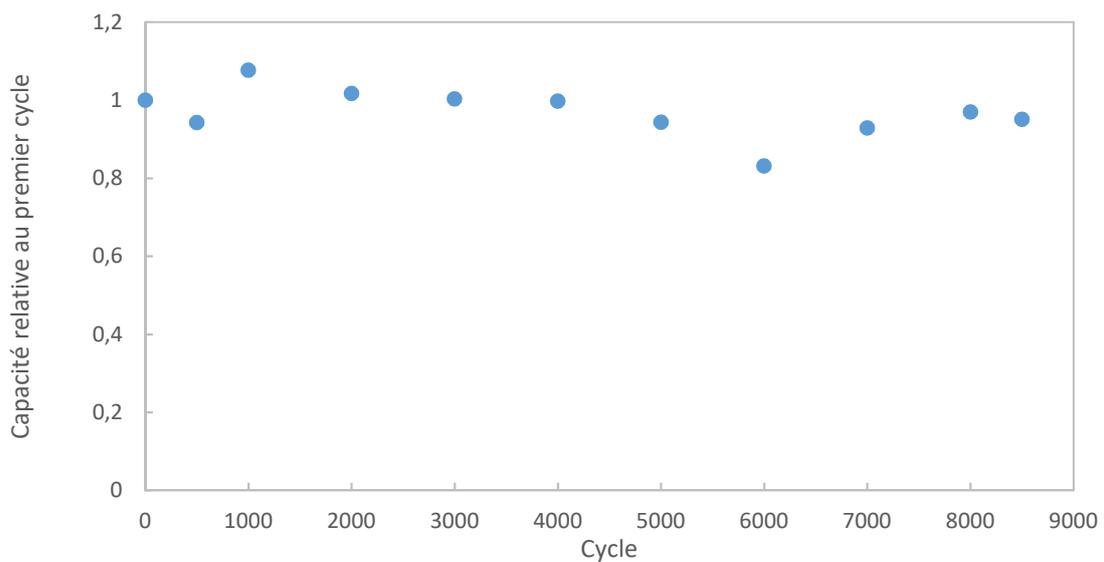
### III.2.6 Mesures de cyclabilité

Le dernier paramètre permettant de caractériser notre micro-supercondensateur est sa cyclabilité. Les mesures par charge/décharge à courant constant n'étant pas très stables avec notre équipement (au vu de la capacité, les temps sont très courts et la régulation du galvanostat/potentiostat n'est pas optimale à cette vitesse), nous avons choisi de faire cycliser nos micro-supercondensateurs par voltampérométrie cyclique à 20 mV/s entre 0 et 0,5 V (Fig. III.17).



**Figure III.17:** Évolution du voltampérogramme en fonction du nombre de répétitions (entre 1 et 5000 cycles)

La figure III.18 présente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles entre 1 et 8500 cycles. Après 8000 cycles, la capacité est encore égale à plus de 95% de la capacité initiale. Les électrodes de notre micro-supercondensateur ne se dégradent donc pas lors du cyclage. Ce résultat était attendu puisque l'or est à priori inerte vis-à-vis de l'électrolyte.



**Figure III.18:** Évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles

III.2.7 Comparaison des résultats

Afin de comparer les résultats que nous avons obtenus, nous avons reporté dans le tableau ci-dessous (Tab. III.7) les valeurs de capacité spécifique à l'état de l'art de micro-supercondensateurs à base de carbone en configuration planaire interdigitée.

La comparaison de ces valeurs avec celles que nous avons obtenues montre que les micro-supercondensateurs que nous avons réalisés présentent un potentiel. Néanmoins, il appert que la capacité de stockage de l'or reste inférieure à celle du carbone, qui est développé depuis un plus grand nombre d'années.

