

Université du Québec
INRS Énergie, matériaux et télécommunications

**L'ÉLECTRODÉPOSITION D'OXYDE DE RUTHÉNIUM SUR DES SUBSTRATS
INTERDIGITÉS POUR LE MICROSTOCKAGE D'ÉNERGIE**

Par
Kevin Armstrong

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury
et examinateur interne

Mohamed Mohamedi,
INRS Énergie, matériaux et
télécommunications

Examineur externe

Dominic Rochefort
Département de chimie
Université de Montréal

Directeur de recherche

Daniel Guay, INRS Énergie, matériaux et
télécommunications

RÉSUMÉ

Le développement de circuits intégrés nécessitant de faibles puissances d'alimentation (comme les senseurs, les microprocesseurs ou les puces de communications mobiles) ont fait augmenter la popularité des réseaux de capteurs sans-fil dans de nombreuses applications comme le transport, la médecine, l'environnement et la sécurité publique. Conséquemment, la demande pour des sources énergétiques compactes intégrées à la proximité du circuit électronique qu'elles alimentent et pouvant opérer dans diverses conditions a explosé. Les microscondensateurs (μ -SC) peuvent jouer ce rôle, avec leur grande réversibilité du stockage de charges, leurs taux de charges et de décharge élevés et leur durée de vie substantielle (de quelques dizaines de milliers de cycles). Une avenue intéressante pour fabriquer de tels dispositifs de stockage est l'utilisation de microélectrodes interdigitées planes, fabriquées selon des techniques de photolithographie conventionnelles sur silicium et pouvant supporter un matériau pseudocapacitif. Dans cette étude, le dioxyde de ruthénium hydraté ($\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou hRuO_2) a été sélectionné pour remplir ce rôle, dû à ses propriétés exceptionnelles. De surcroît, le hRuO_2 peut être électrodéposé sur des substrats de formes géométriques diverses, alors que déjà plusieurs techniques versatiles ont été identifiées dans la littérature. Bien que le prix du ruthénium puisse être considéré comme un obstacle, les faibles quantités utilisées sur chaque microdispositif ne représentent qu'une portion marginale de son coût total.

Le principal défi des μ -SC de prochaine génération est de combiner une puissance et une énergie élevées. Les microélectrodes planaires interdigitées aux paramètres géométriques optimisés y contribuent en maximisant la puissance d'un μ -SC par l'abaissement de sa constante de cellule. La densité d'énergie du matériau actif qu'on y dépose varie également par rapport à ses dimensions et de la technique de déposition. De toutes celles existantes, c'est l'électrodéposition qui demeure la plus simple à mettre en place et à exécuter pour adjoindre à des substrats performants cet excellent candidat qu'est le hRuO_2 , en tenant compte des contraintes citées plus tôt. Elle est également rapide et peu onéreuse. Cette étude a conduit au développement d'un protocole d'électrodéposition novateur par voltampérométrie impulsionnelle. La résolution spatiale suffisante de celui-ci permet d'obtenir les microdispositifs interdigités visés. L'étude des impacts de la nature de la couche métallique du substrat, de certains paramètres de déposition clés et des traitements post-déposition sur les performances permet leur maximisation.

L'adjonction du travail des deux équipes de recherche a été essentielle au projet. L'aspect de l'optimisation du stockage énergétique fait l'objet de cet ouvrage, tandis que l'augmentation de la puissance via la configuration et la fabrication des systèmes interdigités est l'apanage des collaborateurs du LAAS-CNRS. Ultiment, le travail des deux équipes de recherche a permis la fabrication de microdispositifs planaires interdigités sur titane au pouvoir de stockage énergétique de cellule élevé (environ $8 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $1 \times 10^{-2} \text{ Wh}\cdot\text{cm}^{-3}$), présentant des temps caractéristiques de réponses très faibles (environ 20 ms) et des puissances impressionnantes (environ $3 \times 10^2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $3 \times 10^3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$), des valeurs parmi les meilleures rapportées à ce jour dans la littérature pour des microdispositifs de stockage énergétique.

Kevin Armstrong

Daniel Guay

REMERCIEMENTS

D'abord, mes remerciements vont à l'endroit de mon directeur de recherche, le P^R Guay. Sa sagesse, sa très grande expertise, ses conseils judicieux sa patience et surtout sa compréhension en font un encadrant formidable. Il m'a permis de progresser dans mon cheminement, tant au niveau personnel que professionnel. Si j'avais des doutes sur la pertinence de terminer une maîtrise dans le domaine avant de m'y engager, il les a tous dissipés. Cette expérience me suivra toute ma vie.

Ensuite, je ne peux passer à côté de toutes les personnes formidables qui forment son groupe de recherche, à commencer par les deux associés. Julie a su me transférer de façon claire et précise les notions et les résultats découlant des travaux qui ont précédé le projet à l'été 2010. Je ne pourrai oublier son enthousiasme, sa présence pour assurer les opérations courantes et sécuritaires des laboratoires et sa générosité, elle qui s'occupe de nous comme de ses enfants (entre autres au niveau des gâteaux!). Sébastien, le bout en train, m'a aiguillé au jour le jour au travers mes questions les plus simples comme les plus farfelues, sur le projet autant que sur l'électrochimie de manière générale. Son dosage est systématiquement adéquat entre les moments sérieux, où son vaste bagage de connaissances ressort du lot, et ceux où ses blagues et son attitude rendent les journées moroses plus faciles à aborder. Ensuite, vient évidemment les membres du groupe: Erwan, Régis, Manu, Jules, Romain, Claudie, Bruno et tous les autres, stagiaires comme étudiants, qui ont joint et/ou quitté les rangs de 2011 à 2014. Je garderai des souvenirs intarissables des bons moments passés ensemble et des échanges animés (voire des débats!) sur des questions scientifiques, souvent ne serait-ce que pour satisfaire notre goût du dépassement et notre curiosité. Également, je tiens à souligner les belles rencontres faites dans les autres groupes de recherches du Centre, comme David, Sébastien H., Maxime, Régis, Sébastien V. et tous les autres que je ne peux nommer, faute d'espace. J'aurais tant de bons mots à dire de vous! Vous avez tous contribué à rendre ces années inoubliables. Dans cette ordre d'idée, je dois remercier tout le personnel de l'INRS-ÉMT pour son support tout au long de ma maîtrise: Hélène T., Hélène S, Louise, Sylvain, George et tous les autres. Que ce soit au niveau académique, du bâtiment, informatique, des fournitures, de la réception des marchandises ou de tout autres services offerts, vous contribuez souvent dans l'ombre à la réussite des recherches qui se mènent entre les murs du Centre, et je ne peux que vous en être reconnaissant et vous levez mon chapeau pour tout le travail accompli.

En terminant, Audrée, la femme de ma vie , les mots ne peuvent décrire toute l'admiration que j'ai pour toi, qui a su endurer mon duo boulot/maîtrise qui a allongé trop de mes soirées jusqu'à tard dans la nuit. La distance et les sacrifices n'ont pas empêché ton appui et tes encouragements, qui m'ont été essentiels pour arriver au bout de cet ouvrage. Je t'aime mon amour.

Je compléterai cette section avec une citation de l'ancien président américain Theodore Roosevelt. Elle me fût fort utile durant les moments plus éprouvants, où la science semblait vouloir se jouer de moi et que les murs se dressaient devant les objectifs. Je l'ai depuis en tête lors de périodes où l'appréhension de l'échec pèse lourd, et ce peu importe les circonstances;

« *I* t is not the critic who counts; not the man who points out how the strong man stumbles, or where the doer of deeds could have done them better. The credit belongs to the man who is actually in the arena, whose face is marred by dust and sweat and blood, who strives valiantly; who errs and comes short again and again; because there is not effort without error and shortcomings; but who does actually strive to do the deed; who knows the great enthusiasm, the great devotion, who spends himself in a worthy cause, who at the best knows in the end the triumph of high achievement and who at the worst, if he fails, at least he fails while daring greatly. So that his place shall never be with those cold and timid souls who know neither victory nor defeat.»

– **Theodore Roosevelt**

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	III
REMERCIEMENTS	V
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTES DES FIGURES	XI
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XVII
INTRODUCTION : 1L'énergie électrique embarquée : portrait actuel	1
CHAPITRE 1 : Mise en contexte	7
1.1. Survol des sources énergétiques embarquées miniaturisables	7
1.1.1. Accumulateurs électrochimiques	7
1.1.2. Accumulateurs électrostatiques	8
1.2. Limitations des systèmes énergétiques embarqués	10
1.3. Problématique	11
1.4. Objectifs de la recherche	11
1.5. Approche retenue	12
CHAPITRE 2 : Considérations théoriques	16
2.1. Type de stockage de charges au sein d'un matériau pseudocapacitif	16
2.1.1. Charges capacitives	16
2.1.2. Supercondensateurs & pseudocapacité	19
2.2. Matériaux pseudocapacitifs	21
2.3. Mesures expérimentales de l'énergie et de la puissance	22
2.4. Nature et caractéristiques du RuO ₂	24
2.4.1. Généralités	25
2.4.2. Propriétés physico-chimiques	25
2.4.3. Stockage de charges	27

2.4.4.	Performances électrochimiques	28
2.5.	Complexes ruthéniques en solution	29
2.5.1.	Généralités	29
2.5.2.	Stabilité des complexes	30
2.5.3.	Complexes polymériques	31
2.5.4.	Milieus chlorés	31
2.6.	Synthèse du hRuO ₂ par électrodéposition	33
2.6.1.	Régime cathodique	33
2.6.2.	Régime anodique	34
2.6.3.	Variables de déposition	34
CHAPITRE 3 : Méthodologie expérimentale		36
3.1.	Fabrication des substrats	36
3.2.	Déposition de hRuO ₂	37
3.2.1.	Montages expérimentaux	38
3.2.2.	Protocole de déposition #1	41
3.2.3.	Protocole de déposition #2	43
3.3.	Caractérisations des dépôts	45
3.3.1.	Techniques électrochimiques	45
3.3.2.	Techniques physico-chimiques	46
3.4.	Calculs et autres équations	47
3.4.1.	Capacité spécifique d'un dépôt par voltampérométrie cyclique	47
3.4.2.	Capacité spécifique d'un dépôt par spectroscopie d'impédance électrochimique	48
3.4.3.	Capacités théoriques des films de hRuO ₂	49
3.4.4.	Résistance électrique des substrats plans et interdigités	50
3.4.5.	Circuits équivalents	51
3.4.6.	Puissance spécifique d'un dépôt par spectroscopie d'impédance électrochimique	54
3.4.7.	Temps de décharge caractéristique d'un dépôt par spectroscopie d'impédance électrochimique	54
CHAPITRE 4 : Déposition de hRuO₂ par voltampérométrie cyclique		56
4.1.	Voltammogrammes	56
4.1.1.	Fenêtre de travail	56

4.1.2.	Voltammogrammes de déposition	58
4.1.3.	Voltammogrammes de caractérisation	60
4.2.	Vieillessement de la solution de déposition	61
4.3.	Influence des différentes variables de déposition sur la capacité spécifique	64
4.3.1.	Température du bain de déposition (T_{BAIN})	64
4.3.2.	Potentiel de la borne cathodique (U_C)	65
4.3.3.	Vitesse de balayage (v_B) en déposition	66
4.3.4.	Densités de courant (j) et masses spécifiques	67
4.3.5.	Capacités spécifiques en fonction du nombre de cycles	70
4.3.6.	Influence des variables de déposition sur la capacité	72
4.4.	Caractérisations physico-chimiques	73
4.4.1.	Microscopie électronique à balayage	73
4.4.2.	Vitesse de balayage (v_B) en caractérisation	76
4.4.3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	77
4.4.4.	Stabilité des dépôts	80
4.4.5.	Autres caractérisations physico-chimiques possibles	82
4.5.	Influence des substrats sur les performances	83
4.5.1.	Conductivité des substrats	83
4.5.2.	Adhérence du matériau actif	85
4.5.3.	Analyse des impacts de la conductivité et de l'adhérence par rapport au substrat	89
4.5.4.	Résultats obtenus avec le protocole #1 sur les substrats multicouche	91
4.6.	Application du protocole #1 aux microdispositifs interdigités	92
CHAPITRE 5 : Déposition de hRuO₂ par voltampérométrie impulsionnelle		96
5.1.	Essais préliminaires sur les microdispositifs	96
5.2.	Transition vers la voltampérométrie impulsionnelle	102
5.3.	Définition du protocole #2 en voltampérométrie impulsionnelle	103
5.3.1.	pH du bain de déposition (pH_{BAIN})	103
5.3.2.	Température (T_{BAIN}) et agitation du bain de déposition	105
5.3.3.	Nombre de séquences de déposition	106
5.3.4.	Temps de résidence (t_A , t_C et t_{OFF}) aux potentiels choisis lors des séquences impulsions	107
5.3.5.	Traitements post-déposition	110
5.3.6.	Potentils des impulsions effectives cathodiques et anodiques (U_A et U_C)	114

5.3.7.	Courants enregistrés lors des séquences d'impulsions et dynamique de déposition en régime impulsionnel	116
5.4.	Caractérisations physico-chimiques des dépôts du protocole #2	119
5.4.1.	Microscopies électroniques et optiques	120
5.4.2.	Caractérisations électrochimiques sur les substrats interdigités de titane	123
5.4.3.	Performances électrochimiques des systèmes finaux	129
5.5.	Limites du protocole #2	136
5.5.1.	Stabilité mécanique de la couche active : vers une capacité spécifique maximale	136
5.5.2.	Résolution spatiale sur les microdispositifs : vers une puissance spécifique maximale	139
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	141
	Appendice A	146
	Appendice B	153

LISTES DES FIGURES

Figure 1: Diagramme de Ragone des différentes sources énergétiques fréquemment rencontrées.....	10
Figure 2: Schéma du microdispositif planaire interdigité visé par la présente étude et identification des quatre paramètres géométriques de ceux-ci.....	15
Figure 3: Représentation générale de la structure de la double-couche montrant différentes régions d'adsorption de cations hydratés et d'anions moins hydratés.....	19
Figure 4: Structure cristalline de type rutile.....	26
Figure 5: Représentation idéalisée à un seul électron du diagramme d'énergie de l'oxyde de ruthénium anhydre présentant des interactions métal-métal négligeables	27
Figure 6: Schéma fractal des ramifications des chemins de conduction protique dans le RuO ₂ anhydre et le (b) hRuO ₂ hydraté.....	28
Figure 7: Exemple d'une configuration octaédrique de l'espèce ruthénique Ru(OH) ₃ Cl•2H=O.....	32
Figure 8: Montages expérimentaux de déposition avec le protocole #1 et le protocole #2.....	39
Figure 9: Comparatif schématisé des signaux appliqués en potentiel avec le protocole #1 et avec le protocole #2.....	44
Figure 10: Représentation schématique du processus de charge/décharge au sein de nanoparticules de hRuO ₂	49
Figure 11: Circuit équivalent pour une électrode exhibant une résistance faradique parallèle avec une capacité de double-couche.....	51
Figure 12: Circuit équivalent schématique pour une électrode poreuse dans laquelle les capacités sont distribuées.....	52
Figure 13: Voltammogramme cyclique à 5 mV·s ⁻¹ d'une lamelle de titane de 500 nm x 1 cm ² dans l'électrolyte support du bain de déposition.....	57
Figure 14: Voltammogrammes cycliques à 10 mV·s ⁻¹ lors de la déposition d'oxyde de ruthénium sur une lamelle de titane de 500 nm x 1 cm x 1 cm à différents stades de la croissance	58
Figure 15: Voltammogrammes cycliques de caractérisation de dépôts du protocole #1	60
Figure 16: Impact du vieillissement de la solution mère de déposition sur son pH et sur la capacité obtenue pour des dépôts de 60 cycles	62

Figure 17: Impact de la température du bain de déposition sur la capacité spécifique pour des dépôts de 60 cycles.....	65
Figure 18: Impact du potentiel de la borne de déposition cathodique (U_c) sur la capacité spécifique de dépôts de 60 cycles.....	66
Figure 19: Impact de la vitesse de balayage en déposition sur la capacité spécifique de dépôts de 250 minutes.....	67
Figure 20: Densité de courant du pic A_1 des voltammogrammes de déposition en fonction du temps écoulé pour trois vitesses de balayage distinctes en déposition.....	68
Figure 21: Capacité spécifique calculée de dépôts réalisés pour différents de déposition en fonction de la masse spécifique	69
Figure 22: Capacités spécifiques calculées en fonction du nombre de cycles de déposition	71
Figure 23: Cliché en microscopie électronique à balayage d'un dépôt de 60 cycles réalisé avec le protocole #1.....	74
Figure 24 : Clichés MEB de dépôts réalisés avec un nombre variable de cycles de déposition avec le protocole # 1 sur les lamelles de titane de 500 nm.....	75
Figure 25: Capacités spécifiques calculées en fonction de la vitesse de balayage pour un dépôt de 50 cycles recuit et un non recuit.....	77
Figure 26: Exemple d'un diagramme de Nyquist type obtenu en spectroscopie d'impédance électrochimique pour un dépôt de 60 cycles avec le protocole #1 et méthode graphique employée pour évaluer la RÉS et la RÉD.....	78
Figure 27: Variation de la RÉD et de la RÉS mesurées en fonction du nombre de cycles de déposition pour un dépôt de 60 cycles réalisé avec le protocole #1.....	79
Figure 28: Capacité spécifique imaginaire en fonction de la fréquence d'analyse en SIÉ pour un dépôt de 60 cycles avec le protocole #1 et méthode graphique d'évaluation du temps de décharge caractéristique	79
Figure 29: Variation du temps caractéristique de décharge en fonction du nombre de cycles de déposition avec le protocole #1	80
Figure 30: Variation de la capacité spécifique d'un dépôt de 60 cycles réalisé avec le protocole #1 en fonction du nombre de cycles de caractérisation.....	81
Figure 31: Variation de la capacité spécifique de dépôts de 60 cycles du protocole #1 en fonction de la vitesse de balayage pour deux substrats de titane d'épaisseurs différentes.....	84

Figure 32: Capacités spécifiques initiales et résiduelles après chacun des tests de la batterie d'adhérence de dépôts de 60 cycles selon le protocole #1.....	88
Figure 33: Variation de la capacité spécifique mesurée en fonction de la vitesse de balayage en caractérisation pour des dépôts de 60 cycles avec le protocole #1 sur des substrats de nature variée	91
Figure 34: Capacités spécifiques pour des dépôts de 500 à 5000 séquences d'impulsions dans les conditions indiquées et microscopies optiques de ces mêmes dépôts.....	107
Figure 35: Capacité spécifique en fonction de la durée des impulsions anodique et cathodique pour des dépôts de 1500 séquences.....	108
Figure 36: Capacité maximale calculée en SIÉ pour des dépôts de 600 séquences d'impulsions en fonction du temps du recuit	111
Figure 37: Voltammogrammes de trois échantillons ayant passé 8 heures sous un vide de 10^{-8} Torr et dont les temps des bornes anodiques et cathodiques ont été variés.	113
Figure 38: Capacités spécifiques calculées en fonction de la vitesse de balayage pour les trois échantillons de la figure 37.....	113
Figure 39: Capacités maximales calculées en fonction du potentiel de la borne anodique	114
Figure 40: Capacités maximales calculées en fonction du potentiel de la borne cathodique	115
Figure 41: Voltammogramme de caractérisation d'un dépôt non recuit dans une solution de 10^{-1} M KCl et de 10^{-2} M HCl.....	116
Figure 42: Densité de courant mesurée lors d'une déposition selon le protocole #2 en fonction du potentiel appliqué sur un microdispositif de titane avec $i = 10 \mu\text{m}$ et densité de courant mesurée sur toute la durée de cette déposition	118
Figure 43: (a) Voltammogrammes de dépôts de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur des substrats interdigités de titane et capacités spécifiques calculées en fonction de la vitesse de balayage en caractérisation pour ces mêmes dépôts.....	124
Figure 44: Modélisation des données de spectroscopie d'impédance électrochimique du dépôt sur Ti 500 nm ($i = 100 \mu\text{m}$) de la figure 43.....	125
Figure 45: Voltammogrammes de caractérisation d'un dépôt de 500 séquences avec le protocole #2 sur un substrat multicouche Ti/Au/Ti.....	130
Figure 46: (a) Voltammogrammes de dépôt de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur les trois types de substrats à l'étude et C_s calculées en fonction de la v_B pour ces mêmes dépôts.	131