Matériau	Capacité spécifique (mF/cm <sup>2</sup> )	Référence
Carbone	2,1	[4]
	81	[5]
	1,7	[6]
	0,47	[7]
	0,51	[8]
	2,32	[9]
	1,5	[10]
	0,428	[11]
	3,9	[12]
	49	[13]
Or	0,03	[14]
	45	[15]
	<b>0,24</b>	<b>Ce travail</b>

**Tableau III.7:** Valeurs de capacité spécifique de micro-supercondensateurs à l'état de l'art

Dans la mesure où il n'existe pas d'exemple de réalisation de micro-supercondensateur exclusivement élaboré à partir d'électrodes en or, nous avons comparé nos résultats avec les seuls exemples décrits dans la littérature. Le premier exemple est un supercondensateur à base d'or poreux élaboré par *dealloying* présentant une capacité spécifique de 45 mF/cm<sup>2</sup> [15]. Cependant, il ne s'agit pas d'un micro-supercondensateur mais d'un supercondensateur macroscopique, ce qui rend difficile la comparaison.

Le seul exemple de micro-supercondensateur en configuration planaire interdigitée élaboré à base d'or nanoporeux décrit dans littérature est constitué d'un collecteur en or nanoporeux, recouvert d'un matériau actif à base d'oxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) [14]. Ces électrodes sont imprégnées d'un électrolyte de type polymère gélifié (PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dans ce cas, nous remarquons que le procédé que nous avons développé permet de faire progresser de façon significative le micro-supercondensateur élaboré à base d'or nanoporeux.



**C**e chapitre a présenté les caractérisations électrochimiques des matériaux d'électrodes et des micro-supercondensateurs élaborés à partir de films d'or nanoporeux.

Les caractérisations en configuration à 3 électrodes en solution aqueuse (KOH, 1M) ont démontré le potentiel des films d'or nanoporeux comme matériau d'électrode pour supercondensateur. Ces mesures ont mis en évidence l'influence de la géométrie de l'électrode sur la valeur de la capacité avec un gain de 10% pour les électrodes en configuration planaire interdigitée. De la même façon, l'étude conduite sur le protocole d'imprégnation de l'électrolyte a montré un gain de plus de 400% sur la valeur de la capacité lorsque l'imprégnation de l'électrolyte est effectuée sous vide. Nous avons obtenu pour les matériaux d'électrodes seuls des valeurs de capacité spécifique égales à  $11,0 \text{ mF/cm}^2$  (ou  $91,9 \text{ F/cm}^3$ ) dans le cas d'échantillons élaborés dans les conditions NPGF\_(n=10)\_wafer.

Les caractérisations menées sur les micro-supercondensateurs intégrés ont permis de démontrer que, même associées avec un électrolyte polymère gélifié, les électrodes en or nanoporeux conservaient leurs propriétés électrochimiques, et ce malgré la forte dégradation des valeurs de capacité surfacique par rapport à l'utilisation d'un électrolyte liquide. Cette capacité peut atteindre  $240 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$  à une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV/s}$ . Ayant choisi d'utiliser un électrolyte aqueux, nous avons limité la fenêtre d'utilisation de notre micro-dispositif à  $0,6 \text{ V}$ , même si on peut théoriquement atteindre  $1 \text{ V}$ . Les différentes études sur la géométrie des peignes interdigités ont montré que l'inter-distance entre les électrodes est le paramètre le plus influant sur la valeur de la capacité du micro-dispositif. Nous avons également pu déduire des caractérisations électrochimiques effectuées que le micro-supercondensateur complet, élaboré à partir de films d'or de porosité contrôlée donne de bons résultats en termes de cyclage. En effet, après plus de 8000 cycles de charge/décharge, la perte en capacité est limitée à moins de 5%.



---

## Références Bibliographiques

---

- 1 Lassègues, J.-C., **2001**. Supercapaciteurs. *Ed. Techniques Ingénieur. D3 334*, 2–22
- 2 Donnés constructeur: ref SOHD224V
- 3 Hsu, C. S., Mansfeld, F., **2010**. Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance. *Corrosion* 57, 747
- 4 Pech, D., Brunet, M., Taberna, P.-L., Simon, P., Fabre, N., Mesnilgrete, F., Conédéra, V., Durou, H., **2010**. Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources* 195, 1266–1269
- 5 Durou, H., Pech, D., Colin, D., Simon, P., Taberna, P.-L., Brunet, M., **2012**. Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy. *Microsystem Technologies* 18, 467–473
- 6 Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Taberna, P.-L., Simon, P., **2010**. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotechnology* 5, 651–654
- 7 Liu, W.-W., Feng, Y.-Q., Yan, X.-B., Chen, J.-T., Xue, Q.-J., **2013**. Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots. *Advanced Functional Materials* 23, 4111–4122
- 8 Gao, W., Singh, N., Song, L., Liu, Z., Reddy, A.L.M., Ci, L., Vajtai, R., Zhang, Q., Wei, B., Ajayan, P.M., **2011**. Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films. *Nature Nanotechnology* 6, 496–500
- 9 El-Kady, M.F., Kaner, R.B., **2013**. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nature Communications* 4, 1475
- 10 Huang, P., Heon, M., Pech, D., Brunet, M., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y., Lofland, S., Hettinger, J.D., Simon, P., **2013**. Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips. *Journal of Power Sources* 225, 240–244
- 11 Jiang, Y.Q., Zhou, Q., Lin, L., **2009**. Planar MEMS supercapacitor using carbon nanotube forests, in: *Micro Electro Mechanical Systems, 2009. MEMS 2009. IEEE 22nd International Conference on. IEEE*, 587–590
- 12 Xie, B., Wang, Y., Lai, W., Lin, W., Lin, Z., Zhang, Z., Zou, P., Xu, Y., Zhou, S., Yang, C., Kang, F., Wong, C.-P., **2016**. Laser-processed graphene based micro-supercapacitors for ultrathin, rollable, compact and designable energy storage components. *Nano Energy* 26, 276–285
- 13 Huang, P., Lethien, C., Pinaud, S., Brousse, K., Laloo, R., Turq, V., ... Chaudret, B., **2016**. On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors. *Science*, 351(6274), 691–695

- 14 Zeng, Z., Long, X., Zhou, H., Guo, E., Wang, X., Hu, Z., **2015**. On-chip interdigitated supercapacitor based on nano-porous gold/manganese oxide nanowires hybrid electrode. *Electrochimica Acta* 163, 107–115
- 15 Lang, X.Y., Yuan, H.T., Iwasa, Y., Chen, M.W., **2011**. Three-dimensional nanoporous gold for electrochemical supercapacitors. *Scripta Materialia* 64, 923–926

---

*Conclusion générale*

---



L'objectif de ce travail de thèse était le développement de films minces d'or poreux pour la conception de micro-supercondensateurs intégrés sur substrat de silicium. Dans la mesure où ces supercondensateurs seront à terme intégrés sur un objet mobile ou sur un capteur communicant, l'ensemble de ses étapes de conception ont été pensées de façon à être compatibles avec les procédés de fabrication utilisés en microélectronique.

L'étude bibliographique menée au cours du premier chapitre a permis de montrer les caractéristiques de stockage d'énergie des supercondensateurs et leur complémentarité avec les batteries.

Nous avons décrit le principe de fonctionnement des supercondensateurs, incluant la description du modèle de la double couche électrique qui se situe à l'interface entre chaque électrode et l'électrolyte, ainsi que la description des éléments qui les composent (électrodes, électrolyte, séparateur). L'état de l'art effectué à propos de chacun des éléments constituant les supercondensateurs a permis de déterminer les paramètres importants d'un point de vue « matériaux » à prendre en compte afin d'améliorer leurs performances en termes de stockage d'énergie. En ce sens, du fait de la nécessité d'avoir un matériau d'électrode à la fois poreux et conducteur électrique, l'or apparaît comme un candidat prometteur pour la réalisation d'électrodes de supercondensateurs. De plus, son inertie chimique le rend compatible avec l'utilisation d'une grande gamme d'électrolytes. Ce matériau n'impliquant pas de réactions faradiques, le stockage est uniquement de type électrostatique, conférant ainsi à ce type de supercondensateurs une durée de vie plus importante que ceux conçus à base d'oxydes métalliques.