Figure 47 : Spectroscopie d'impédance électrochimique de dépôts de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur les trois types de substrats à l'étude	132
Figure 48 : Variation de la capacité spécifique d'un dépôt de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 en fonction du nombre de cycles de caractérisation pour trois substrats différents.....	133
Figure 49 : Comparatif des énergies et des puissances spécifiques de microdispositifs rapportées dans la littérature pour trois grandes classes de matériaux actifs	135
Figure 50: Comparatif des énergies et des puissances volumiques de microdispositifs rapportées dans la littérature pour trois grandes classes de matériaux actifs	135
Figure 51: Microscopies électroniques à balayages de dépôts de 700 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur un substrat interdigité de Ti (500 nm) et de la tranche d'un doigt d'un dépôt de 500 séquences d'impulsions sur un substrat Ti (100 nm) / Au (300 nm) / Ti (100 nm).....	137
Figure 52: Microscopies électroniques à balayage d'un dépôt de 120 cycles réalisé avec le protocole #1 sur une lamelle de Pt (120 nm).	138

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Caractéristiques importantes des accumulateurs électrochimiques fréquemment rencontrés.....	8
Tableau 2: Interprétation physique des équations décrivant la capacité selon la géométrie des armatures	18
Tableau 3: Correspondances entre les éléments de circuits électriques et leur relation mathématique en impédance.....	24
Tableau 4: Énergie libre de Gibbs pour les espèces ruthéniques aqueuses et ses oxydes.....	30
Tableau 5: Substrats fournis par le LAAS-CNRS utilisés pour les résultats rapportés dans cet ouvrage.....	37
Tableau 6: Paramètres expérimentaux du protocole de déposition par voltampérométrie cyclique de Hu de 1999.....	41
Tableau 7: Paramètres expérimentaux optimisés du protocole #1.....	42
Tableau 8: Paramètres expérimentaux optimisés du protocole #2.....	44
Tableau 9: Impact de la nature de la couche métallique du substrat sur les performances électrochimiques de dépôts de 60 cycles obtenus avec le protocole #1.....	85
Tableau 10: Microscopies optiques des dépôts de la figure 35 suite à la batterie de tests d'adhérence.....	86
Tableau 11: Résultats moyens obtenus pour les dépôts de 60 cycles avec le protocole #1 sur deux types de substrats de même épaisseur.....	90
Tableau 12 : Résultats clés du protocole #1 pour des dépôts de 60 cycles sur des lamelles multicouche.....	92
Tableau 13: Microscopies optiques et résistance interélectrodes de microdispositifs avant la déposition et suivant 60 cycles de déposition avec le protocole #1.....	93
Tableau 14: Clichés au microscope optique, résistance interélectrodes et capacité spécifique d'un microdispositif avant les impulsions et suivant 10 impulsions en voltampérométrie impulsionnelle.....	94
Tableau 15: Clichés au microscope optique, résistance interélectrode et capacité spécifique d'un microdispositif après 10 séquences d'impulsions suivies de 60 cycles de déposition avec le protocole #1.....	95
Tableau 16: Impact de la modification de quatre des paramètres expérimentaux du protocole #1 sur la résolution des dépôts obtenus.....	99
Tableau 17: Paramètres expérimentaux du protocole de déposition #2.....	119
Tableau 18: Micrographies au MÉB de dépôts du protocole #2 en fonction du nombre de séquences d'impulsions sur un substrat interdigité de Ti (500 nm).....	121

Tableau 19: Microscopies optiques de dépôts réalisés avec le protocole #2 sur des substrats interdigités de Ti (500 nm)	123
Tableau 20: Données et résultats électrochimiques de trois échantillons pour chacun des trois types de substrats étudiés.....	124
Tableau 21: Données et résultats électrochimiques collectés à partir de trois échantillons réalisés avec le protocole #2 sur des substrats multicouche Ti (100 nm) / Au (300 nm)/ Ti (100 nm) avec un interespace de 100 μm	130
Tableau 22 : Résultats moyens normalisés par rapport à la cellule pour les dépôts de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur les substrats multicouche	133
Tableau 23 : Tableau compilant les trois paramètres clés des performances électrochimiques obtenues avec les deux protocoles de dépositions élaborés au cours du projet.	142

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviations	Définitions
(am)	Amorphe
(g)	Phase gazeuse
(l)	Phase liquide
(s)	Phase solide
cm	Centimètres
C_s	Capacité spécifique
C_{MAX}	Capacité spécifique maximale
ÉCS	Électrode au calomel saturé (ang : SCE)
ÉNH	Électrode normale à hydrogène (ang : NHE)
f	Fréquence
G	Grossissement
hRuO ₂	Dioxyde de ruthénium hydraté
Hz	Hertz
i	Largeur de l'interespace entre les doigts des systèmes interdigités
j	Densité de courant (mA·cm ²)
j_{PIC}	Densité de courant mesurée au sommet d'un pic réactionnel lors de la déposition
K_s	Constante de solubilité
L	Longueur des doigts des systèmes interdigités
LIP	Liquides ioniques protiques
m	Mètre
M	Symbole générique désignant un élément métallique
MÉB	Microscopie électronique à balayage
MÉCQ	Microbalance électrochimique à cristal de quartz (ang : EQCM)
mm ²	Millimètre carré
N	Nombre de doigts des systèmes interdigités
n/a	Non-applicable
PCO	Potentiel en circuit ouvert (ang :OCP)
RÉD	Résistance équivalente distribuée (ang :EDR)
RÉS	Résistance équivalente série (ang :ESR)
R_I	Résistance entre les deux électrodes d'un substrat interdigité
RPM	Rotation par minute
s	seconde
SIÉ	Spectroscopie d'impédance électrochimique (ang :EIS)
T_{BAIN}	Température du bain de déposition
t_{BAIN}	Temps de vieillissement du bain de déposition
U_A	Potentiel de la borne anodique en VC / Potentiel de l'impulsion anodique efficace en voltampérométrie impulsionsnelle
U_C	Potentiel de la borne cathodique en VC / Potentiel de l'impulsion anodique efficace en voltampérométrie impulsionsnelle
U_{OFF}	Potentiel de l'impulsion de repos en voltampérométrie impulsionsnelle
U_{PIC}	Différence de potentiel mesuré au sommet d'un pic réactionnel lors de la déposition
V	Volt
v_B	Vitesse de balayage en voltampérométrie cyclique
VC	Voltampérométrie cyclique à balayage
w	Largeur des doigts des systèmes interdigités
τ_0	Temps de décharge caractéristique

INTRODUCTION

L'énergie électrique embarquée : portrait actuel

Besoins en énergie électrique embarquée

Le mode de vie que soutiennent présentement les sociétés dites développées requiert inéluctablement d'importantes sources d'énergie nomades. En 2010, l'humanité a eu recours à plus de 100 PWh [1] d'énergie pour assurer ses diverses activités. De ce chiffre, environ 41 PWh [2] proviennent directement d'une source non renouvelable, le pétrole, sous ces multiples formes plus ou moins raffinées. Plus important encore, la quasi-totalité de ces sous produits est destinée aux transports. Aux États-Unis par exemple, en 2009, la proportion dédiée au transport, tous moyens confondus, s'élevait à 61,5 %. Ainsi, au moins le quart de la consommation énergétique de l'humanité en 2010 est attribuable à la volonté inexorable des Hommes de mouvoir leurs biens ainsi qu'eux-mêmes.

Les demandes en énergie embarquée ont connu un important virage lors de l'essor de l'électrification. Désormais, l'énergie embarquée ne doit plus être convertie uniquement en énergie mécanique, mais également en énergie électrique en certaines circonstances. L'apport de courant électrique en zones isolées a d'abord motivé l'invention de machines capables de le générer sans être raccordées à un réseau de distribution. Ensuite, l'apparition de l'électronique a créé un important besoin; celui de disposer de sources énergétiques autonomes ayant des dimensions similaires à celles des appareils qu'elles alimentent. Puis, les percées technologiques dans ce domaine ont permis d'accéder au monde de l'informatique. Une nouvelle vague d'innovations plus évoluées prenait son essor, donnant lieu à la création de nouveaux besoins notamment dans le domaine de l'aérospatiale. Finalement, les dernières décennies ont été marquées par une course à la miniaturisation et à la démocratisation des appareils informatiques. L'accessibilité de plus en plus grande à des versions mobiles personnelles et à d'autres technologies de l'information miniaturisées pavent la voie à une croissance marquée de la demande pour des sources énergétiques nomades de faibles tailles dans la prochaine décennie. La section suivante traite un peu plus en détail de cette tendance vers la miniaturisation des sources énergétiques.

Miniaturisation des sources énergétiques embarquées

La miniaturisation des sources énergétiques prend son origine dans la possibilité pour un très grand nombre d'être humains de se déplacer sur de grandes distances à un coût raisonnable. Ceci a été rendu possible dès le début des années 1900 par l'invention et le développement d'avions, de voitures, de trains et de bateaux toujours plus performants. Au fur et à mesure que la technologie progressait, équiper ces engins de commodités nouvelles et des dernières avancées scientifiques devenait un incontournable. Cela a fait naître le besoin de disposer de sources d'énergie électrique mobiles, rechargeables et de capacités toujours plus importantes. C'est ainsi qu'est apparu le plus connu des systèmes actuels d'énergie embarquée de taille raisonnable, le couple alternateur / accumulateur au plomb, qu'on peut retrouver de nos jours dans des milliards de véhicules. Celui-ci est parfaitement adapté aux applications nomades pour lesquelles la densité énergétique n'est pas un critère *sine qua non*. Toutefois, le développement militaire sans précédent accompagnant les grandes guerres du siècle dernier de même que la course à l'espace ont propulsé les développements dans le domaine du stockage d'énergie vers des volumes toujours plus restreints. La découverte de la photolithographie en 1955 pour la production en masse de transistors coïncide avec l'arrivée sur le marché d'une foule d'appareils personnels portatifs. Dès lors, le poids, la densité énergétique et la sécurité des sources nomades devenaient des enjeux de premier plan. Suivant une loi empirique énoncée en 1965 par M. Gordon Moore (qu'il corrigea lui-même en 1973) voulant que le nombre de transistors des microprocesseurs double environ tous les deux ans, la course à la miniaturisation était lancée. Plus la taille des transistors devenait faible, plus les possibilités de créer des outils compacts et performants se concrétisaient, et avec elle le constat que les sources nomades de tailles équivalentes étaient indispensables.

Il est désormais connu que cette course à la miniaturisation des circuits intégrés a une fin. Les initiés de la photolithographie l'appellent «le mur», soit la limite industrielle à laquelle la résolution des processus de gravure est atteinte et ultimement la limite physique intrinsèque aux matériaux employés [3]. Compte tenu des coûts exorbitants pour s'y rendre, elle est pratiquement atteinte. Néanmoins, l'avènement des micro- et a fortiori de nanosystèmes permet d'envisager une multitude d'applications innovantes, dont celles centrées autour des réseaux de capteurs autonomes sans fil. À l'ère où la planète s'interconnecte au rythme des technologies de l'information qui émergent, quasiment tous les domaines du savoir peuvent en tirer profits. Qu'on pense au biomédical, à la domotique, au transport, à l'environnement ou à la sécurité, la

possibilité de transférer de l'information sans support physique d'un capteur vers un système la traitant est plus que prometteuse. Tout comme pour les premiers appareils portatifs, le défi principal est associé à la problématique de leur autonomie énergétique, autant au niveau de la charge disponible que de la durée de vie avant remplacement. La fabrication de microdispositifs de stockage (surface occupée de quelques mm²) présentant de fortes densités d'énergie et de puissance, en plus d'être intégrables aux circuits imprimés pour toute leur durée de vie utile, permettrait de lever un des verrous technologiques les plus importants auxquels le développement scientifique dans ce domaine fait actuellement face. Dans la section qui suit, quelques-uns des systèmes ayant prouvé leur valeur quant à la capacité dont ils disposent à stocker l'énergie à plus petites échelles et à la rendre mobile seront présentés, puis sommairement comparés.

Cadre du projet de recherche

Le projet de recherche qui fait l'objet du présent mémoire est issu d'une collaboration internationale entre la France (LAAS¹ - CNRS, Toulouse) et l'INRS-EMT (Varenes, Québec). Le LAAS-CNRS, associé à l'Université de Toulouse, est l'un des plus grands laboratoires du CNRS. Il se situe sur le site d'une des plus prestigieuses universités de France en chimie, l'Université Paul Sabatier. Il va sans dire que malgré qu'il puisse être dépeint dans ce cadre de recherche comme une simple porte d'entrée vers un réseau plus vaste, il est en soit un allié de choix pour le Québec dans les domaines de l'énergie, des matériaux et des télécommunications, mais également dans d'autres champs d'action débordant largement de l'aéronautique et de l'aérospatiale. Cette collaboration a débuté avec la mise en branle du projet AUTOSENS au LAAS-CNRS. Le bénéficiaire visé est l'industrie aéronautique et aérospatiale. Considérant les marges de profits toujours plus minces dégagées par les compagnies aériennes dues aux hausses des coûts du carburant, un réseau de capteurs autonomes dédié à la gestion de l'état structurel des composantes de l'aéronef permettrait de diminuer les coûts d'inspection et d'optimiser les marges de manœuvre lors du design et de l'ingénierie mécanique. Un tel réseau de capteurs doit posséder un système autonome et intégré de stockage énergétique pour être en mesure de communiquer et relayer l'information sans fil de manière fiable. En regard de toutes ces contraintes, le stockage d'énergie dans des microsupercondensateurs électrochimiques s'est avéré le choix le plus judicieux. À ce titre, le LAAS-CNRS développe depuis plus de cinq ans, via sa plateforme de microtechnologies, des filières technologiques sur silicium pour microsupercondensateurs. Le centre a entrepris d'explorer ce nouveau créneau de recherche pour répondre à des besoins vis-à-

¹ Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes.

vis de l'autonomie énergétique des réseaux de capteurs sans fil. D'abord, l'impression par jet d'encre et la sérigraphie ont été utilisées pour la préparation d'électrodes de charbon actif. Des résultats prometteurs ont été obtenus sur des électrodes planes. Cette percée scientifique a été mise en évidence dans un article de Pech & Brunet [4], dans lequel ils ont démontré que de tels supercondensateurs avaient une capacité maximale supérieure aux alternatives envisagées jusque-là. Afin d'augmenter la densité d'énergie, des matériaux de type pseudocapacitif, parmi lesquels figure le dioxyde de ruthénium (RuO_2), sont tout désignés.

L'intégration de ces microscondensateurs dans des dispositifs électroniques pose plusieurs défis technologiques et techniques, notamment en ce qui a trait à l'identification d'une méthode de déposition compatible avec l'utilisation d'électrodes interdigitées. Une telle configuration des électrodes combinée à des tailles de l'ordre du micromètre est souhaitable², car elle abaisse la résistance globale du système, ce qui favorise l'atteinte de puissances beaucoup plus élevées avec le même matériau énergétique déposé sur un substrat sans motif (plan), par exemple. Aussi, la compatibilité du procédé avec ceux utilisés lors de la microfabrication des autres composants électroniques est essentielle pour ultimement combiné dans un volume restreint le microsystème des capteurs sans fil, le stockage énergétique et l'électronique requise pour leur gestion. C'est précisément autour de ce défi que s'articulent ce projet et cette collaboration. L'INRS-EMT est en ce sens un partenaire tout désigné. Le professeur Daniel Guay, titulaire de la Chaire de recherche du Canada sur les nanomatériaux énergétiques, est reconnu comme un chef de file mondial dans le domaine des nanomatériaux appliqués aux systèmes énergétiques. Son équipe et lui-même explorent au sein de celle-ci de nouvelles pistes de recherche en vue de la création des nanomatériaux électrochimiques de pointe, dans l'optique de préparer le terrain aux technologies énergétiques du futur. Les applications visées concernent entre autres les supercapacités électrochimiques, soit le cœur de cette étude. L'expérience du groupe de recherche dans ce domaine et ses nombreuses compétences sur l'électrodéposition de matériaux énergétiques a ainsi été mise à profit pour venir en appui aux collègues français dans leur quête de systèmes autonomes embarqués miniaturisés parmi les plus performants réalisés à ce jour.

Les substrats utilisés au cours de cette étude ont pour la plupart été fabriqués par l'équipe du LAAS-CNRS via des procédés conventionnels de photolithographie sur silicium. Le matériau pseudocapacitif a ensuite été déposé sur ces couches métalliques conductrices par celle de

² Les raisons de ceci seront exposées en détail plus loin.

l'INRS-EMT. L'oxyde de ruthénium hydraté ($\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, noté hRuO_2 pour le reste de l'ouvrage) a été retenu, compte tenu de sa conductivité électrique similaire à celle d'un métal, de la réversibilité des réactions redox impliquées durant les processus de charge-décharge et de sa stabilité thermique et chimique [5]. La densité énergétique de ce matériau est des centaines de fois supérieure à celle d'un condensateur classique solide [6]. De plus, il peut être déposé sur des substrats à géométries variées; plusieurs techniques sont d'ailleurs décrites dans la littérature [7]. Dans le domaine précis des microsupercondensateurs, où le coût des matériaux ne représente qu'une infime partie du coût total du dispositif, l'utilisation du hRuO_2 et de métaux nobles, bien qu'onéreux, ne constitue pas un frein à leur emploi. Toutes ces caractéristiques font du hRuO_2 un excellent candidat pour remplir les conditions d'implantation étayées précédemment pour les éléments compacts de stockage d'énergie. Ainsi, il sera décrit plus loin comment le hRuO_2 peut être électrodéposé sur des substrats interdigités à partir d'un signal impulsif et d'une solution aqueuse de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, et ce avec une résolution spatiale adéquate. Il sera ensuite démontré que les microdispositifs ainsi fabriqués répondent à la problématique de laquelle découle ce projet.

Cette approche pluridisciplinaire (matériaux d'électrodes à l'INRS-EMT et microtechnologies au LAAS) trace la voie vers l'obtention de microdispositifs électrochimiques de stockage de l'énergie sur circuit intégré extrêmement performants. Dans un cadre plus large, cette collaboration sur un projet de recherche applicable au domaine de l'aéronautique n'est pas un heureux hasard. Le Québec est un pôle d'excellence de renommée internationale à ce niveau. L'industrie et la recherche en aéronautique occupent une place fondamentale dans l'économie de la province. Plus de 660 millions de dollars sont ainsi investis annuellement ici en recherches et développements, pour 70 % des dépenses totales canadiennes dans ce secteur. Les projets connexes mobilisent plus de 10 000 ingénieurs et scientifiques dans le secteur aérospatial. Le territoire de la province compte plus de 260 entreprises employant près de 43 000 personnes, soit la moitié de l'effectif canadien en aéronautique. La plupart de ceux-ci sont localisés dans la région de Montréal, où une personne sur 95 travaille dans ce secteur. Toutes ces statistiques font de la métropole québécoise la deuxième capitale mondiale de l'aéronautique par rapport à la densité d'emplois, derrière Seattle et devant Toulouse. Le pôle aéronautique québécois est solidement constitué autour de grands employeurs et d'équipementiers de niveau international. En outre, Montréal bénéficie de la présence des sièges sociaux d'organisations internationales telles que l'Organisation de l'aviation civile internationale (OACI), l'Association du transport aérien international (IATA) et le Conseil international de l'aviation d'affaires (IBAC). De surcroît, la région du Grand Montréal regroupe la plupart des centres d'excellence en entreprise

du Canada. Elle abrite le Consortium de recherche et d'innovation en aérospatiale au Québec (CRIAQ), un réseau d'innovation unique au monde de collaborations industrielles et universitaires en recherche précompétitive. Il faut ajouter à cela les sept universités actives dans la recherche aérospatiale, englobant divers instituts de recherche universitaire, tels que le Canadian Institute of Aerospace Design and Innovation (CIADI) de l'Université Concordia, l'Institut de conception et d'innovation en aérospatiale (ICIA) de l'École des technologies supérieures (ÉTS) et l'Institut d'innovation et de conception en aérospatiale de l'École polytechnique (IICAP). Dans un contexte financier mondial encore fragile, le rapprochement de pôles d'excellence technologiques est une avenue qui mérite d'être sérieusement étudiée. Face à des économies de masse en émergence comme celles de la Chine et de l'Inde, l'avant-gardisme est le plus grand gage de succès pour les économies des nations dites développées comme le Québec et de la France. Ces dernières entretiennent depuis longtemps une relation économique bilatérale saine et dynamique, qui repose davantage sur les implantations et les partenariats d'entreprises que sur de simples flux d'exportations. Le Québec demeure le point d'ancrage des entreprises françaises au Canada : plus des deux tiers des filiales de sociétés françaises y sont implantées, et son marché absorbe plus de 45% des ventes de produits français au Canada. Cet état de fait est notamment valable pour les secteurs valorisant les relations entre pôles de compétitivité et grappes industrielles. Un projet de recherche internationale comme celui décrit dans cet ouvrage favorise de nouvelles collaborations scientifiques et tisse des liens avec des regroupements stratégiques de part et d'autre.