Jusqu'à présent, dans le domaine de l'énergie, l'or poreux est principalement utilisé comme collecteur de courant tridimensionnel. Seule une étude sur l'utilisation d'un film d'or nanoporeux en tant que matériau actif d'électrode a été recensée<sup>1</sup>. Cependant, aucun exemple de réalisation de micro-supercondensateurs intégrés employant l'or comme matériau actif n'est décrit dans la littérature.

Dans la partie consacrée à la conception de micro-supercondensateurs, l'état de l'art a montré que la configuration planaire interdigitée était la mieux adaptée : elle permet un contrôle précis de la distance entre les électrodes et permet de s'affranchir de la présence d'un séparateur, ce qui simplifie la fabrication du micro-supercondensateur et diminue considérablement le risque de court-circuit entre les électrodes. Enfin, l'état de l'art a mis en évidence l'intérêt d'utiliser des polymères gélifiés comme électrolyte. Ce type d'électrolyte offre la possibilité de s'affranchir d'une étape supplémentaire d'encapsulation, étape nécessaire dans le cas de l'utilisation d'électrolytes liquides.

En conclusion de cette étude bibliographique, nous avons choisi les différents éléments pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés, à savoir : (i) un film d'or nanoporeux pour constituer l'électrode (collecteur de courant et matériau actif), (ii) une structuration des micro-électrodes sous forme de peignes interdigités et (iii) un électrolyte de type polymère gélifié.

Si l'or, présente l'avantage d'être conducteur électrique et chimiquement inerte, il présente deux principaux désavantages : une faible porosité et une faible adhésion sur substrat de silicium. Afin de résoudre ces deux problématiques, nous avons développé des procédés permettant l'obtention de films d'or poreux et adhérents.

---

<sup>1</sup> Lang, X.Y., Yuan, H.T., Iwasa, Y., Chen, M.W., 2011. Three-dimensional nanoporous gold for electrochemical supercapacitors. *Scripta Materialia* 64, 923–926.

Dans le deuxième chapitre, après avoir effectué une étude bibliographique spécifique sur les différentes méthodes de croissance de films d'or sur silicium et les différents protocoles permettant de favoriser l'adhésion de ces films, nous avons développé une méthode originale pour la réalisation de films d'or basée sur un procédé *electroless* par réduction chimique auto-catalytique.

L'originalité de notre procédé réside dans la modification des étapes de fonctionnalisation et de sensibilisation du substrat. En effet, la synthèse et l'optimisation d'un sol de zirconium contenant des nanoparticules d'or de 2,5 nm de diamètre (Au/ZrO<sub>2</sub>) par un procédé sol-gel, ainsi que son dépôt sous forme de film mince sur substrat de silicium ont permis la conception de films d'or adhérents et d'épaisseur contrôlée, pouvant atteindre plusieurs micromètres d'épaisseur sans délamination. Cette méthode permet de simplifier les méthodes d'accroche habituelles, dans la mesure où elle s'effectue à température ambiante et ne nécessite pas l'utilisation d'atmosphère inerte.

Le sol de Au/ZrO<sub>2</sub> étant stable sur une longue période, il peut être conservé longtemps et réutilisé. La durée de formation du film mince de Au/ZrO<sub>2</sub> se limite au temps nécessaire pour revêtir le substrat et au temps de séchage du film (respectivement 10 s et 2h). Nous avons également étudié différentes conditions du bain de réduction chimique pour obtenir des films d'or d'épaisseur comprise entre 50 nm et 1 µm, selon les proportions entre le précurseur d'or (HAuCl<sub>4</sub>) et le réducteur (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) introduites et le nombre de réductions effectuées. Toutes les étapes de ce procédé d'élaboration sont parfaitement compatibles avec les méthodes de micro-fabrication.

Bien que la variation des conditions expérimentales étudiées fasse apparaître des morphologies et des états de surface différents des films d'or, la porosité générée au sein de ces films n'est pas contrôlée. Pour obtenir des matériaux d'électrodes performants, il est nécessaire qu'ils présentent la plus grande surface spécifique possible mais également une taille de pores contrôlée et adaptée à la nature de l'électrolyte.