CHAPITRE 1

Mise en contexte

1.1. Survol des sources énergétiques embarquées miniaturisables

1.1.1. Accumulateurs électrochimiques

D'entrée de jeu, les accumulateurs électrochimiques (cellules secondaires) sont distinguables des piles (cellules primaires) du fait que ces dernières ne peuvent être rechargées, la demi-réaction se produisant à chacune des électrodes étant totalement irréversible. Dans une visée d'intégration à un circuit imprimé, trop de contraintes existent pour utiliser les piles primaires. Leur durée de vie avant remplacement est en effet largement inférieure à celle des systèmes (souvent isolés et/ou inaccessible) qu'elles devraient alimenter. Pour cette raison, les accumulateurs électrochimiques sont à privilégier. Une vaste gamme est actuellement disponible sur le marché. Ceux-ci diffèrent sur une foule de caractéristiques telles que les matériaux les constituant, les réactions redox s'y déroulant, leur ingénierie et leur taille. Pour apprécier les distinctions entre ces technologies, certains paramètres clés sont couramment employés. Le tableau 1 [8] de la page suivante présente quelques-uns des différents types d'accumulateurs électrochimiques les plus fréquemment rencontrés.

Si la très grande majorité de ces accumulateurs peuvent être réduits à des tailles de l'ordre de quelques cm, il n'en va pas de même lorsque qu'il s'agit de fabriquer des dispositifs de stockage énergétique occupant une surface d'à peine quelques mm². En fait, le marché des microaccumulateurs est aujourd'hui largement occupé par les nouvelles générations de Li-ion, compte tenu de plusieurs caractéristiques qui les avantagent (coûts, aspects environnementaux et performances). Dans tous les cas, des caractéristiques communes peuvent être dégagées chez tous ces types d'accumulateurs. D'une part, puisque l'énergie électrique produite provient d'une réaction chimique, la quantité pouvant être délivrée est élevée. Cela s'explique par le fait que le stockage des charges réside dans les liens chimiques entre le couple de réactifs choisis, dont la densité est délibérément élevée. En contrepartie, cette source d'énergie électrique repose sur des transferts de charges dits faradiques, qui par nature limitent la vitesse des échanges. Au final, les accumulateurs électrochimiques présentent donc des densités énergétiques élevées, mais des

puissances relativement faibles. De surcroît, les accumulateurs électrochimiques se butent à des limites quant à leurs températures d'opération et leur durée de vie. Par exemple, de par la sensibilité de la structure des matériaux d'électrodes, la plage admissible pour les microaccumulateurs Li-ion dépasse rarement la gamme -20 à 60 °C. Cette même sensibilité vis-à-vis des paramètres d'opération limite également la durée de vie à moins de 3000 cycles de charges et de décharge, tout au plus.

Type	Densité massique (Wh·kg ⁻¹)	Densité volumique (Wh·L ⁻¹)	Tension d'une cellule (V)	Puissance de pointe (W·kg ⁻¹)	Longévité (cycles)
Plomb/acide	30-50	75-120	2 V	700	400-1200
Ni-Cd	45-80	80-150	1,2 V	?	2000
Ni-MH	60-110	220-330	1,2 V	900	1500
Ni-Zn	70-80	120-140	1,65 V	1000	> 1 000
Na-NiCl ₂	120	180	2,6 V	200	800
Oxyde d'Ag – Zn	130	500	1,55 V	n/d	n/d
Zn-Air	470-1370	1480-9780	1,65 V	100	n/d
Pile alcaline	80-160	n/d	1,5-1,65 V	n/d	25 à 500
Li-ion	150-190	220-330	3,6 V	1500	500-1000
Li-Polymère	100-130	n/d	3,7 V	250	200-300
Li-PO ₄	120-140	190-220	3,2V	800	2000
LMP	110	110	2,6V	320	n/d
Li-Air	1500-2500	n/d	3,4 V	200	n/d

Tableau 1: Caractéristiques importantes des accumulateurs électrochimiques fréquemment rencontrés (adapté de [9]).

1.1.2. Accumulateurs électrostatiques

Comme leur nom l'indique, les accumulateurs électrostatiques, ou condensateurs, emmagasinent de l'énergie électrique sous forme de charges électrostatiques à la surface de deux armatures séparées par un matériau électriquement isolant. Lors de la décharge d'un condensateur, le processus est uniquement d'ordre physique. Par opposition à ceux faradiques, le transfert de charges est alors réputé capacitif. La quantité d'énergie pouvant être stockée par un condensateur classique dépend directement de l'aire de surface des armatures ainsi que du pouvoir isolant du matériau d'intercalation employé pour les séparer. Compte tenu de la nature

des transferts de charge, les meilleurs condensateurs classiques dépassent rarement $10 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ [10].

Outre ceux réputés «classiques», il existe trois autres catégories de condensateurs. Le premier est celui des condensateurs électrolytiques, sensibles à la polarité de la tension électrique à leurs bornes. Ils sont surtout utilisés pour le filtrage du signal dans les circuits d'alimentation, et consistent en la création *in-situ* d'une couche isolante à la surface d'une électrode métallique recouverte par un polymère conducteur ou du MnO_2 . La seconde catégorie est celle des condensateurs à capacités variables, servant principalement aux filtres RLC réglables. Finalement, la troisième catégorie est celle des supercondensateurs. Ceux-ci se distinguent par une tension d'utilisation limitée à moins de quelques volts par cellule, mais peuvent stocker substantiellement plus d'énergie que les condensateurs classiques. Ceci rapproche leurs densités énergétiques de celles des accumulateurs électrochimiques. Les supercondensateurs peuvent être eux-mêmes subdivisés en deux groupes. Le premier regroupe ceux de double-couche, constitués d'électrodes de charbon actif possédant de très larges aires de surface. Le deuxième est formé par les supercondensateurs électrochimiques, dont le principe d'opération est à cheval entre un condensateur et un accumulateur électrochimique. Les matériaux exhibant un tel comportement sont qualifiés de pseudocapacitifs. Les supercondensateurs seront traités en profondeur au chapitre 2.

Bien que les condensateurs aient des densités énergétiques moindres que celles des accumulateurs électrochimiques, ils compensent avantageusement cette lacune par des puissances spécifiques beaucoup plus élevées que ces derniers. Certains supercondensateurs à base de charbon actif atteignent des valeurs de puissance maximale de plusieurs milliers de $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ [11]. De plus, contrairement aux accumulateurs électrochimiques, les condensateurs sont facilement miniaturisables à l'échelle millimétrique, peuvent être opérés sur des plages de température plus large et possèdent des durées de vie dépassant les 100 000 cycles de charge et de décharge. La figure 1 ci-dessous porte le nom de diagramme de Ragone. Elle schématise l'énergie normalisée versus la puissance normalisée et montre où se situent les différentes technologies de stockage abordées ci-haut.

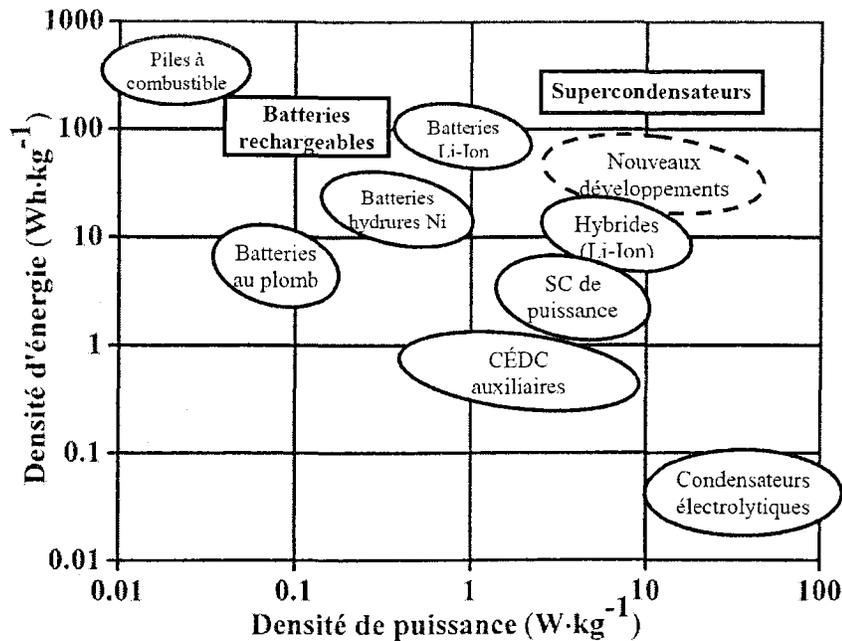


Figure 1: Diagramme de Ragone des différentes sources énergétiques fréquemment rencontrées. CÉDC : Condensateurs électriques de double-couche; SC : supercondensateurs.

1.2. Limitations des systèmes énergétiques embarqués

Pour bon nombre de situations, le microstockage d'énergie dans les accumulateurs électrochimiques demeure une option valable. Néanmoins, pour plusieurs catégories d'applications, les microaccumulateurs électrochimiques (ou microbatteries) ne s'avèrent pas appropriés. Ces limitations sont liées principalement à leur utilisation à des températures extrêmes (sous zéro ou à haute température), ce qui introduit des problèmes de fonctionnement ou des risques d'incendie ou d'explosion. De plus, les microaccumulateurs ont de faibles puissances, les rendant inefficaces pour maintes applications dont la transmission sans fil d'informations. En revanche, il sera démontré au fil de ce travail que les microscondensateurs permettent de stocker l'énergie de manière réversible, d'accéder à des puissances élevées, de supporter des milliers de cycles de charge/décharge et de fonctionner sur une plage de température étendue (typiquement -60 à 240 ° C). Le développement de microscondensateurs capables de stocker et de restituer efficacement et rapidement de l'énergie affecterait positivement le développement des réseaux de capteurs autonomes sans fil et des microsystèmes embarqués, et ce pour une vaste gamme d'applications.

1.3. Problématique

Tel qu'introduit précédemment, la miniaturisation des composantes électroniques ainsi que l'émergence de l'intelligence ambiante à travers le développement des réseaux de capteurs sans fil entraînent une demande croissante pour une autonomie énergétique au sein de ces microsystèmes. Ce phénomène se traduit par la nécessité de développer des sources d'énergie et de stockage de taille appropriée et compatible avec les procédés de microfabrication. L'intégration de ces sources d'énergie embarquée miniaturisées va promouvoir l'autonomie énergétique de ces dispositifs et favoriser leur implantation à une échelle commerciale. Ceci est applicable au cas qui fait l'objet de ce mémoire, soit le déploiement d'un réseau sans-fil de capteurs autonomes dédiés à la gestion de l'état structurel des composantes cruciales d'un aéronef. Cet accomplissement a comme visée de diminuer les coûts d'inspection et d'optimiser les marges de manœuvre lors du design et de l'ingénierie mécanique. Compte tenu des restrictions imposées par le vol à hautes altitudes et l'emploi de communications sans fil, les caractéristiques visées pour ces systèmes sont les suivantes : stockage réversible d'une densité énergétique la plus élevée possible, puissances maximisées par rapport aux systèmes similaires rapportés dans la littérature en vue de communications sans fil (et par le fait même un temps de décharge caractéristique court), longévité de 100 000 cycles de charge-décharge et plage de température de -40 °C à 100 °C.

1.4. Objectifs de la recherche

Il est proposé de développer des microdispositifs de stockage d'énergie intégrés sur silicium (microsupercondensateurs) répondant à tous les critères énoncés dans la problématique, à l'exception de la plage de température compte tenu du fait que les expérimentations auront lieu en milieu aqueux. La géométrie particulière des substrats performants permettrait d'y arriver en abaissant la résistance des systèmes. Pour y arriver, tout le volet de la microfabrication est laissé aux collaborateurs aux LAAS-CNRS. Le groupe de recherche de l'INRS-EMT aura comme objectif premier de développer un protocole optimisé maximisant l'énergie, sur la base que la puissance sera bonifiée par l'emploi des substrats interdigités et d'une résistance propre au matériau énergétique négligeable. Ensuite, le second objectif sera de transférer ce protocole de manière spatialement résolue aux microdispositifs interdigités avec un espacement entre les doigts le plus faible possible, ultimement de 5 μm . Finalement, le troisième objectif sera d'évaluer les performances de tels systèmes par rapport à la littérature et aux résultats attendus,

afin de déterminer si ceux-ci sont profitables à la production de microdispositifs de stockage d'énergie embarqués.

1.5. Approche retenue

En partant de la problématique énoncée, la littérature scientifique a été passée en revue pour y trouver des pistes de solutions et de réponses. Dès 2010, les équipes de recherches du LAAS-CNRS et de l'INRS-EMT avaient déjà effectué une première partie du travail. En effet, bon nombre de publications d'intérêt concernant les techniques de déposition de hRuO_2 compatibles avec les procédés de microfabrication conventionnels avaient déjà été identifiées et passées en revue. Bien que plusieurs observations et affirmations issues de cet ouvrage seront corrélées avec celles tirées de sources bibliographiques, il est utile de mettre en perspective quelques faits importants avant d'aller plus loin.

L'électrodéposition est la technique la plus fréquemment rencontrée dans la littérature pour les dépôts de hRuO_2 [12]. Une variété d'autres méthodes de déposition y sont aussi retrouvées, comme l'électrophorèse [13], la pulvérisation électrostatique [14], la déposition chimique dans un bain [15,16], les techniques sol-gel [17], le trempage à l'aide d'encre [18] et plusieurs autres, qui sont soit des variantes de celles énumérées soit très marginales. Néanmoins, celles-ci ne s'intègrent pas toutes aisément à la microfabrication, principalement du fait de leur faible résolution spatiale. Le ciblage de zones de dépôt préférentielles nécessite alors l'utilisation de matrices (comme des masques) et de plusieurs étapes de déposition. Au sein des techniques d'électrodéposition, il est également possible de distinguer dans les ouvrages parus une variété de façon de faire : l'électrodéposition potentiostatique en régime anodique et/ou cathodique [19,20], l'électrodéposition galvanostatique en régime anodique et/ou cathodique [21,22], la voltampérométrie cyclique [23,24] et enfin la voltampérométrie en régime impulsionnel [25]. Les différentes avenues possibles en électrodéposition diffèrent non seulement par le contrôle du signal électrique appliqué à l'électrode de travail, mais aussi par les conditions expérimentales de l'électrodéposition. Les sels précurseurs de ruthénium utilisés [26], la composition et la concentration du bain de déposition [27], la température de celui-ci [28], la géométrie de la cellule [29] et la nature du substrat [30] ont tous une influence sur la structure et la composition chimique du hRuO_2 obtenues. De surcroît, le matériau de stockage énergétique formé peut être soumis à un recuit pour en améliorer les performances [31,32].

Malgré cette large gamme de conditions expérimentales modulables, seulement quelques paramètres sont suffisants pour comparer entre eux les différents types de hRuO_2 synthétisés. Ceux-ci permettent de distinguer la qualité de divers dépôts, toujours dans l'optique d'obtenir le matériau de stockage le plus performant possible. D'abord, la capacité normalisée est la valeur traduisant le pouvoir de stockage énergétique du matériau. Plusieurs auteurs la normalisent par rapport à la masse du matériau actif, c'est la capacité massique. Les valeurs dans la littérature oscillent entre 100 et $1300 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ environ [33,34,35]. Cependant, pour certains systèmes tels que ceux en couches minces, certains préfèrent normaliser la capacité par la surface géométrique recouverte de hRuO_2 (capacité surfacique) ou le volume occupé (capacité volumique). Les capacités surfaciques rapportées vont d'environ $1 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ [36] à quelques centaines de $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ [37]. Nonobstant ces valeurs, le régime dans lequel elles ont été évaluées est d'une grande influence, de même que la surface choisie pour normaliser les résultats (surfaces électroactives ou empreinte géométrique). La configuration du circuit de test (avec ou sans électrode de référence) doit être prise en considération également. La tension de cellule maximale ainsi que la fréquence d'alternance entre les périodes de charges et de décharge influencent toutes deux les capacités mesurées. À capacités égales, des mesures effectuées lorsque ces deux derniers paramètres sont élevés témoignent d'un meilleur dispositif, alors réputé plus puissant. Les puissances rapportées dans la littérature sont aussi normalisées en fonction de la masse du matériau actif, de l'aire choisie ou du volume. Celles-ci s'étendent de moins de $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [38] à plus de plusieurs milliers de $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [39]. Un troisième paramètre rencontré est le temps de décharge caractéristique (τ_0), représentatif de la capacité du matériau à délivrer la moitié de l'énergie qu'il stocke. En fonction des autres propriétés, des valeurs de plusieurs secondes à moins de quelques ms [40] ont été rapportées. Les graphiques de l'appendice B compilent quelques-unes des valeurs trouvées dans la littérature. Celles-ci serviront de barème dans l'analyse ayant débouché sur l'approche retenue pour aborder la problématique.

L'oxyde de ruthénium hydraté (hRuO_2) est un matériau de stockage énergétique de choix pour ce projet. Celui-ci est prometteur, car il démontre une très grande capacité spécifique. Le hRuO_2 sera déposé en ayant recours à des techniques électrochimiques. L'influence de certains paramètres de déposition clé, de traitements post-déposition et de la nature du substrat seront étudiées dans l'optique de maximiser la capacité tout en maintenant une puissance élevée, et ce à l'aide des substrats interdigités. L'amélioration de la puissance avec cette géométrie est une des prémices de cette étude et devra être traité plus en détail. Les premiers essais pour déposer le hRuO_2 seront effectués sur des électrodes sans aucun motif pour la période d'optimisation du

protocole, compte tenu de la disponibilité plus limitée des substrats interdigités. Ce protocole optimisé permettant l'électrodéposition du matériau de stockage devra par la suite être transféré sur ceux-ci. De toutes les techniques existantes, c'est l'électrodéposition qui demeure la plus simple à mettre en place et à exécuter sous la contrainte de compatibilité avec les procédés de microfabrication traditionnels. Elle est de surcroît rapide et peu onéreuse. Des expériences préliminaires à cette étude ont été réalisées lors d'une session conjointe tenue en juillet 2010 [41]. Le protocole alors mis à l'essai sur des systèmes interdigités était basé sur des travaux de Hu et al. publiés en 1999 [42]. La déposition par voltampérométrie cyclique (VC) à partir d'une solution de précurseurs chlorés de ruthénium avait permis d'obtenir des dépôts de bonne qualité. Plusieurs groupes de recherche ont dans les années suivantes repris cette base pour générer leur matériau actif avec succès [43]. Les conditions expérimentales ont également été explorées par quelques auteurs, apportant des connaissances supplémentaires [44,45]. Qui plus est, la déposition par VC a été utilisée en 2005 par Kim et al. [46] pour déposer sur des nanotubes de carbone, avec une excellente résolution spatiale, du hRuO_2 d'une capacité de $965 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ @ $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Afin d'atteindre les objectifs fixés, il a été décidé de commencer l'optimisation avec le protocole de déposition par voltampérométrie cyclique de Hu et al. de 1999, en mettant à contribution les données les plus récentes. La conception et l'optimisation de la géométrie des substrats sur silicium en configuration interdigitée ont été laissées aux experts du LAAS-CNRS. Ils sont décrits par la longueur (L), la largeur (w) et l'espacement (i) des doigts des deux électrodes (fig. 2). Les techniques classiques de photolithographie (résolution de $5 \mu\text{m}$) disponibles seront utilisées pour les fabriquer. La résistance effective, la puissance et la densité d'énergie du système peuvent être améliorées en variant ces dimensions (L, w et i). La modélisation permet plus rapide l'optimisation de la configuration des électrodes en fonction des caractéristiques électriques souhaitées.