Ainsi, dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'état de l'art des différentes méthodes permettant de générer des pores dans des films minces d'or et développé une méthode originale à partir d'une technique de *templating* par des microsphères de polystyrène.

Le procédé d'élaboration de ces films consiste en l'alternance de dépôts de films minces d'or de faible épaisseur (20 nm) et de monocouches de billes de polystyrène de taille calibrée (≈ 20 nm). Par cette méthode nous avons pu concevoir des films d'or nanoporeux dont la taille des pores (20 nm) est contrôlée par le diamètre des microsphères de polystyrène. La taille de pores a été choisie en adéquation avec l'emploi d'un gel polymérique en tant qu'électrolyte. De plus il a été démontré que la porosité est interconnectée dans l'intégralité du volume du matériau. Les films d'or nanoporeux élaborés peuvent atteindre une épaisseur de l'ordre de 1,2 µm. Il s'agit de la première réalisation de structuration de films d'or poreux associant la méthode de *templating* et le dépôt par réduction chimique auto-catalytique. Cette technique *electroless*, contrairement aux méthodes de métallisation classique (pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, dépôt électrolytique), permet de s'abstenir de la présence d'un substrat conducteur ou du dépôt d'une pré-couche métallique. D'autre part, Cette méthode est particulièrement intéressante car la principale autre méthode de formation de films d'or poreux (le *dealloying*), n'est pas compatible avec les procédés de micro-fabrication. L'approche que nous avons exploitée est polyvalente car l'ajustement de la taille des pores peut se faire en modifiant la taille des billes de polystyrène (*template*).

Dans la seconde partie du chapitre 3, nous avons développé des électrodes de micro-supercondensateurs en configuration planaire interdigitée en utilisant un procédé de

photolithographie. Le principal avantage de ce procédé de micro-fabrication est de déposer sur le substrat de silicium les deux électrodes simultanément avec une résolution micrométrique. La réalisation des micro-électrodes à partir de notre procédé d'élaboration de films d'or nanoporeux a été effectuée avec une résolution maximale de 5  $\mu\text{m}$ . De plus, les motifs ne présentent aucune croissance métallique non-désirée entre les deux électrodes.

Le procédé d'élaboration original que nous avons mis au point permet donc de structurer les films d'or utilisés en tant qu'électrodes de micro-supercondensateurs avec une porosité contrôlée, tout en conservant une bonne conductivité électrique.

Après incorporation de l'électrolyte polymère gélifié dans la structure poreuse des micro-électrodes, nous avons ainsi pu réaliser la première démonstration d'un micro-supercondensateur tout-solide à base d'or nanoporeux intégré sur substrat de silicium.

Le quatrième et dernier chapitre était consacré aux caractérisations électrochimiques des films d'or élaborés dans différentes conditions et de micro-supercondensateurs complets.

Les électrodes en or ont été caractérisées en configuration à trois électrodes dans un électrolyte liquide (KOH, 1M). Nous avons ainsi mis en évidence leur comportement capacitif. La capacité des électrodes s'est révélée être dépendante de la géométrie de l'électrode. L'électrode en géométrie *interdigitée* a donné les résultats les plus pertinents.

Dans un second temps, les micro-supercondensateurs complets incorporés d'électrolyte polymère gélifié ont été caractérisés électrochimiquement. Nous avons montré l'influence des dimensions caractéristiques des micro-électrodes interdigitées. Les valeurs de capacité surfacique des micro-supercondensateurs sont encourageantes puisqu'elles s'élèvent à plus de 200  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette valeur est plus faible que celles obtenues avec des électrodes en carbone mais reste prometteuse.

Ces travaux originaux sont prometteurs et nous ouvrent de nombreuses perspectives :

Dans un premier temps, il sera intéressant de poursuivre l'étude sur le matériau d'électrode. L'objectif premier serait d'augmenter l'épaisseur du film. En effet, la capacité surfacique serait augmentée en conséquence. Ce paramètre est de première importance pour notre micro-supercondensateur, notamment si l'on souhaite l'intégrer sur les circuits électroniques d'un objet communicant.

Afin d'augmenter la puissance disponible, il sera intéressant d'améliorer, toujours au niveau de l'électrode, la résistance série équivalente. Il s'agira d'optimiser les caractéristiques physiques (épaisseur, continuité...) des couches d'or déposées entre les couches d'assemblages de microsphères de polystyrène. Par ailleurs, des travaux d'optimisation au niveau de l'incorporation de l'électrolyte polymère gélifié à base de PVA pourront être menés afin d'améliorer le contact entre l'électrolyte et l'électrode en or.

L'utilisation d'électrolytes de type ionogel permettra également d'améliorer les performances des micro-supercondensateurs. En effet, les ionogels présentent des conductivités ioniques plus importantes, permettant ainsi d'accroître la capacité surfacique des micro-dispositifs. De plus, la fenêtre électrochimique étant plus grande, l'énergie stockée sera plus importante.

## Conclusion générale

La couche d'accroche originale se révèle être polyvalente. Nous pouvons ainsi l'utiliser pour déposer des films minces d'or poreux sur une grande variété de substrats. Des premiers tests ont été menés avec succès pour intégrer des films d'or sur du *Kapton* (substrat souple) grâce à notre couche d'accroche. Ceci ouvre la voie au développement de micro-supercondensateurs souples pouvant se marier avec les futurs développements de l'électronique souple.

A plus long terme, il faudra envisager d'intégrer ce type de micro-supercondensateurs dans des objets connectés comme source d'énergie principale ou comme assistance à une autre source telle que des micro-batteries. Ceci nécessitera d'affiner le procédé technologique de fabrication pour une intégration en 3D. Cette étape est extrêmement importante et peut être difficile à mener. Cependant, cette perspective a été prise en compte tout au long de la thèse afin de faciliter cette intégration. Ainsi le procédé a été pensé pour être au maximum compatible avec une intégration collective en post-procédé en ne mettant en jeu que des solvants et des températures peu élevées (< 150 °C).

---

## ***Production scientifique***

---

### **Publications**

#### **Porous Gold Films Fabricated by Wet-Chemistry Processes,**

A Pastre\*, O Cristini, A Boé, K Raulin, B Grimbert, F Chassagneux, N Rolland, and R Bernard, *Journal of Nanomaterials* (2016), DOI : 10.1155/2016/3536153

(Facteur d'impact (2017) : 1, 871)

#### **Zirconia coating for enhanced thermal stability of gold nanoparticles,**

A Pastre, O Cristini-Robbe, L Bois, F Chassagneux, D Branzea, A Boé, C Kinowski, K Raulin, N Rolland and R Bernard\*, *Mater. Res. Express* 3 (2016), DOI : 10.1088/2053-1591/3/1/015002

(Facteur d'impact (2016) : 1,068)

#### **Combination of porous silica monolith and gold thin films for electrode material of supercapacitor,**

A Pastre, O Cristini-Robbe, A Boé, K Raulin, D Branzea, H El Hamzaoui, C Kinowski, N Rolland and R Bernard\*, *Mater. Res. Express* 2 (2015), DOI : 10.1088/2053-1591/2/12/125001

(Facteur d'impact (2016) : 1,068)

#### **Control of gallium incorporation in sol-gel derived $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ thin films for photovoltaic applications,**

Y Bourlier, O Cristini Robbe, C Lethien, P Roussel, A Pastre, M Zegaoui, N Rolland,

M Bouazaoui, R Bernard\*, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015), DOI : 10.1016/j.materresbull.2015.04.016

(Facteur d'impact (2015) : 2,47)

### **Communications orales**

#### **Sol-gel deposited porous silica for embedded micro-supercapacitors**

A Pastre, K Raulin, R Bernard, A Boé, O Cristini, H El Hamzaoui, M Bouazaoui, N Rolland, *Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage d'Energie (JNRSE), Laboratoire LAAS de Toulouse* (2013)

#### **Gold-based micro-supercapacitor**

A Pastre, K Raulin, R Bernard, A Boé, O Cristini, N Rolland, *1<sup>st</sup> International Conference on Nanotechnology, Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications (NanoEnergy), University College of London* (2014)