L'adjonction du travail des deux équipes de recherche est essentielle. L'aspect d'optimisation du stockage énergétique fait l'objet de cet ouvrage, tandis que la production de substrats interdigités supportant le hRuO_2 et le rendant puissant est l'apanage du LAAS-CNRS. Ultiment, le regroupement du travail des deux équipes de recherche devra permettre d'atteindre l'objectif final, soit la fabrication d'un microdispositif de stockage énergétique performant et facilement intégrable à un circuit imprimé. Celui-ci devra être capable d'alimenter un capteur autonome et d'en assurer le fonctionnement dans un aéronef, et ce, durant toute la durée de vie prévue pour ce dernier.

Afin de comprendre la portée des informations énoncées jusqu'à présent, la section qui suit poussera plus loin la théorie et les phénomènes entourant le stockage énergétique au sein des matériaux pseudocapacitifs comme le hRuO_2 . Ce cadre théorique viendra appuyer les résultats obtenus de même que la discussion qui s'en suivra.



Figure 2: (À gauche) Schéma du microdispositif planaire interdigité visé par la présente étude. (À droite) Identification des quatre paramètres (N , i , L et w) géométriques des microdispositifs,

CHAPITRE 2

Considérations théoriques

2.1. Type de stockage de charges au sein d'un matériau pseudocapacitif

La distinction entre le stockage énergétique dans des accumulateurs électrochimiques versus celui dans un condensateur classique a été abordée précédemment. Dans les accumulateurs électrochimiques, les transferts de charge sont dits faradiques, alors que ceux d'un condensateur classique sont réputés être capacitifs. Ces deux types de transfert de charge seront développés dans la section qui suit.

2.1.1. Charges capacitives

Un condensateur est un élément électrique élémentaire, formé de deux armatures conductrices nommées électrodes séparées par un matériau diélectrique. Elles peuvent stocker de l'énergie sous forme de charges égales et opposées s'accumulant à leur surface, résultat de la polarisation du milieu sous l'application d'une différence de potentiel électrique. La quantité de ces charges est proportionnelle au champ électrique. Elles sont maintenues séparées par le matériau diélectrique, un isolant empêchant la mobilité des charges sur des distances macroscopiques. Cette séparation génère un champ électrique, lequel stocke de l'énergie. Le condensateur est alors décrit via le coefficient de proportionnalité entre la charge et la variation de la différence de potentiel aux bornes; c'est ce coefficient qu'on nomme la capacité électrique (notée C), exprimée en farads (F). L'équation suivante décrit le comportement d'un condensateur idéal:

$$i = \frac{dq}{dt} = C \cdot \frac{dV}{dt} \quad \text{équation 1}$$

où :

i est l'intensité du courant qui traverse le condensateur, en ampères (A) ; U est la différence de potentiel aux bornes du condensateur, en volts (V) ; C est la capacité électrique du condensateur, exprimée en farads (F). Lorsque n condensateurs sont reliés en parallèle et donc soumis à la même tension, le courant à travers cet ensemble est la somme des courants à travers chacun des n condensateurs. La charge électrique (Q) totale stockée par n condensateurs parallélisés est la somme des charges stockées par chacun des n condensateurs:

$$Q_{TOTAL} = Q_1 + Q_2 = C_1U + C_2U = (C_1 + C_2)U = C_{eq}U \quad \text{équation 2}$$

donc :

$$(C_1 + C_2) = C_{eq} \quad \text{équation 3}$$

La différence de potentiel limite que peuvent tolérer ces n condensateurs est celle de celui dont la différence de potentiel limite est la plus faible. Si n condensateurs sont plutôt placés en série et ainsi soumis au même courant, la charge stockée par chacun d'eux est alors identique.

$$Q = Q_1 = Q_2 = C_1U_1 = C_2U_2 = C_{eq}U \quad \text{équation 4}$$

où

$$U = \frac{Q}{C_{eq}} = U_1 + U_2 = \frac{Q}{C_1} + \frac{Q}{C_2} \quad \text{équation 5}$$

d'où

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{équation 6}$$

La capacité électrique d'un condensateur se détermine essentiellement en fonction de la géométrie de ses armatures et de la nature du ou des isolants. Pour un condensateur classique, elle est directement proportionnelle à l'aire de surface de chaque électrode et inversement proportionnelle à la distance entre celles-ci :

$$C = \varepsilon \frac{S}{e} \quad \text{équation 7}$$

avec S : surface des armatures en regard, e la distance entre les armatures et ε la permittivité du diélectrique.

Une description plus détaillée et soutenue par des démonstrations mathématiques exhaustives des phénomènes inhérents au comportement des condensateurs dépasse le cadre de cet ouvrage. Nombre d'auteurs y ont consacré des chapitres entiers de leur ouvrage [47]. Néanmoins, les quelques équations présentées au tableau 2 permettent d'apprécier la relation géométrique qui prévaut pour définir la capacité. Ce raisonnement s'avère être transposable à d'autres cas similaires en physique.

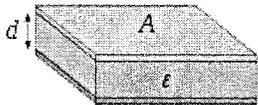
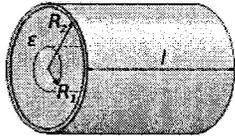
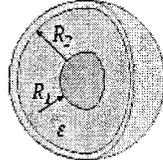
Désignation	Capacité	Champ électrique	Représentation
Condensateur plan	$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$	$E = \frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon_r A}$	
Condensateur cylindrique	$C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{l}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$	$E(r) = \frac{Q}{2\pi r l \epsilon_0 \epsilon_r}$	
Condensateur sphérique	$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)^{-1}$	$E(r) = \frac{Q}{4\pi r^2 \epsilon_0 \epsilon_r}$	

Tableau 2: Interprétation physique des équations décrivant la capacité selon la géométrie des armatures. ϵ_0 représente la permittivité électrique du vide ($8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$) et ϵ_r la permittivité relative de l'isolant (tiré de [48]).

Parallèlement, lorsqu'une électrode est immergée dans une solution contenant des porteurs de charges (ions), une accumulation ainsi qu'une séparation de charges surviennent à l'interface entre celle-ci et la solution. C'est la structure de ce regroupement de charges que l'on nomme la double-couche. Pour que le milieu soit électriquement neutre, l'excès (ou le déficit) de charges (positives à l'anode et négatives à la cathode) accumulées en surface des électrodes doit être «annulé» (ou balancé) par un excès (ou un déficit) d'ions de signe opposé en solution. La densité de surface des charges accumulées est fonction de la différence de potentiel de l'électrode. Ainsi, cette structure se comporte essentiellement comme un condensateur, la surface de l'électrode formant une armature, et l'accumulation d'ions très près de la surface de l'électrode l'autre. Puisque les ions ne peuvent traverser l'interface électrode/solution, nul besoin de matériau diélectrique; cette configuration génère une polarisation et ainsi une capacité de double-couche. Il existe plusieurs modèles théoriques qui décrivent plus ou moins correctement certaines régions de la double-couche. Les trois plus utilisés sont le modèle d'Helmholtz (1853), le modèle de

Gouy-Chapman (1913) et celui de Gouy-Chapman-Stern (1924), qui combine les deux plus anciens. La figure 3 ci-dessous montre la représentation générale de cette double-couche :

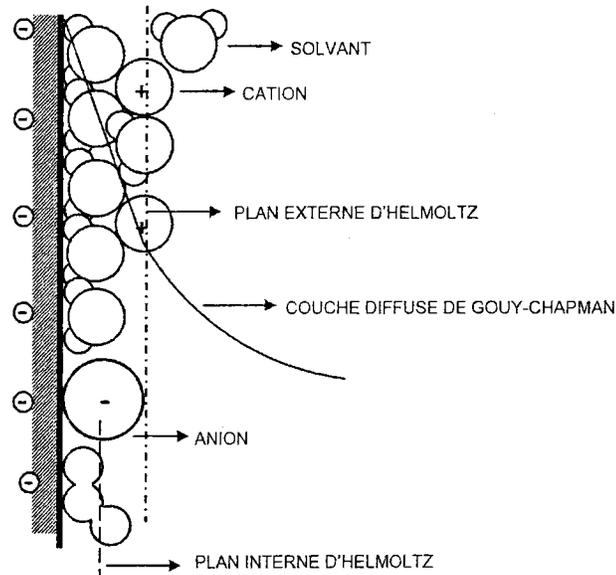


Figure 3: Représentation générale de la structure de la double-couche montrant différentes régions d'adsorption de cations hydratés et d'anions moins hydratés (modèle de Grahame), en plus de molécules de solvant de d'autres neutres aussi adsorbées (adaptée de [49], p. 114).

2.1.2. Supercondensateurs & pseudocapacité

Tel que mentionné en introduction, le concept central à apprécier à ce stade est celui des supercondensateurs. En effet, il existe trois types de systèmes à ne pas confondre pouvant être associés à ce terme. Le premier est celui des supercondensateurs de double-couche, généralement constitués de matériaux carbonés ayant une surface active de 1000 à près de 3000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dans ces systèmes, l'énergie est concentrée en quasi-totalité dans la double-couche sous forme de charges électrostatiques provenant des électrons délocalisés de la bande de conduction (en déficit ou en excès) et des ions en solution, aucun transfert électronique ne survenant à l'interface du matériau actif et de l'électrolyte. Leurs capacités de stockage énergétique élevées étant directement proportionnelles à l'aire active, les matériaux nanostructurés ouvrent la porte à de nouvelles percées dans cette catégorie [50].

Le second type est constitué des pseudocapaciteurs. Bien qu'environ de 5 à 10 % [51] de l'énergie emmagasinée dans ceux-ci proviennent de la double-couche reliée à l'aire électrochimiquement accessible, plus de 85 % est attribuable à des réactions dites faradiques. Tout comme lors de la décharge ou de la recharge d'une batterie, des transferts de charge ont lieu

entre le matériau pseudocapacitif et les espèces en solution, ce qui modifie l'état d'oxydation du matériau. Les courants générés lors de ces échanges ont un comportement capacitif, d'où le terme pseudocapacité. Cette pseudocapacité provient donc d'une relation unique entre la capacité du matériau à accepter des charges (ΔQ) en réponse à une variation du potentiel (ΔU). La dérivée dq/dU expérimentalement mesurée se comporte alors comme la capacité (éq. 1) d'un condensateur classique, bien que les mécanismes sous-jacents ne soient pas du tout du même ordre que ceux impliqués dans ce type de stockage de charge. D'un point de vue purement thermodynamique, en admettant une variable y proportionnelle à la charge traversant le système, celle-ci sera nommée pseudocapacité si y est reliée à la différence de potentiel U par une équation de la forme [52] :

$$\frac{y}{1-y} = K \cdot e^{\left(\frac{UF}{RT}\right)} \quad \text{équation 8}$$

avec K ; une constante de proportionnalité; F la constante de Faraday; R la constante des gaz parfaits et T la température. La variable y peut être attribuée distinctement à trois grands processus. Le premier est un recouvrement de surface par des atomes qui s'y adsorbent (ex : H sur Pt), où la charge requise est la charge nécessaire à cette adsorption. Le second est une absorption au sein des lacunes dans le matériau pseudocapacitif (ex : Li dans TiS_2). Dans le troisième, la variable y est une extension de la conversion d'une espèce oxydée vers sa forme réduite (ou l'inverse) au sein d'un système redox en solution ou dans un oxyde hydraté d'un métal de transition. De manière plus formelle, chacun de ces trois scénarios est assimilable à un événement impliquant un transfert électronique de n électrons d'une espèce oxydée (Ox) vers une autre réduite (Red) :



On observe une pseudocapacité lorsque l'avancement de la réaction (ξ) [53] de l'équation 9 est une fonction continue de V , de sorte que la dérivée $d\xi/dV$ possède une solution ayant les propriétés d'une capacité. Enfin, un troisième type de supercondensateurs existe : les supercondensateurs hybrides. Comme leur nom l'indique, ils conjuguent une capacité de double-couche et une pseudocapacité de manière à ce que l'une travaille de concert avec l'autre. L'optique de cette mixité est de limiter les défauts de l'un par les qualités de l'autre. Elle est réalisée via les électrodes composites [54], symétriques ou non, faites de diverses combinaisons de matériaux.

2.2. Matériaux pseudocapacitifs

Les sections précédentes ont permis d'exposer les propriétés générales des matériaux pseudocapacitifs. Dans les prochaines lignes, quelques exemples seront donnés pour les deux grandes classes de matériaux pseudocapacitifs.

La première de celles-ci est formée des polymères conducteurs. Ceux-ci possèdent des capacités plutôt élevées ($>200 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [55]), de bonnes conductivités électriques et de faibles résistances équivalentes série (RES) à comparer aux matériaux carbonés [56]. Les systèmes les plus énergétiquement denses et les plus puissants conjuguent un polymère de type n à une électrode et un autre de type p à l'autre. Cependant, l'efficacité des polymères dopés de type n ainsi que la stabilité de ces matériaux organiques freinent leur utilisation [57,58,59]. Les polymères conducteurs de prédilection sont les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyacétylènes. Toutes ces molécules ont le trait commun de posséder de vastes systèmes d'orbitales π délocalisées, leur conférant un caractère métallique et fréquemment une coloration.

La seconde classe est celle des oxydes métalliques. Eux aussi possèdent des capacités importantes (50 à $> 1300 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [60]) et dans certains cas des résistivités comparables à celles des métaux (RuO_2 anhydre $\approx 35\mu\Omega\cdot\text{cm}$). Il est possible également d'énumérer les oxydes d'iridium (IrO_2), de manganèse (MnO_2), de cobalt (Co_3O_4), de nickel (NiO), d'étain (SnO_2), d'indium (In_2O_3), de fer (Fe_3O_4), de vanadium (V_2O_5), ainsi que certaines pérovskites (ex : BiFeO_3 [61]). Les structures de ces oxydes peuvent être non stœchiométriques, et sont souvent amorphes de manière à augmenter leur surface active. C'est néanmoins et de loin l'oxyde de ruthénium sous sa forme amorphe hydratée ($\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$) qui reste le plus largement étudié, avec plusieurs centaines d'articles dans la littérature depuis 50 ans. Tel qu'introduit précédemment, sa capacité théorique de plus de $1300 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [62] explique sa supériorité et ainsi l'intérêt qui lui est porté.

Pour être en mesure d'appuyer ces propos et en vue de résultats à venir, quelques notions sur les mesures expérimentales de l'énergie et de la puissance doivent être abordées et constituent le sujet de la prochaine section.

2.3. Mesures expérimentales de l'énergie et de la puissance

Les deux principaux attributs d'un supercondensateur sont son énergie et sa puissance. Dans un cas comme dans l'autre, les résultats sont normalisés par la masse ou le volume, donnant des densités. L'énergie et la puissance se retrouvent aussi rapportées en fonction de l'aire géométrique lorsque les dispositifs sont faits de couches minces, et sont alors nommés énergie surfacique et puissance surfacique. D'un point de vue pratique et fondamental, la connaissance de la relation entre la puissance et l'énergie pour les supercondensateurs est essentielle. L'énergie emmagasinée dans un supercondensateur, tout comme un condensateur classique, est proportionnelle à la capacité de ce dernier :

$$E = \frac{1}{2} C U^2 = \frac{Q^2}{2C} \quad \text{équation 10}$$

L'énergie E (joules) s'exprime en fonction de la capacité C (farads) et de différence de potentiel U (ou de la charge Q en coulombs). Elle est par définition toujours positive ou nulle et croît comme le carré de la charge ou de la différence de potentiel. Il est intéressant de souligner ici que ces propriétés sont analogues à celles de l'énergie cinétique d'une masse m mue à une vitesse v . Expérimentalement, il existe plusieurs façons de calculer l'énergie, soit en contrôlant la différence de potentiel appliquée et en mesurant le courant, ou vice versa. Pour les pseudocapaciteurs, la VC (v_B de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ @ $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) est l'une des deux seules techniques à tension contrôlée retrouvée dans la littérature, avec celles en régimes potentiostatiques. Le cyclage galvanostatique (charge-décharge, typiquement 10 à $1000 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) est utilisé lorsqu'on désire contrôler le courant. L'autre technique à tension contrôlée est la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), abordée ci-haut. Celle-ci permet non seulement de mesurer la capacité des systèmes étudiés, mais d'en obtenir simultanément la puissance. Les exemples de calculs permettant d'obtenir ces paramètres pour chacune des techniques abordées (voltampérométrie cyclique, cycles de charge-décharge et SIE) font l'objet de la section 6.4.

La puissance, quant à elle, est la dérivée de l'énergie E consommée par incrément de temps dt . Pour déterminer la puissance d'un supercondensateur, l'énergie électrique doit être dissipée par une résistance externe connectée en série avec l'élément capacitif. Cette résistance externe est la somme de celles générées par la géométrie des collecteurs de courant, la résistivité du substrat, la résistance de l'électrolyte ainsi que des éléments résistifs «effectifs», soient ceux produisant le travail souhaité. Toutes les résistances indésirables, entraînant des pertes

énergétiques, sont combinées sous un terme commun, nommé résistance équivalente série (RES). Lors de la décharge d'un supercondensateur, cette résistance restreint l'utilisation de l'énergie fournie par la différence de potentiel intrinsèque au système. La RES est pour ainsi dire la valeur limitant sa puissance. Ainsi, la puissance maximale (P_{MAX}) d'un tel système s'écrit:

$$P_{MAX} = \frac{U^2}{4 \cdot RES} \quad \text{équation 11}$$

pour une différence de potentiel U . Toutefois, la résistance réelle des pseudocapaciteurs n'est pas équivalente sur tout le spectre de fréquences comme pour un condensateur classique. Dû entre autres à la porosité du matériau et à son épaisseur, les réactions électrochimiques qui s'y déroulent peuvent être ralenties par des résistances internes intrinsèques au matériau énergétique. Par exemple, la diffusion de l'électrolyte dans les pores sera plus facile à la surface du matériau qu'en profondeur. Ces résistances équivalentes sont dites distribuées (résistance équivalente distribuée, RED), car elles sont soumises à des gradients au travers le volume du matériau actif. Si la RED n'est pas négligeable, celle-ci doit être ajoutée au calcul de la puissance :

$$P_{MAX} = \frac{U^2}{4 \cdot R_{SPECIFIQUE}} \quad \text{équation 12}$$

$$R_{SPECIFIQUE} = RÉS + RÉD \quad \text{équation 13}$$

À l'aide d'un analyseur de fréquence, il est possible de distinguer ces phénomènes en mesurant l'impédance (Z) du supercondensateur sous une différence de potentiel variant périodiquement dans le temps :

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{1}{C\omega} \quad \text{équation 14}$$

où U et I sont les valeurs efficaces des grandeurs U (la différence de potentiel) et i (le courant), Z est l'impédance, C la capacité et ω la fréquence angulaire. La transformation complexe appliquée à la différence de potentiel et à l'intensité permet de déterminer l'impédance complexe (Z'') :

$$Z'' = \frac{1}{jC\omega} = \frac{-j}{C\omega} \quad \text{équation 15}$$

Une façon de visualiser ces relations est de modéliser les phénomènes se déroulant aux seins et aux interfaces des matériaux composant le pseudocapaciteur à partir de circuits électriques plus ou moins complexes, puis d'en évaluer la fonction de transfert. Les éléments les plus

fréquemment employés sont les résistances ohmiques (R), les capacités (C) ou les pseudocapacités (C_p), les inductances (L) et les pseudoinductances (L_p). Le tableau 4 expose les réponses réelles et imaginaires de chacun de ces éléments dans le plan complexe formé d'un axe réel (Z') et d'un axe imaginaire (Z''):

	$Z =$	$Z' =$	Z''
Résistance (R)	Z_R	R	---
Capacité (C)	Z_C	∞	$-j / \omega C$
Inductance (L)	Z_L	---	$j\omega L$

Tableau 3: Correspondances entre les éléments de circuits électriques et leur relation mathématique en impédance (adapté de Conway [63], p. 481).