#### **Élaboration de micro-supercondensateurs ( $\mu$ -S.C.) pour nœuds de réseaux de capteurs**

A Pastre, R Bernard, A Boé, O Cristini, N Rolland, *Séminaire interne Doctorants IRCICA* (2015)

#### **Micro-supercapacitor based on nanoporous gold (NPG) films**

A Pastre, R Bernard, A Boé, O Cristini, N Rolland, *11<sup>th</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (Nanosmat), Universidade de Aveiro* (2016)

## **Communications par affiches**

### **Sol-gel deposited porous silica for embedded supercapacitors**

A Pastre, K Raulin, R Bernard, A Boé, O Cristini, H El Hamzaoui, M Bouazaoui, N Rolland, *Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage d'Energie (JNRSE), Laboratoire TIMA de Grenoble (2012)*

### **Contrôle de la porosité dans des films d'or pour micro-supercondensateurs**

A Pastre, K Raulin, R Bernard, A Boé, O Cristini, N Rolland, *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique (JNRDM), École centrale de Lille (2014)*

### **Porosity engineering within gold films for micro-supercapacitors**

A Pastre, K Raulin, R Bernard, A Boé, O Cristini, N Rolland, *Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage d'Energie (JNRSE), Laboratoire SYMME d'Annecy (2014)*

### **Élaboration de micro-supercondensateurs ( $\mu$ -S.C.) pour nœuds de réseaux de capteurs**

A Pastre, R Bernard, A Boé, O Cristini, N Rolland, *Séminaire interne Doctorants IRCICA (2015)*

### **Élaboration de micro-supercondensateurs pour nœuds de réseaux de capteurs**

A Pastre, R Bernard, A Boé, O Cristini, N Rolland, *Séminaire interne Nouveaux entrants IEMN (2015)*

### **Élaboration de micro-supercondensateurs ( $\mu$ -S.C.) pour nœuds de réseaux de capteurs**

A Pastre, R Bernard, A Boé, O Cristini, N Rolland, *Séminaire Doctoriales® Lille Nord de France (2016)*

---

## **Activités complémentaires**

---

### **Activités d'enseignement**

2015-2017 : Enseignement de Travaux Pratiques (128H)

Niveau : 1<sup>ère</sup> année de DUT Mesures Physiques (IUT de Lille)

Disciplines : - Structure et propriété des matériaux (60H)  
- Mécanique (Physique) (68H)

### **Activités d'encadrement en laboratoire**

Encadrement d'un stagiaire de 2<sup>ème</sup> année de DUT Mesures Physiques (IUT de Valenciennes) pendant 10 semaines : « Caractérisations électriques de micro-supercondensateurs pour le développement de nouvelles micro-sources d'énergie ».

### **Responsabilités collectives**

2014-2017 : Gestion du stock de produits chimiques du laboratoire ;  
Commandes de petit matériel de laboratoire et de produits chimiques

2014 : Membre du comité d'organisation étudiant de la conférence internationale *IEEE International Radar Conference*, Lille Grand Palais

2015 : Co-organisateur et chairman lors du séminaire interne « Journée des Doctorants IRCICA »

2016 : Membre du comité d'organisation étudiant de *l'European-Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting*, Lille Grand Palais

### **Formations doctorales professionnelles**

#### **Formations à la pédagogie universitaire** \_\_\_\_\_

« Le métier d'enseignant-chercheur » (Conférence)	2 crédits
« Prise en charge de l'aspect professionnel de la fonction d'enseignant »	10 crédits
« Préparer un oral pédagogique »	7 crédits

#### **Formations sur la construction d'un projet professionnel** \_\_\_\_\_

« Construire son projet professionnel d'après-thèse »	15 crédits
« Les fondamentaux du management d'équipe »	7 crédits

#### **Formation sur la connaissance des organisations et environnement socio-économique** \_\_\_\_\_

« Doctoriales® - Séminaire annuel résidentiel pour préparer les doctorants à intégrer l'entreprise »	25 crédits
--	------------