Pour bon nombre de circuits dont la complexité est limitée, il est possible d'évaluer les limites de l'impédance à basses ($\omega \rightarrow 0$) ou hautes ($\omega \rightarrow \infty$) fréquences. Pour ce faire, il est possible de s'appuyer sur deux faits importants. Le premier est qu'une résistance ohmique R n'a aucune dépendance en fonction de la fréquence ω , d'où $Z' = R$, de même qu'un angle de phase nul (0°). Le deuxième est qu'une capacité pure C possède une impédance imaginaire (Z'') qui dépend de ω selon $Z'' = -j/\omega C$, avec un angle de phase de 90° . La représentation sous forme d'un circuit électrique de la réponse d'un pseudocapaciteur à une différence de potentiel se complique assez rapidement si l'on souhaite distinguer ces paramètres, nécessitant des connaissances avancées dans le domaine de la SIÉ.

Pour terminer, il sera démontré plus loin (section 3.4.4) que la puissance est augmentée en travaillant avec les substrats interdigités, une des prémices de cette étude. Quant au matériau de stockage énergétique qui leur sera adjoint, il est traité plus en détail dans la section qui suit.

2.4. Nature et caractéristiques du RuO_2

Beaucoup d'éléments d'information sur le dioxyde de ruthénium hydraté ont déjà été introduits dans les sections précédentes. Les paragraphes qui suivent traitent ce matériau plus en profondeur.

2.4.1. Généralités

Le ruthénium est un métal de transition du groupe VIII, de numéro atomique 44 et ayant l'apparence de l'argent. Comparativement aux autres éléments du groupe VIII qui en possèdent 2, le ruthénium n'a qu'un seul électron dans son orbitale *s* externe ($[\text{Kr}]4d^75s^1$). Son abondance est faible, alors qu'il représente 10^{-8} % de la composition de l'écorce terrestre [64]. Sa production annuelle ne dépasse pas 20 tonnes, pour des réserves estimées de 5000 tonnes [65]. C'est également un produit de fission de l'uranium-235, mais les coûts de production et de traitement des déchets radioactifs empêchent actuellement cette source d'être exploitée. Le ruthénium est employé comme durcisseur dans des alliages de platine et de palladium, pour les circuits électroniques ainsi que par les joailliers. C'est néanmoins sous forme de dioxyde de ruthénium (RuO_2) qu'il est le plus utilisé. Cet oxyde est l'un des principaux constituants des résistances à couche épaisse dans les circuits électriques. Combiné avec le titane, c'est aussi et surtout le matériau à la base des anodes dimensionnellement stables (DSA®) utilisées dans le procédé chlore-alcali.

2.4.2. Propriétés physico-chimiques

Le dioxyde de ruthénium est un matériau noir, aux reflets parfois bleutés, qui se présente généralement sous forme amorphe. Sa structure cristalline est de type rutil (fig. 4), tout comme le TiO_2 . Il est possible de distinguer deux grands types de dioxyde de ruthénium; l'un anhydre et l'autre hydraté. Le taux d'hydratation influence les propriétés du matériau, que ce soit sa conductivité électrique, sa densité énergétique, sa résistance mécanique que son aire électrochimiquement active. Le RuO_2 anhydre est obtenu après traitement à haute température (400-450 °C) par oxydation sous flux d'oxygène du métal, d'un précurseur chloré ou soufré ou encore via la déshydratation d'un hydroxyde ruthénique de valence IV. Sa conductivité électrique est presque celle d'un métal, se chiffrant à $1.25 \times 10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [66]. Dès les débuts de la découverte de cette propriété du RuO_2 anhydre, plusieurs auteurs ont tenté d'en formuler une explication. Goodenough est un de ceux-ci, s'étant d'abord concentré sur les propriétés de conduction électronique du VO_2 et d'autres oxydes de métaux de transition. Celui-ci a défini une distance critique entre deux centres métalliques en deçà de laquelle des propriétés métalliques sont observables, via le recouvrement direct d'orbitales *d* [67]. Plus tard, Goodenough a raffiné son modèle et statué que la conductivité électronique dans les métaux de transition peut être non seulement le résultat d'un recouvrement direct d'orbitales *d*, mais également par un mélange

fortement covalent d'orbitales d cationiques des atomes métalliques et d'orbitales s et p anioniques des atomes d'oxygène [68]. Ce dernier modèle s'est avéré efficace pour expliquer, avec des structures de type rutile, la coexistence de doublets cationiques et d'une conductivité électrique similaire à celles des métaux (MoO_2) ou encore de ferromagnétisme et d'une conductivité métallique (CrO_2).

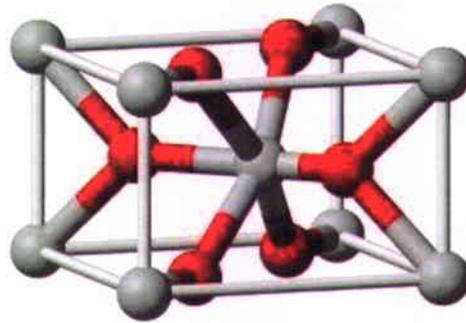


Figure 4: Structure cristalline de type rutile : Les atomes de ruthénium sont en gris et ceux d'oxygène, en rouge (tiré de [69]).

Ce modèle est basé sur la réaction entre les orbitales hybridées d^2sp^3 des cations métalliques avec celles hybridées sp^2 des anions de l'oxygène pour former des états liants et anti liants σ , et est de ce fait présenté sous forme de diagrammes d'énergies d'orbitales moléculaires. Ces diagrammes sont variables en fonction du métal de transition impliqué, par rapport aux nombres d'électrons d et à la rangée du tableau périodique où il se trouve. Un cas est présenté à la figure 5, celui d'un oxyde théorique à formule double (M_2O_4) du ruthénium, soit Ru_2O_4 . Bien que cette représentation soit schématique, elle permet d'expliquer qualitativement quelques-unes des propriétés d'intérêt des cations de la première et de la seconde rangée du bloc des métaux de transitions de configurations électroniques d^4 , d^5 , d^6 ou d^{10} . Il a été démontré [70] que les interactions entre cations voisins sont limitées pour ceux-ci et ne conduisent pas à la formation de lien métal-métal. Assumant ceci, l'orbitale t_{2g} (en vert sur la figure 5) reste complète et donc non-liante. Ceci conduit à un remplissage incomplet de l'orbitale moléculaire Ru-O π^* (en rouge sur la figure 5), permettant ainsi la délocalisation dans tout le matériau de ces électrons non-liants. Comme le niveau de Fermi se situe au centre de ces bandes, une conductivité électronique de l'ordre de celles des métaux apparaît. Les réactions se déroulant au sein de particules cristallines polymériques et non sur des domaines restreints au niveau atomique, un très grand nombre d'états hybridés sont générés, transformant les niveaux énergétiques en bandes énergétiques de largeurs finies.

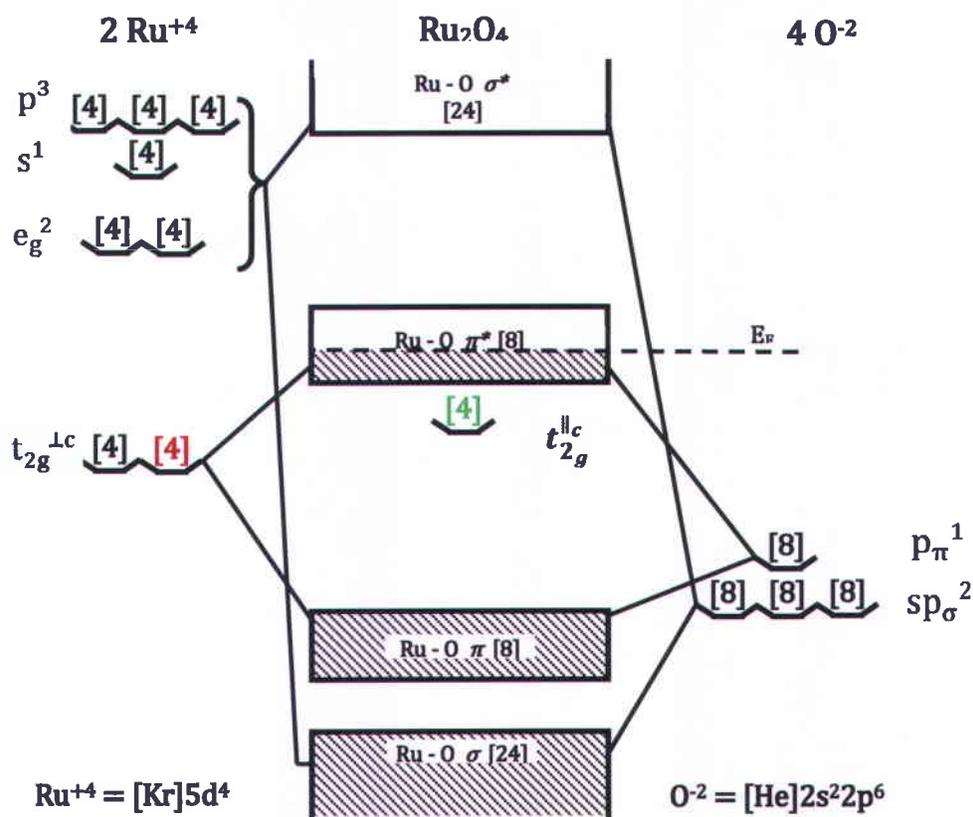
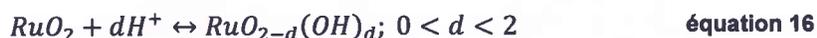


Figure 5: Représentation idéalisée à un seul électron du diagramme d'énergie de l'oxyde de ruthénium anhydre présentant des interactions métal-métal négligeables (adapté de [71]).

2.4.3. Stockage de charges

Malgré certains inconvénients, dont le principal est l'augmentation de sa résistivité, la forme hydratée du dioxyde de ruthénium est à privilégier pour des applications de stockage énergétique. Cela se justifie bien lorsqu'on comprend les mécanismes pseudocapacitifs impliqués. La majeure partie de l'énergie emmagasinée dans le hRuO_2 est contenue dans les liaisons O-H à la surface et à la proche-surface du matériau. Le processus de charge et de décharge obéit à l'équation suivante:



La figure 6 image les chemins empruntés dans le processus de stockage de charges. Faisant le pont avec plusieurs des notions de capacité vues jusqu'à présent, le hRuO_2 est quelquefois appelé condensateur à protons, par analogie aux condensateurs classiques [72]. Bien qu'un transfert électronique soit nécessaire, la nature des réactifs (protons et électrons) permet leur diffusion

rapide vers les sites réactionnels, surtout dans le hRuO_2 . Le comportement pseudocapacitif est observable sur une fenêtre de potentiel d'environ 1 V. Cela est rendu possible par la nature unique des valences du ruthénium, dont les états oxydés sont enchevêtrés les uns aux autres. La réversibilité étonnante de celles-ci, de l'état +2 vers l'état +4, donne lieu à des voltammogrammes sans pics redox définis et dont les parties anodique et cathodique sont presque des images miroir l'une de l'autre.

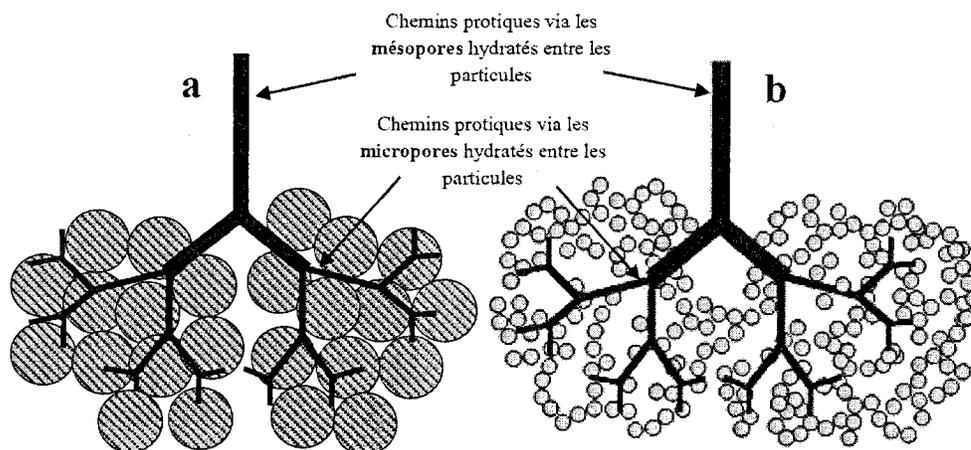


Figure 6: Schéma fractal des ramifications des chemins de conduction protique dans le (a) RuO_2 anhydre et le (b) hRuO_2 hydraté (d'après [73]).

Les performances de ces processus de stockages et de restitutions des charges sont abordées en détail dans la section suivante.

2.4.4. Performances électrochimiques

Pour que le matériau soit le plus performant possible, deux grandes conditions doivent être remplies. Premièrement, des transferts électroniques rapides à chacune des étapes doivent s'opérer, soient au sein des particules de hRuO_2 , entre celles-ci et finalement entre le matériau pseudocapacitif dans son ensemble et son substrat [74]. Deuxièmement, la diffusion des protons au travers des particules de hRuO_2 doit également être rapide. C'est à ce niveau que le taux d'hydratation prend toute son importance. En effet, l'eau contenue dans la structure du RuO_2 a pour effet d'y générer des stress mécaniques importants, qui dérangent l'ordre cristallin. D'un côté, ceci diminue la conductivité électrique du matériau à cause du bris de symétrie imposé. De l'autre, cette nouvelle structure amorphe rend les sites réactionnels beaucoup plus accessibles, augmente leur nombre et facilite la diffusion protique. L'eau favorise cette dernière à la manière d'un mécanisme de Grotthus. De ce fait, un compromis entre conductivité protique et

électronique doit être établi, donnant naissance à une quantité optimale de molécules d'eau structurées. Si la cible est la meilleure densité énergétique possible, certains auteurs ont identifié un ratio de molécules d'eau par rapport à celle de RuO₂ de une demi. La publication la plus complète sur le sujet est une étude par microbalance électrochimique à cristal de quartz (MÉCQ) par Vuković et Čukman. Elle met clairement en évidence l'implication des molécules d'eau structurées dans le stockage énergétique [75]. Dans un même ordre d'idée, un consensus clair apparaît dans la littérature : la structure micro- et mésoscopique du hRuO₂ est un facteur clé de ses performances [76]. C'est d'ailleurs ce qui justifie les projets de recherche continus sur sa structuration et celle de son substrat, comme celui faisant l'objet de cet ouvrage. Un des critères saillants de performance est la puissance. Celle-ci peut être reliée à la taille des particules composant le matériau, qui influence sa résistance interne aux joints entre les grains. Finalement, une résistance de polarisation peut apparaître lorsque les processus faradiques entrent en jeu. Celle-ci est normalement associée à un gradient de concentration des espèces électroactives trop faible pour alimenter en réactifs les cinétiques réactionnelles, mais peut aussi être reliée à un gradient d'états d'oxydation dans un matériau pseudocapacitif tel que le hRuO₂.

2.5. Complexes ruthéniques en solution

La chimie du ruthénium, à l'instar de plusieurs métaux de transition de la seconde rangée du tableau de Mendeleïv, est extrêmement riche [77]. Pour cette raison, une partie appréciable est encore méconnue à ce jour. Dans cette section, afin de maintenir le focus, seules les réactions impliquées dans le cadre expérimental de ce projet seront présentées. Celui-ci est borné aux solutions aqueuses de RuCl₃.xH₂O comprenant initialement 10⁻¹ M de chlorure de potassium et 10⁻² M de chlorure d'hydrogène. Le pH du bain réactionnel, est compris entre 1.8 et 2.5 et sa température entre 5 et 50 °C. La majorité des informations rapportées dans les sections 2.5.1 à 2.5.4 proviennent de la revue la plus complète sur le sujet, rédigée par Rard en 1985 [78].

2.5.1. Généralités

La majorité des complexes de ruthénium se conforment à une structure octaédrique, et dans quelques rares occasions tétraédriques. Une liste de plusieurs d'entre eux est présentée au tableau 4. La majorité sont de valence +4 (ou IV), l'état le plus stable dans des milieux contenant de l'oxygène, sauf à pH très élevé. Les complexes de valence autres que +4 tendent à y revenir via une série de réactions redox.

Espèces	$\Delta G^{\circ}_{298, f}$	Espèces	$\Delta G^{\circ}_{298, f}$
H ₂ RuO ₅ (aq)	-391	Ru ₄ (OH) ₁₀ ⁵⁺ (aq)	-1462
HRuO ₅ ⁻ (aq)	-325	Ru ₄ (OH) ₈ ⁶⁺ (aq)	-1056
RuO ₄ ²⁻ (aq)	-307	Ru ₄ (OH) ₆ ⁷⁺ (aq)	-629
RuO ₄ (aq)	-250	Ru ₄ (OH) ₄ ⁸⁺ (aq)	-194
RuO ₂ ·2H ₂ O (am)	-691	Ru(OH) ₂ Cl ⁺ (aq)	-361
Ru(OH) ₃ ·H ₂ O (am)	-766	Ru(OH) ₂ Cl ₂ (aq)	-495
Ru ₂ O ₅ (am)	-445	Ru(OH) ₂ Cl ₃ ⁻ (aq)	-625
Ru(OH) ₂ ²⁺ (aq)	-222	Ru(OH) ₂ Cl ₃ ²⁻ (aq)	-762
Ru(OH) ₂ ⁺ (aq)	-281	Ru ₄ (OH) ₁₂ ⁴⁺ (aq)	-1877

Tableau 4: Énergie libre de Gibbs pour les espèces ruthéniques aqueuses et ses oxydes à 298 K (adapté de [79]).

2.5.2. Stabilité des complexes

La forme Ru(OH)₃·H₂O est stable à tous les pH dans une solution aqueuse dépourvue d'espèces réactives. Une propriété intéressante de ce composé est qu'il peut aisément être oxydée vers le hRuO₂ ou le Ru(OH)₄, tout comme être réduit vers des formes plus élémentaires de degrés d'oxydation inférieurs à 4. Le hRuO₂ est insoluble dans des solutions acides non-complexantes. Le composé tient cette grande stabilité en milieu aqueux à son degré d'oxydation IV; c'est sa chimie particulière et celles du ruthénium en milieu aqueux qui explique la variété des techniques permettant de le déposer. De nombreuses voies chimiques y conduisent : la décomposition spontanée du RuO₄ en présence d'eau, la réduction de solutions d'acide hyperruthénique H₂RuO₅ avec du peroxyde d'hydrogène et de solutions d'hyperruthénates HRuO₅⁻ avec un alcool, l'acidification de solutions de perruthénate RuO₄⁻ ou de ruthénate RuO₄²⁻ par l'oxydation à l'air libre en Ru(OH)₃. De plus, une substance noire amorphe de Ru(IV) est produite en rendant moins acide des solutions contenant des espèces Ru(IV), causant sa précipitation. Plusieurs formules ont été proposées dans la littérature pour représenter ce solide amorphe : Ru(OH)₄, RuO₂·mH₂O, RuO₂·2H₂O, RuO(OH)₂·H₂O, et même Ru₂O₅·mH₂O. Celles-ci, de part les similitudes de leur masse molaire et de leur stœchiométrie, sont difficilement distinguables. Selon les données thermodynamiques, les énergies de Gibbs négatives indiquent que RuO₂·2H₂O (amorphe) devrait spontanément se déshydrater et que le Ru(OH)₃·H₂O devraient se disproportionner en RuO₂, H₂O et Ru. Ces réactions ne surviennent pas à des taux observables à température pièce, mais le deviennent en chauffant le milieu réactionnel. Du côté des valences supérieures, le RuO₄ peut être réduit dans le H₂SO₄ en produisant un complexe brun soluble, déjà isolé avec le contre-ion K⁺. Du côté des valences inférieures, il a été démontré que le potentiel redox du couple Ru³⁺/Ru²⁺

est indépendant du pH si celui-ci est inférieur à 2.9. Brémard et Tridot [80] ont identifié les espèces Ru(III) comme étant des complexes mononucléaires $\text{Ru}(\text{OH})_2^+$ dont la sphère de coordination octaédrique est complétée par des molécules d'eau, et ce pour des pH de 1.2 à 4. Toutefois, les complexes de Ru(III) ne sont pas stables dans les milieux chlorés.

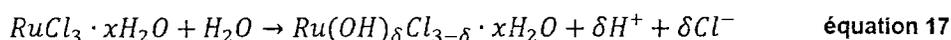
2.5.3. Complexes polymériques

Le ruthénium, bien qu'il puisse être monomérique, forme des complexes inorganiques di-, tri- et tétranucléaires. Ceci donne lieu à des polymères de valences mixtes, dont la moyenne peut prendre des valeurs non entières (ex : 4.25, 3.75, 8/3, etc.). De plus, les formules chimiques brutes correspondent alors à plus d'une structure, ce qui complique la tâche des chercheurs. Des sels doubles faits des monomères $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ont été préparés et isolés. Il est depuis longtemps reconnu que les espèces hydrolysées solubles de Ru(IV), dans les milieux aqueux, sont souvent sous formes polymériques. Les tétramères seraient les structures les plus probables, avec des valences de 3.50, 3.75, 4.00 ou 4.25. À peu près toutes les solutions de valences supérieures à 4.00 seraient colloïdales, tout comme plusieurs solutions d'espèces Ru(IV). Quelques auteurs ont suggéré que les liens des groupements hydroxyles ou les molécules d'eau liées aux tétramères de Ru(IV) soient préférentiellement oxydés au lieu des atomes de ruthénium. La réduction des espèces tétramériques Ru(IV) vers Ru(3.75) puis Ru(3.5) a été démontrée comme étant presque totalement réversible. Les mécanismes de réduction des espèces de Ru(III) sont mal compris. Certains auteurs rapportent que les tétramères de Ru(III) se disproportionnent rapidement en dimères, puis plus lentement en monomères. D'autres postulent que les espèces polymériques de Ru(III) pourraient d'abord être réduites vers des structures comportant Ru (2.5), très instables, converties plus tard en monomères.

2.5.4. Milieux chlorés

Pour des raisons similaires à celles évoquées ci-haut, le ruthénium s'associe avec le chlore en solution, pour mener à une panoplie d'espèces chlorées de divers degrés d'oxydation. Le $\text{K}_2\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5$, un sel tétravalent de ruthénium, peut être réduit par de l'hydrogène pour donner du $\text{Ru}(\text{OH})_3$. Le sel d'oxychlorure de ruthénium le mieux connu est celui de l'anion $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$, un dimère oxo-ponté μ . Des solutions fraîchement préparées de « $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ » peuvent contenir de 5 à plus de 50% d'espèces Ru(IV), voire 85% ou plus. Cela laisse suggérer que le Ru(IV) se retrouve dans « $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ » sous forme d'hydroxychlorures ou d'oxychlorures.

En fait, la chimie des espèces impliquées est si dynamique et complexe que «RuCl₃.xH₂O» n'a jamais pu être isolé. Seule l'existence des deux anions Ru(III)Cl_n³⁻ⁿ et Ru(IV)Cl_n⁴⁻ⁿ a été démontré avec certitude. Toutefois, il est connu que la présence d'anions Cl⁻ réduit le ratio OH⁻:Ru(IV), ce qui pourrait induire une dépolymérisation. Des monomères ou des dimères de formule générique Ru(OH)₂Cl_n(H₂O)_{4-n}²⁻ⁿ (n = 1 à 4) seraient alors favorisés. Selon plusieurs auteurs, les complexes chlorés de Ru(IV) mettent des jours, voir des semaines à atteindre un équilibre thermodynamique à température pièce. Plusieurs preuves démontrent que le vieillissement d'une solution d'espèces Ru(IV) en milieu chloré alloue le temps nécessaire à plusieurs réactions de se dérouler. Les monomères tendent à lentement se polymériser en tétramères, au sein desquels la formation de ponts oxo irréversibles peut être non négligeable. Des conversions cis / trans ont également lieu, accompagnées par une diminution de la coordination des chlores sur les complexes via l'hydrolyse du sel de ruthénium (éq. 17). Le nombre élevé d'étapes réactionnelles impliquées explique le temps requis pour atteindre un équilibre thermodynamique apparent. Les complexes anioniques atteignent l'équilibre sur de temps raisonnables, alors que ceux neutres et cationiques demandent de plus longues périodes.



Dans un autre ordre d'idée, il est largement connu que la réduction de composés de valence supérieure à IV dans des solutions de HCl, par des méthodes chimiques ou électrochimiques, mène à des composés d'un bleu intense surnommés bleus de ruthénium. Ces composés sont si sensibles à l'oxydation (même par H₂O avec dégagement de H₂) qu'ils n'ont jamais été isolés à l'état solide. Ils sont associés à des espèces chlorées dimériques ou trimériques de ruthénium ayant un ratio Cl:Ru variant entre 3/2, 2 et 5/2 et une valence entre 2 et 3.

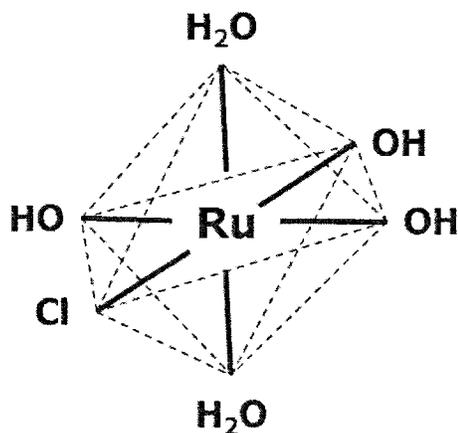


Figure 7: Exemple d'une configuration octaédrique de l'espèce ruthénique Ru(OH)₃Cl·2H₂O.

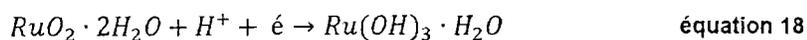
2.6. Synthèse du hRuO₂ par électrodéposition

À la lumière des informations colligées dans la section précédente, il apparaît qu'une identification quantitative et juste des mécanismes impliqués dans la déposition électrochimique de hRuO₂ serait hasardeuse et dépasse le cadre de cet ouvrage. Néanmoins, à partir des observations qui seront présentées ultérieurement et des travaux menés par plusieurs auteurs, il est possible de poser les grandes lignes des phénomènes en jeu au sein du bain de déposition. Ceux-ci confortent les résultats obtenus, et permettent d'en éclaircir certains aspects.

Il est déjà établi que l'électrodéposition par VC a été la technique retenue pour démarrer cette étude. Tel que mentionné plutôt, deux régimes permettent de déposer du hRuO₂ à partir d'une solution de RuCl₃.xH₂O; l'un est dit cathodique, et l'autre anodique. L'oxydation des espèces ruthéniques en solution s'effectue sur une large gamme de potentiel (> 1 V), car les sites ruthéniques à la surface du matériau, bien que d'états d'oxydation mixtes, s'influencent les uns les autres. Dans le cas d'une déposition par VC, ces deux régimes sont successivement mis à contribution. Pour tous les systèmes à potentiel contrôlé, ces notions sur ces deux régimes d'électrodéposition demeurent valides. Elles seront d'ailleurs abordées dans les prochains paragraphes.

2.6.1. Régime cathodique

Le régime cathodique de déposition est celui impliquant le moins d'étapes réactionnelles. Zhitomirsky fut l'un des premiers à rapporter une électrodéposition cathodique de hRuO₂ et à tenter d'en expliquer la nature [81]. Il fit le parallèle entre ses recherches sur les dépositions chimiques humides d'oxydes sous forme de poudres et le RuO₂. La littérature contenait déjà des preuves de synthèse de hRuO₂ à partir de RuCl₃.xH₂O en milieu basique [82,83]. Au lieu d'utiliser un milieu aqueux alcalin, il se proposa de consommer suffisamment de protons pour augmenter directement à la surface des électrodes le pH. Depuis, certains postulats sont acceptés par plusieurs auteurs [84,85,86] et semblent faire consensus dans la littérature : *i)* si du hRuO₂ se trouve déjà déposer sur l'électrode, en se chargeant à partir de -0.15 V, ce dernier consomme des protons à sa proximité selon la réaction [87]:



ii) À partir de -0.30 V sur hRuO₂ en milieu acide [88], les protons commencent à être réduits à l'électrode de travail selon la réaction suivante :



Ces deux dernières réactions sont suffisamment actives pour porter localement le pH à plus de 4, causant la coagulation des précurseurs ruthéniques en solution. Ce précipité non décanté contient des hydroxydes, mais aussi des oxydes et possiblement des peroxydes de ruthénium, très susceptibles de réagir à nouveau car peu stables. Ceci mène à la formation à la surface de l'électrode de travail des particules colloïdales (polymériques) qui s'y adsorbent [89]. Ainsi est-il possible de parler d'une déposition chimique initiée électrochimiquement. Les bornes effectives pour l'électrodéposition cathodique vont de -1.10 V @ -0.30 V [90]. La limite fixée en potentiel pour la borne cathodique sera notée U_C dans le reste du document

2.6.2. Régime anodique

Le régime anodique de déposition, quant à lui, souffre encore à ce jour d'un manque de descriptions de ses mécanismes dans la littérature. Il faut attendre en 1999 avec la publication de Hu et al. [91] pour voir apparaître des hypothèses. Certains auteurs dont Conway avaient néanmoins, quelques années plus tôt, utilisé la VC en régime anodique pour produire des dépôts [92]. L'idée est la suivante : à des potentiels anodiques ($U > +350$ mV vs ÉCS), des espèces oxy-chloro-ruthéniques d'état d'oxydation inférieurs à IV et déjà adsorbées sur le substrat sont rapidement oxydées vers des oxydes hydratés ou des hydroxydes de ruthénium d'état d'oxydation IV. Puis, en poussant encore plus loin la réaction ($U > +900$ mV vs ÉCS), des espèces Ru (IV) adsorbées seront converties en espèces Ru(VI) solubles. Celles-ci peuvent à leur tour être réduites et retournées spontanément à l'état Ru(IV). Les bornes effectives pour la déposition anodique vont de 900 mV @ 1200 mV vs ÉCS [93]. Elle ne serait en somme qu'une combinaison d'adsorption et d'oxydation de précurseurs ruthéniques vers des oxydes/hydroxydes [94]. La limite fixée en potentiel au niveau anodique sera quant à elle notée U_A dans le reste du document.

2.6.3. Variables de déposition

Évidemment, le tracé de la tension appliquée en fonction du temps aura une grande influence sur le déroulement de la déposition dans un régime donné. En VC, U_C , U_A de même que la vitesse de balayage (v_B) et le nombre de cycles déterminent l'allure de cette courbe. De

manière générale, il est possible d'affirmer que plus U_C (U_A) est négative (positive), plus les équilibres des réactions de réduction (d'oxydation) sont déplacés vers les produits. Quant à la v_B , plus elle est rapide, moins l'électrode de travail est soumise longtemps à une tension donnée, ce qui écourte les temps réactionnels et diminue la quantité de matière pouvant être déposée à chaque cycle. Finalement, un nombre de cycles croissant amplifie, de manière non linéaire [95], la résultante des phénomènes se déroulant en un cycle aller-retour. C'est pour cette raison qu'il est souvent associé à la masse de matière déposée dans la littérature.

Dans un même ordre d'idée, d'autres variables influencent l'électrodéposition de $hRuO_2$ dans le cadre de cette étude. La question de la chimie du bain de déposition et de son vieillissement a été introduite à la section 2.5. Le temps écoulé depuis la préparation de la solution de déposition sera pour la suite noté t_B . La température du bain (T_{BAIN}) lors de la déposition influence les équilibres électrochimiques, conformément à la Loi de Nernst; il en va de même pour la concentration des espèces ruthéniques (via la concentration en $RuCl_3 \cdot xH_2O$). Plus les valeurs de ces deux paramètres sont élevées, plus les cinétiques de conversion correspondantes des espèces ruthéniques en solution sont rapides. L'agitation du bain de déposition joue aussi son rôle, entre autres en augmentant ou en diminuant l'apport de nouvelles espèces électroactives à la surface de l'électrode de travail. Finalement, le pH du bain de déposition (pH_B) est considéré comme le paramètre le plus influant quant aux propriétés finales des dépôts de $hRuO_2$ obtenus [96]. Ceci est dû principalement au fait qu'il dirige les équilibres des espèces oxy-chloro-ruthéniques de manière importante, ce qui peut changer du tout au tout les mécanismes de déposition. Ainsi, l'électrodéposition contrôlée de $hRuO_2$ est possible lorsque le pH du bain est typiquement compris entre 1.8 et 4.

Pour éviter les dédoublements d'information, toutes ces variables influençant la déposition seront retraitées et leurs impacts précisés dans les discussions qui suivront les résultats de ce projet. L'essentiel du message à retenir, et ceci sera clairement démontré, est que l'impact des paramètres de déposition de manière individuelle ne peut être défini. L'interdépendance de ceux-ci, dont plusieurs partagent des conséquences communes sur la déposition des suites de leur modification, est responsable de cette situation. Cela pose davantage de défis pour l'optimisation d'un protocole de déposition. Avant d'aborder les résultats obtenus en ce sens et leurs analyses, la méthodologie expérimentale sera décrite en détail au chapitre qui suit.

CHAPITRE 3

Méthodologie expérimentale

Dans les sections qui suivent, les informations techniques nécessaires pour répéter les expérimentations menées durant le projet seront présentées. En première partie, les protocoles et les conditions de fabrication des substrats interdигités au LAAS seront traités. Ensuite, plusieurs paragraphes seront consacrés aux montages expérimentaux ainsi qu'aux deux grands protocoles retenus pour déposer le matériau de stockage énergétique, le hRuO₂. Les justifications entourant les orientations prises, ayant conduit du premier au second protocole, seront avancées et complétées par des observations pertinentes. Ensuite, le focus sera centré autour de leur caractérisation. Dans un premier temps, les techniques chimiques et physiques employées seront définies. Dans un deuxième temps, les calculs permettant d'en arriver aux résultats étayés plus loin seront démontrés et exemplifiés, de sortes de préparer l'analyse qui s'en suivra.

3.1. Fabrication des substrats

Tel que déjà mentionné, la quasi-totalité des substrats (à l'exception des lamelles de titane de 0,5 mm d'épaisseur) utilisés pour les expérimentations provient des salles blanches du LAAS-CNRS. La microfabrication n'étant pas l'objet principal de cette étude mais y contribuant substantiellement, toutes les explications pertinentes et les détails expérimentaux sont fournis à l'appendice A. La liste des différents substrats dont les résultats sont présentés dans cet ouvrage de même que leurs caractéristiques sont compilées au tableau 5.

Support	Substrat métallique	Recuit	Paramètre	Masquage
SiO ₂ (800 nm) / Ti (100 nm)	Au (800 nm)	Aucun	Largeur = 0,97 cm	n/a
SiO ₂ (800 nm) / Ti (100 nm)	Pt (120 nm)	Aucun	Largeur = 0,97 cm	n/a
SiO ₂ (800 nm)	Ti (500 nm)	Aucun	Largeur = 0,97 cm	n/a
SiO ₂ (800 nm)	Ti (500 nm)	Aucun	L = 1000 μm w = 100 μm i = 10 ou 100 μm N = 10	Résine SU8
SiO ₂ (800 nm)	Ti (100 nm) / Au (300 nm) / Ti (100 nm)	Aucun	L = 1000 μm w = 100 μm i = 100 μm N = 10	Résine SU8

Tableau 5: Substrats fournis par le LAAS-CNRS utilisés pour les résultats rapportés dans cet ouvrage.

3.2. Dépôt de hRuO₂

On définit pour ce projet de recherche deux protocoles de dépôt distincts. Pour optimiser la capacité des dépôts obtenus, certaines modifications ont été apportées au protocole initial par VC, testé en 2010 sur les tout premiers substrats interdigités [97] et calqué des travaux de Hu et al. [98]. Ce travail a été fait avec des lamelles d'environ 1 cm² sans configuration particulière. Dans cette section, ce protocole de dépôt par VC sera nommé «protocole #1». Le protocole de dépôt #2 fera quant à lui référence à une méthodologie de dépôt connue en électrochimie mais très peu, voire jamais mise à contribution pour déposer du hRuO₂. Elle a été employée de manière un peu fortuite puis subséquemment optimisée. Cette procédure met à profit une technique analogue à la VC; la voltampérométrie impulsionnelle (VI). C'est ultimement celle-ci qui s'avère la plus appropriée pour réaliser les dépôts sur les substrats interdigités, d'importants problèmes ayant été rencontrés lors du transfert du protocole #1 développé sur les substrats plans (lamelles) vers des substrats interdigités. Dans les paragraphes qui suivent, le montage expérimental sera d'abord décrit. Par la suite, la présentation des protocoles de dépôt #1 (VC) et #2 (VI) sera faite dans l'optique qu'ils puissent être intégralement répétés par d'autres expérimentateurs en vue de reproduire les résultats obtenus.

3.2.1. Montages expérimentaux

D'entrée de jeu, le montage expérimental doit être considéré comme un facteur influençant la réalisation des dépôts, dont l'impact ne doit pas être minimisé. D'abord, la disposition des équipements et des pièces du montage peut conduire à l'utilisation de trop grands fils de connectivité, augmentant la résistance électrique (RÉS) du circuit et biaisant les résultats³. Comme autre exemple, des vibrations transmises aux électrodes au travers des supports peuvent affecter des systèmes électrochimiques sensibles, comme c'est le cas pour les complexes ruthéniques en solution⁴. La figure 9 présente des schémas détaillés des montages expérimentaux employés. Plusieurs éléments y sont distinguables: le potentiostat (1) est un modèle Solartron Multistat 1470 (London Scientific®). Il est accompagné pour les mesures de SIÉ d'un analyseur de fréquences (2) Solartron 1255B. Des câbles (3) de 3 pieds fournis avec l'appareil servent à effectuer les connexions entre le potentiostat et les cellules (5). Ces deux appareils sont reliés à un ordinateur (6) pour le stockage et le traitement des données. La cellule de déposition est immergée dans un bain thermostaté pour le protocole #1 (7), ou encore dans une cellule à double paroi remplie d'eau (8) et reliée au circuit de pompage de ce même bain pour le protocole #2. La cellule à double paroi est déposée sur une plaque agitatrice (9). Lors de la déposition, l'électrode de travail (10), la contre-électrode (11) ainsi que l'électrode de référence sont immergées dans le bain de déposition et les contacts sont protégés avec du ruban de Teflon® (TaegaSeal®) (4). Pour les dépositions comme pour les caractérisations, les contre électrodes sont les mêmes, conçues avec un fil de platine recouvert d'un grillage du même métal (Alfa Aesar®, 99,99 %) nettoyé à la torche à hydrogène (grade 5,0) avant chaque déposition. De même, des électrodes au calomel saturé (ÉCS⁵) (ThermoFisher® Accumet™ 13-620-52) (12) servent de références. La solution interne de KCl saturé est remplacée périodiquement, et les électrodes ensuite calibrées à l'aide d'une demi-cellule normale à hydrogène pour assurer leur potentiel. Une fois la stabilité atteinte, ces derniers se situent typiquement entre +260 et +270 mV versus cette demi-cellule, alors que le potentiel théorique d'une telle électrode est de +241 mV vs ÉNH [99]. Les potentiels appliqués sur l'appareil sont recalés de manière à ce que les résultats rapportés dans cet ouvrage correspondent à celles d'une ÉCS théorique de +241 mV vs ÉNH. Afin d'éviter la contamination de la solution interne des électrodes de référence, un capillaire de Luggins (13) dont l'extrémité se trouve à environ 3 mm de l'électrode de travail est rempli d'électrolyte support pour la

³ La disposition des électrodes dans la cellule de déposition est traitée à la section 3.2.2.

⁴ Le simple fait qu'une personne marche d'un pas pesant à côté du montage suffit à provoquer des changements visibles sur l'enregistrement du potentiel de circuit ouvert (PCO).

⁵ Tous les potentiels rapportés dans cette étude sont référencés par rapport à cette électrode de référence.

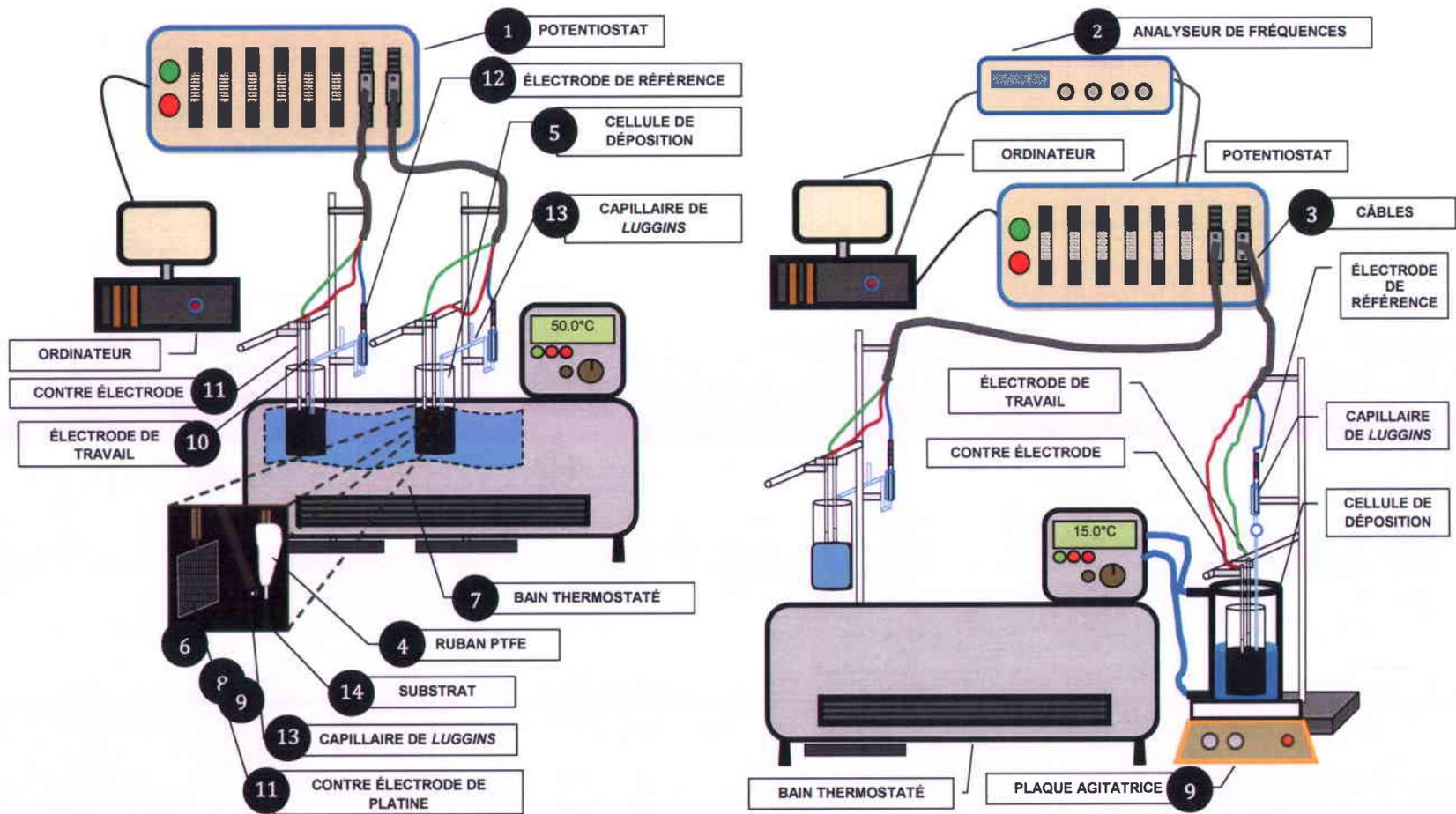


Figure 8: Montage expérimental de déposition avec le protocole #1 (à gauche) et le protocole #2 (à droite)

déposition (10^{-1} M KCl, 10^{-2} M HCl). Les espèces ruthéniques ne sont pas en contact avec les électrodes de référence, empêchant les adsorptions indésirables sur la silice qui forme leur jonction. De plus, lors de la caractérisation à trois électrodes, ce capillaire alors rempli de H_2SO_4 0,5 M réduit la chute ohmique. Toutes les solutions employées sont préalablement dégazées avec de l'argon et maintenues comme tel avec un apport constant mais faible à la cellule (non illustré). Toutes les solutions sont préparées avec des produits pesés à l'aide d'une balance OHAUS® Adventurer™, de l'eau déionisée (Milli-Q® NANOPure™) et des fioles jaugées. L'acide chlorhydrique (36-38%) et sulfurique (94-98%) proviennent de ThermoFisher®, grade TraceMetal®. L'acétone, le chlorure de potassium et l'alcool dénaturé (85 % EtOH / 15 % MeOH) proviennent également du même fournisseur, de grade ACS cette fois. Le trichlorure de ruthénium hydraté (99.95 %) servant à préparer le bain de déposition ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) est acheté d'Alfa Aesar®. L'alcool dénaturé sert exclusivement au nettoyage des contacts électriques. L'argon (dégazage) et l'azote (nettoyage des substrats (14) avant la déposition) employés sont de grade 5,0. Le ruban de Teflon® servant à masquer les collecteurs de courant mesure un demi-pouce de largeur. Les substrats employés pour la déposition, proviennent du LAAS-CNRS, tel que décrit à la section précédente. Dans de rares cas, des lamelles de titane d'une épaisseur de 0,5 mm, découpées à partir d'une plaque de 10 cm x 10 cm de chez Alfa Aesar® font office de substrat. Peu importe le protocole de déposition, le bain est toujours constitué de 10^{-1} M de KCl, de 10^{-2} M de HCl et de 5 mM de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dans un volume de 250 mL. La solution est préparée au moins 15 jours avant la déposition dans une fiole jaugée de 2 L scellée, exposée à la lumière du jour et à température pièce (22 °C). Pour calculer les masses requises, il a été considéré que $x = 3$ pour le sel chloré ruthénique, de sorte de compléter la structure octaédrique du monomère. Le pH du bain de déposition (pH_{BAIN}) est ajusté avant la déposition avec un pHmètre Mettler Toledo®, modèle EasyFive™. Le bain provenant de la solution mère est agité rapidement (~ 1000 RPM), puis une solution de KOH 1 M (ThermoFisher®, grade ACS) y est ajoutée goutte à goutte. La cadence d'ajout doit être ralentie en approchant 1,90 (pour une valeur cible de 2,00, protocole #2) ou de 2,35 (cible à 2,50, protocole #1) en laissant le temps à la solution de retrouver un équilibre en pH. Le bain est ensuite laissé sous agitation durant 2 heures, puis si le pH s'écarte de $\pm 0,02$ unité après cette période, la procédure est répétée avec des ajouts lents et goutte à goutte de KOH 1 M. Le bain à pH corrigé est après transféré dans un autre bécher de 250 mL pour la déposition et y est laissé sous agitation durant au moins une heure pour assurer l'atteinte de la température voulue. L'agitation est ensuite arrêtée pour le protocole #1, ou poursuivie pour le protocole #2. Toute la verrerie employée est lavée périodiquement avec de l'acide sulfochromique préparé à partir d'une solution de Chromerge™.

3.2.2. Protocole de déposition #1

Le protocole de déposition décrit dans les travaux de Hu et al. [100] est achevé par VC. Le tableau 6 montre les valeurs des conditions expérimentales principales s'y rattachant. Ce sont ces valeurs qui ont été à l'origine de celles utilisées dans ce travail. Il est important de soulever le fait que la préparation des substrats, de même que leur nature, n'est pas la même pour Hu et al. Dans les travaux des auteurs taiwanais, des substrats de titane (pureté de 99%) de 1 cm² sont employés, d'une épaisseur de 2 mm. Ceux-ci sont préalablement polis avec des grains d'émeri projetés sous haute pression, nettoyés avec de l'eau et un savon puis traités durant 6 heures dans une solution de HCl 6 mol·dm⁻³ portée à 90 °C. Ils sont ensuite rincés à nouveau, et les impuretés de surface retirées dans une solution de DMF :H₂O:HF en proportion volumique 4 :7.5 :2.5 durant 10 minutes. Finalement, ils sont conservés dans l'eau et rincés avec de l'acétone jusqu'à leur utilisation.

PARAMÈTRES	VALEURS
U _A	+ 963 mV
U _C	- 237 mV
pH _B	1,96
v _B	50 mV·s ⁻¹
[RuCl ₃ ·xH ₂ O]	5 mM
T _B	50 °C
t _B	Fraîche
Agitation du bain	Oui / Vitesse inconnue
Recuit du dépôt + substrat	Aucun

Tableau 6: Paramètres expérimentaux du protocole de déposition par voltampérométrie cyclique de Hu de 1999.

Pour la présente étude et pour le protocole #1, une surface de 1 cm² de titane est également choisie⁶. Toutefois, ces substrats réalisés selon la technique décrite à l'appendice A possèdent une épaisseur d'environ 500 nm. Dans un même ordre d'idée, la technique de déposition des couches minces, couplée au fait qu'elles ne subissent pas de traitement physique ou chimique avant la déposition, rendent celles-ci beaucoup moins rugueuses. Seule une résine de protection qui recouvre le disque pour éviter les dommages lors de la découpe des lamelles au LAAS-CNRC protège la surface. Celle-ci est simplement retirée avec de l'acétone, puis le substrat est lavé à l'eau déionisée. Ce rinçage acétone/eau est répété à cinq reprises, avec l'eau contenue dans un bécher sous agitation. Un fini miroir est visible après le rinçage. Le substrat est partiellement

⁶ À *posteriori* les systèmes interdigités n'ont pu être utilisés comme substrats avec cette technique et dans ces conditions, tel qu'il sera démontré plus loin.

recouvert de ruban de Teflon[®] pour en isoler une zone d'environ 1 cm² à une extrémité. Puis, il est nettoyé avec un jet d'azote et rapidement placé dans le bain de déposition après cette étape. Celui-ci est maintenu en place par une pince crocodile⁷ qui assure aussi le rôle de collecteur de courant, elle aussi recouverte de Teflon[®] une fois installée. Le potentiostat est relié à un fil de cuivre soudé à cette pince. L'immersion de l'électrode de travail est réalisée de sorte que quelques millimètres seulement du ruban de Teflon[®] soient immergés dans le bain de déposition. La contre électrode est positionnée à environ 2,5 cm en face de l'électrode de travail, et plongée en plein centre du bécher. L'électrode de travail est orientée pour y être parallèle, tel que le montre la figure 9. L'électrode de référence est immergée dans l'électrolyte support (10⁻¹ M KCl / 10⁻² M HCl) contenu dans le capillaire de Luggins au moins une heure avant le début de la déposition. Le bout du capillaire est positionné légèrement en retrait à environ 3 mm du centre de l'électrode de travail, entre cette dernière et la contre-électrode. Afin de conserver une distribution identique des lignes de champs et une reproductibilité d'une expérience à l'autre, le positionnement des électrodes tel que décrit est crucial. Avant de lancer le cyclage, le potentiel en circuit ouvert (PCO) de l'électrode travail est mesuré jusqu'à la stabilité (variation de la différence de potentiel de moins de 0,1 mV·min⁻¹). Cette période permet la stabilisation du système (chauffage du substrat de 22 à 50 °C). Les conditions de déposition optimisées au cours du projet sont rapportées au tableau 7 ci-dessous :

PARAMÈTRES	VALEURS
U _A	+ 900 mV
U _C	- 350 mV
pH _B	2,50
v _B	10 mV·s ⁻¹
[RuCl ₃ ·xH ₂ O]	5 mM
T _B	50 °C
t _B	> 15 jours
Agitation du bain	Non
Recuit du dépôt + substrat	150 °C / 60 minutes / Air

Tableau 7: Paramètres expérimentaux optimisés du protocole #1.

Suite à la période de mesure du PCO, la déposition est débutée pour un nombre de cycles variant de 60 à plus de 300. Une fois le dépôt sur la lamelle terminé, ce dernier est rincé abondamment mais doucement avec de l'eau déionisée et laissé à reposer quelques heures dans un bécher qui en est rempli. Après cette période, le dépôt est recuit à 150 °C durant 60 minutes dans le tube de quartz d'un four tubulaire dans lequel circule l'air d'une bombonne d'air comprimé (grade 4,9).

⁷ Celle-ci est insérée dans un tube en verre et un fil de cuivre y est soudé.

Le dépôt est finalement retiré du four et entreposé sous air dans un vial scellé jusqu'à sa caractérisation.

Pour préparer les quelques substrats de titane de 0,5 mm utilisés, les lamelles de 1 cm x 10 cm ont d'abord été polies avec du papier d'émeri (300 grains) sur un peu plus de 1 cm de hauteur. Elles ont ensuite été lavées au méthanol dans un bain à ultrasons pour deux cycles de cinq minutes, en changeant celui-ci entre chacun des lavages. Les lamelles polies et lavées sont placées dans l'acide oxalique 10 % (m/m) chauffé à 95 °C, et ce pour 30 minutes. Elles sont finalement rincées abondamment à l'eau déionisée et y sont conservées au maximum sept jours avant de servir comme substrat.

3.2.3. Protocole de déposition #2

Le protocole de déposition #2 fait référence à cette nouvelle méthodologie de déposition du hRuO_2 mentionnée plus tôt. La procédure nécessite l'utilisation de la VI, et est spécifiquement conçue pour être conduite sur les systèmes interdigités. Au niveau expérimental, toutes les étapes requises pour la préparation du montage et du substrat sont très similaires. Les substrats plans de titane de 1 cm^2 sont substitués par ceux interdigités d'environ 1 mm^2 . Ceux-ci sont montés sur des lamelles de mêmes dimensions que celles du protocole #1 (environ un cm par trois cm), regroupant chacune trois microdispositifs à une extrémité. À l'autre, six collecteurs de courant non masqués permettent la connexion au collecteur principal conçu spécialement à cet effet. Le collecteur principal est recouvert de résine époxy et de Teflon® pour le protéger. Également, le béccher contenant le bain de déposition est placé dans une cellule à double paroi sous laquelle se trouve une plaque agitatrice. Un barreau magnétique de un pouce de longueur et de un quart de pouce de diamètre est plongé dans le bain pour y maintenir une agitation d'environ 200 RPM. Évidemment, suite à la stabilisation en PCO, la technique électrochimique n'est plus la VC, mais la VI. La figure 8 illustre la distinction entre les deux types de signaux appliqués à l'électrode de travail:

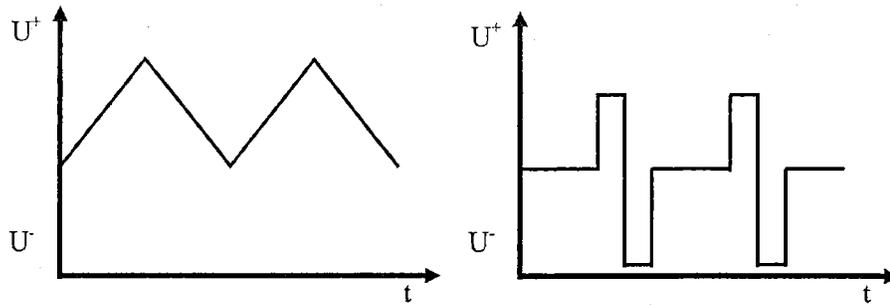


Figure 9: Comparatif schématisé des signaux appliqués en potentiel avec le protocole #1 (VC, à gauche) et avec le protocole #2 (VI, à droite).

PARAMÈTRES	VALEURS
U_A	+ 900 mV
U_C	- 1000 mV
U_{off}	+ 350 mV
Nombre de séquences	500 à 700
t_A	150 ms
t_C	150 ms
t_{off}	900 ms
pH _B	2,00
Électrolyte support [RuCl ₃ ·xH ₂ O]	10 ⁻¹ M KCl, 10 ⁻² M HCl 5 mM
T_B	15 °C
t_B	> 15 jours
Agitation du bain	300 RPM
Recuit du microdispositif	25 °C / 10 ⁻⁹ Torr / > 8 heures

Tableau 8: Paramètres expérimentaux optimisés du protocole #2.

Pour réaliser la déposition sur un microdispositif, une seule de ces électrodes est connectée au potentiostat à la fois. Typiquement, de 100 à plus de 700 séquences ($U_C \rightarrow U_A \rightarrow U_{off}$) à répétition et dans cet ordre) pour des temps donnés ($t_C \rightarrow t_A \rightarrow t_{off}$) sont réalisées. Puis, les microdispositifs sont rincés abondamment et doucement à l'eau suite à cette déposition et séchés doucement avec un flux d'oxygène pur. Le dépôt est ensuite entreposé dans un vial pour au minimum 12 heures. Au lieu du recuit du protocole #1, les dépôts sont subséquentement insérés dans une chambre à haut vide (10⁻⁹ Torr) durant 8 heures ou plus. Ils sont finalement entreposés dans des vials sous air jusqu'à leur caractérisation. Puisque sur chaque lamelle sont gravés trois microdispositifs, les dépôts sont réalisés en groupe de trois simultanément (trois électrodes à la fois, une sur chaque microdispositif) ou encore successivement, mais en évitant le retrait de la lamelle du bain entre chacun d'eux. Pour le protocole #1 comme pour le protocole #2, la résistance des composants du circuit est fréquemment mesurée pour s'assurer que l'ensemble est le moins résistif possible.

3.3. Caractérisations des dépôts

La caractérisation électrochimique des dépôts obtenus via les deux protocoles décrits précédemment est centrale dans cette étude. En effet, puisqu'elle permet de déterminer la capacité de stockage énergétique du matériau obtenu de même que les performances générales des microdispositifs, sa mesure adéquate est essentielle. Toutefois, il n'est pas possible de mettre de côté la caractérisation physico-chimique du matériau. Cette dernière apporte des compléments permettant de répondre à plusieurs interrogations, en sondant des propriétés qui ne peuvent l'être uniquement par la voie électrochimique, comme la tenue mécanique ou la morphologie. Les détails des techniques et de la méthodologie employée pour y arriver fait l'objet des pages qui suivent.

3.3.1. Techniques électrochimiques

Au moment d'entreprendre la caractérisation électrochimique, les lamelles (planes ou systèmes interdigités) sont sorties des vials et la zone sur laquelle le contact doit être établi avec la pince du potentiostat est lavée avec un mélange d'alcools (85 % EtOH, 15% MeOH) et essuyée doucement avec une lingette (Kimwipes®). La jonction entre celui-ci et le substrat est recouverte de PTFE, de même que tout l'assemblage. Ceci empêche l'exposition des contacts électriques au bain de déposition, dont certaines gouttes peuvent être projetées hors de celui-ci, lors de fluctuations du débit d'argon par exemple. La cellule utilisée est celle décrite plus tôt, toujours composée des trois mêmes électrodes. 250 mL d'acide sulfurique 0,5 M sont ensuite ajoutés à chacune des cellules pour être dégazés sous argon durant au moins 15 minutes. S'il ne l'est pas autrement spécifié, celui-ci est à une température de 25 ± 1 °C. Les échelles de courant employées pour la caractérisation sont préalablement fixées dans le logiciel Corrware® pour éviter des courants bruités ou faussés par le déclenchement d'un relais. Le choix de ces échelles est basé sur les courants moyens observés en fonction de la v_B employée et du dispositif à l'étude.

La caractérisation est toujours effectuée dans l'esprit de débiter par les techniques altérant le moins possible les dépôts, et de terminer avec les plus dommageables. Avant tout, 50 cycles entre 50 mV et 900 mV à $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ suivis de 50 autres à la même vitesse mais entre 50 mV et 1050 mV sont lancés. Ceux-ci sont nécessaires au conditionnement du dépôt [101]. Dans le cas des substrats plans de 1 cm^2 , la caractérisation est faite en configuration trois électrodes. Pour les microdispositifs, dans l'optique de sonder leur comportement en opération, aucune

électrode de référence n'est employée; la configuration est alors dite à deux électrodes, soit une pour chaque électrode d'un microdispositif. Dans un cas comme dans l'autre, la première technique utilisée pour la caractérisation des dépôts est la SIÉ. Elle est conduite entre 10^{-2} et 10^5 Hz avec une amplitude de ± 10 mV autour du PCO à l'état stationnaire. Cette plage en fréquences est choisie car elle permet de sonder les deux cas limites, soit le comportement pseudocapacitif (basse fréquence) et le comportement résistif (haute fréquence), en plus d'être centrée autour des valeurs typiques des temps de décharge caractéristiques des systèmes à l'étude ($\sim 10^2$ Hz). Avant de se faire, pour être certain d'être dans un état stationnaire, une polarisation à 0 mV pour 60 secondes est appliquée, suivie d'une période en PCO qui se termine lorsque la variation du potentiel est inférieure à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$. Par la suite, les cyclages par VC sont réalisées à tour de rôle, en augmentant progressivement la valeur de la v_B . Les valeurs sondées varient de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour cette seconde étape, la fenêtre de potentiel en configuration trois électrodes est bornée à 50 et 900 mV vs ÉCS, alors que la tension à deux 2 électrodes est de 900 mV. Les mesures des capacités et des puissances rapportées s'effectuent néanmoins avec des essais sur une fenêtre de potentiel de 1000 mV. Ces deux premières étapes permettent d'obtenir l'énergie stockée, la puissance et le temps de réponse caractéristique. Ainsi, la caractérisation électrochimique de la majorité des dépôts réalisés s'en ait tenue à celles-ci. Toutefois, les dépôts les plus «prometteurs» ont été soumis à des mesures de stabilité électrochimique avec l'aide de la VC. Celle-ci est évaluée en mesurant la perte capacitive, soit la différence (en pourcentage) entre la C_S mesurée immédiatement après le conditionnement et celle mesurée à la suite de plusieurs milliers de cycles (entre 1000 et 100 000).

3.3.2. Techniques physico-chimiques

En plus des résultats calculables à partir des données recueillies avec les techniques de caractérisation électrochimiques, les méthodes de caractérisation physico-chimiques apportent quantité d'informations complémentaires. Celles-ci permettront de renforcer les explications données, en plus de permettre de jeter un regard structurel aux propriétés électriques exhibées par les microdispositifs. Les outils d'imagerie optique et électronique sont indispensables pour y arriver. Un microscope optique Nikon® Éclipse LV100 a servi aux observations de routine, à des grossissements de l'ordre de 50 x à 1000 x. Lorsque des clichés numériques s'avéraient pertinents, ce dernier a été substitué par un microscope optique Reicher® MEF4M muni d'une caméra à couplage de charge Leica® DFC 320. Avec cette dernière, les clichés sont acquis pour un temps d'exposition de 4,14 ms avec un gain de 2,4 X, typiquement pour les mêmes

grossissements. Plusieurs dépôts ont également été étudiés par microscopie électronique à balayage (MÉB), à l'aide d'un JEOL® JSM-6400. Le grossissement maximal avec une résolution acceptable sans grossissement numérique avec l'appareil, pour les dépôts de ce projet, est d'environ 90 000 X. Finalement, la tenue mécanique de certains dépôts du protocole #1 sur différents substrats a été vérifiée qualitativement à l'aide d'une batterie de tests maison, dont le protocole se retrouve à l'appendice B. Après chacune des 4 étapes que comprend ce test, le ratio de la capacité résiduelle et de la capacité initiale du dépôt étudié est calculé. Cette astuce fournit une base comparative de l'adhérence des dépôts sur des substrats similaires mais constitués de métaux différents.

3.4. Calculs et autres équations

Dans les pages qui suivent, un exemple de calcul est présenté pour plusieurs des résultats rapportés de cet ouvrage. De même, certaines équations générales apportant les bases mathématiques aux discussions à venir s'y retrouvent. Il est à noter que toutes les incertitudes qui seront rapportées, le cas échéant, ont été calculées à partir de l'écart-type de trois échantillons (soit trois lamelles pour le protocole #1 ou encore 3 microdispositifs pour le protocole #2) réalisés dans les mêmes conditions expérimentales.

3.4.1. Capacité spécifique d'un dépôt par voltampérométrie cyclique

Tel que déjà mentionné, la capacité des dépôts n'est pas égale sur toute la fenêtre de potentiels à l'étude, comme ce serait le cas pour un condensateur idéal. Ainsi, les différentes techniques de mesure de la capacité spécifique (C_S) donnent fondamentalement lieu à des divergences dans les réponses obtenues. Toutefois, il sera possible de constater que celles-ci ne divergent pas à outrance, mais sont bien au contraire relativement similaires. Lors de l'enregistrement d'un voltammogramme de caractérisation d'un dépôt sur une plage de potentiel donnée, de part les similitudes existantes entre la réponse du matériau et celle d'une capacité pure, il est possible de se servir du courant moyen pour extrapoler la capacité :

$$C_S = \frac{I}{\left(\frac{dU}{dt}\right) \cdot A} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\bar{I}}{v_B \cdot A} \quad \text{équation 20}$$

avec C_S : la capacité spécifique à une vitesse de balayage donnée; v_B : la vitesse de balayage; A : l'aire géométrique du substrat et \bar{I} : le courant moyen sur la plage de potentiel visée. Ainsi, la configuration employée de même que la v_B influencent la valeur de la capacité calculée. En effet, en fonction de la configuration choisie, la différence de potentiel à l'électrode de travail est générée versus une électrode de référence externe au système dans un cas (trois électrodes), et versus une contre-électrode interne au microdispositif dans l'autre (deux électrodes). Aussi, la C_S maximale est atteinte pour une v_B qui tend vers 0. Dans un tel cas, le courant devient toujours plus faible, minimisant les pertes ohmiques. À l'instar d'un processus thermodynamique, de telles variations infinitésimales de potentiel permettent à tous les échanges électroniques de survenir de manière réversible, donnant lieu à une exploitation intégrale du stockage énergétique possible dans le matériau. À l'opposé, une v_B est élevée limite l'étendue des réactions redox dans celui-ci. Éventuellement, à des fréquences trop élevées, la quasi-totalité de la capacité est inexploitable, et le système devient purement résistif.

3.4.2. Capacité spécifique d'un dépôt par spectroscopie d'impédance électrochimique

La description de la dépendance de la capacité vis-à-vis la v_B , à la section précédente, peut être transposée à la mesure de la capacité des films par SIÉ. En effet, la distribution de celle-ci en fonction de la fréquence employée est mise en évidence par cette technique (représentation de Bode). La fenêtre de potentiel en SIÉ est limitée à ± 10 mV, de sorte que le système reste près de l'équilibre instauré avant la mesure autour du PCO. D'après l'équation 21, la capacité est maximale pour les plus faibles fréquences expérimentales (ω) qui simulent un régime de charge et de décharge sous de faibles courants continus:

$$C_S = \frac{-Z''}{|Z(\omega)|^2 \cdot \omega A} \quad \text{équation 21}$$

où :

$$|Z(\omega)|^2 = |Z(\omega)'|^2 + |Z(\omega)''|^2 \quad \text{équation 22}$$

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad \text{équation 23}$$

et avec C_S : la capacité spécifique à une fréquence donnée; A : l'aire géométrique du substrat et f : la fréquence d'inversion de la polarité.

3.4.3. Capacités théoriques des films de hRuO₂

Une fois la capacité d'un film a mesurée, il est souhaitable d'être en mesure de comparée cette dernière à d'autres valeurs repères. Dans la littérature portant sur le hRuO₂ comme matériau de stockage énergétique, le point de comparaison est généralement la capacité massique théorique. Toutefois, les auteurs ne s'accordent pas tous autour d'une valeur exacte. En effet, cette dernière diffère selon la méthode de calcul, tel que décrit dans un papier de Hu, Cheng et Chang de 2004 [102]. Les trois auteurs proposent une équation permettant d'évaluer la capacité théorique :

$$C_{S,RuO_x} = \frac{n \cdot F}{M_{hRuO_2} \cdot \Delta U} \quad \text{équation 24}$$

avec n : le nombre moyen d'électrons transférés de la forme réduite vers la forme oxydée (ou vice-versa); F : la constante de Faraday; M_{hRuO_2} : la masse molaire du RuO_x.nH₂O et ΔU : la fenêtre de potentiel. Pour évaluer cette équation et en trouver un maximum, la masse molaire est choisie pour l'espèce stable la moins massive, soit RuO₂.H₂O (151.08 g·mol⁻¹) et pour la fenêtre de stabilité maximale en potentiel (définie par la stabilité de l'électrolyte ou du matériau, soient 1.229 V dans l'eau). F étant une constante, la capacité maximale théorique est alors fonction de n uniquement. Les auteurs ont alors proposé une structure hypothétique, basée sur la structure réelle et pouvant expliquer la variation de n :

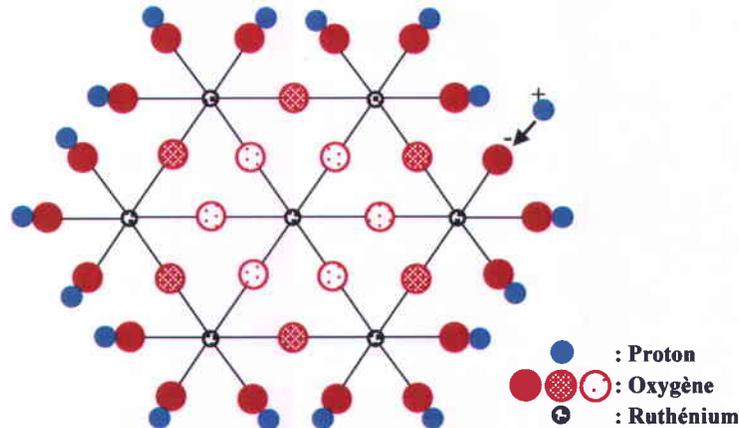


Figure 10: Représentation schématique du processus de charge/décharge au sein de nanoparticules de hRuO₂ (d'après [103]).

Dans une telle structure, si l'ensemble des atomes d'oxygène est accessible aux protons, $n = 30/7$, pour une capacité maximale théorique de $2200 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Par contre, si seuls les atomes de surface sont disponibles, tel que représenté à la figure 10, il ne reste maintenant pas plus que 18 atomes d'oxygène pour les 7 de ruthénium ($n = 18/7$), pour une capacité théorique de $1300 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Le retranchement de ces 12 atomes serait attribuable à la formation de ponts dioxo Ru-O-Ru. Cependant, comme le nombre de sites disponibles est fonction de la quantité d'eau structurale du matériau, de son état d'oxydation de même que de sa morphologie, il est impossible d'utiliser un tel schéma pour prévoir quantitativement leur nombre maximal.

3.4.4. Résistance électrique des substrats plans et interdigités

Le comportement électrique des substrats homogènes et des substrats plans peut théoriquement être décrit si la résistivité du métal utilisé est connue. Pour une surface plane et uniforme de titane par exemple, connaissant sa largeur, sa hauteur et son épaisseur, la résistance électrique (R_S) se décrit comme :

$$R_S = \rho \cdot \kappa = \rho \frac{l}{A} \quad \text{équation 25}$$

avec ρ : la résistivité du matériau composant le substrat, en $\Omega \cdot \text{cm}$; κ : la constante géométrique, en cm^{-1} ; l : l'épaisseur du substrat, en cm et A : l'aire du substrat, en cm^2 . Cette équation établie aussi que la direction de déplacement du courant est unique (parallèle à l). Tel que déjà exposé, la géométrie de la couche métallique elle-même peut être avantageusement modifiée. Si un substrat est formé de couches superposées de deux métaux distincts, le vecteur de déplacement exact du courant au travers des différentes couches devient beaucoup moins évident à définir. Dans le cas de matériaux anisotropes, l'utilisation de tenseurs de 2^e ordre et de calculs matriciels s'avèrent nécessaires. Comme de tels calculs dépassent le cadre de cet ouvrage, la résistance électrique théorique des substrats n'a pas été calculée. Elle se retrouve néanmoins incluse dans l'expression empirique de la RÉS. Des essais par sonde Kelvin réalisés par les collaborateurs du LAAS-CNRS abondent en ce sens [104]. Même si l'équation 26 n'est pas directement employée pour les calculs ayant mené aux résultats, elle permet d'aborder la théorie sous-jacente au choix de la configuration interdigitée pour les électrodes des microdispositifs. Ce choix tire son origine d'un article de Olthuis et al. paru en 1995 [105]. Il y est expliqué en détail l'impact de la configuration interdigitée sur la constante géométrique (κ). En effet, via une transformation conforme, il est possible de définir une nouvelle expression mathématique pour κ :

$$\kappa = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{C} = \frac{1}{(1-N)L} \cdot \frac{2K(k)}{K[(1-k^2)^{1/2}]} \quad \text{équation 26}$$

où :

$$K(k) = \int_{t=0}^1 \frac{2K(k)}{[(1-t^2)(1-k^2t^2)]^{1/2}} \quad \text{équation 27}$$

et :

$$k = \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{w}{i+w}\right) \text{ pour } N > 2 \quad \text{équation 28}$$

avec N : le nombre de doigts du système interdigité; L : la longueur des doigts; w : la largeur des doigts et s : l'espacement entre les doigts.

3.4.5. Circuits équivalents

Les systèmes de stockage énergétique formés par les dépôts et leur substrat possèdent un comportement électrique qui peut être modélisé par des circuits équivalents appropriés, composés de certains éléments. Généralement, ceux-ci se composent de la capacité de double-couche (C_{DC}), d'une résistance de solution (R_S) ainsi que d'une impédance faradique (Z_F), auxquelles sont associées une résistance de transfert de charge dépendante du potentiel (R_F) et une pseudocapacité (C_ϕ). Pour les raisons fondamentales exposées plus tôt sur la nature des systèmes étudiés, ceux-ci seront traversés par des courants capacitifs dans leurs double-couches, et parallèlement par des courants faradiques au travers les réactions pour lesquelles des échanges électroniques ont lieu aux interfaces solution/électrode. Ainsi, dans un électrolyte de résistivité connue et pour une géométrie d'électrode donnée, le circuit de base est le suivant :

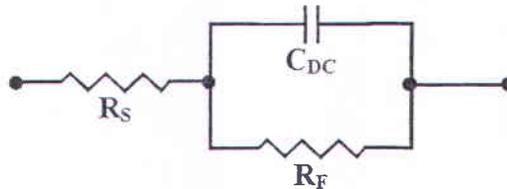


Figure 11: Circuit équivalent pour une électrode exhibant une résistance faradique parallèle avec une capacité de double-couche, incluant une résistance de solution.

Dans cette étude, une forme légèrement complexifiée de celui-ci sera employée pour modéliser les résultats :

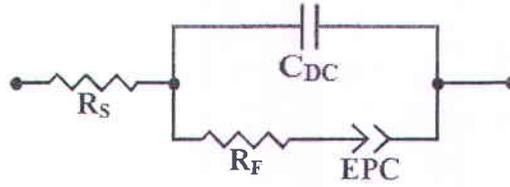


Figure 12: Circuit équivalent schématisé pour une électrode poreuse dans laquelle les capacités sont distribuées, incluant une résistance de solution [106].

Des circuits similaires ont déjà été utilisés dans la littérature pour décrire des systèmes d'électrodes composés de hRuO_2 comme matériau électroactif [107]. Leur complexité supplémentaire, en bref, est introduite pour tenir compte de la distribution du comportement capacitif au travers de son volume. Dans de tels cas, la capacité est dispersée dans l'espace, ou lieu d'être confinée localement à une interface. C'est l'élément de phase constante (ÉPC) qui permet de modéliser cette dynamique, compte tenu de son comportement particulier défini comme :

$$Z(j\omega) = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha} \quad \text{équation 29}$$

avec Y_0 une constante de l'ÉPC et α sa puissance, nommée facteur de forme. Pour $\alpha = 1$, le circuit (une résistance et une capacité en parallèle) se comporte comme une capacité idéale, alors que pour $\alpha = 0$, il agit comme une résistance. L'ÉPC permet d'approximer l'impédance de la couche active de plusieurs systèmes au sein de circuits équivalents, et de tenir compte de l'imperfection des capacités [108]. Pourvu que son paramètre de forme α soit près de 1, quelques explications sont avancées dans la littérature. Une des avenues envisagées s'explique par la théorie de Young, voulant que la conductivité électrique κ dans un oxyde métallique décroisse exponentiellement au fur et à mesure que l'on s'enfonce d'une profondeur δ dans son *bulk* d'épaisseur d , à cause de la non stœchiométrie des espèces [109]. Cette relation est décrite à l'équation 30 :

$$\kappa(\delta) = \kappa(0) \cdot e^{-\delta/d} \quad \text{équation 30}$$

Cette théorie a amené l'élaboration par Mueller et Goehr [110] d'une équation d'impédance pour un tel gradient, appelée impédance de Young-Goehr :

$$Z_{YG} = \frac{p}{j\omega C_{YG}} \ln \left[\frac{1 + j\omega\tau \cdot \exp(p^{-1})}{1 + j\omega\tau} \right] \quad \text{équation 31}$$

dont la capacité de la couche (C_{YG}) d'épaisseur d et d'aire A , la constante de temps (τ) et la profondeur relative de pénétration (p) peuvent être décrites comme :

$$C_{YG} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{d} \quad \text{équation 32}$$

$$\tau = RC_{YG} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\kappa(0)} \quad \text{équation 33}$$

$$p = \frac{\delta}{d} \quad \text{équation 34}$$

Il est possible d'extraire une relation de dépendance entre l'angle de phase et la fréquence dans ces équations :

$$\varphi = -90^\circ[1 - q] \text{ où } q \approx \frac{1}{\ln(\omega\tau) + p^{-1}} \quad \text{équation 35}$$

En comparant les équations 29 et 31 en regard de leur écart avec le cas idéal de -90° , il est possible de conclure que les termes $[1 - q]$ et α sont analogues. Ainsi, dans le cas où la dépendance en fréquences est faible sur une fenêtre assez large du spectre mais que l'angle de phase s'écarte tout de même de l'idéalité de 90° , il est possible d'affirmer que la profondeur de pénétration est la contribution dominante :

$$q \approx p = \delta/d \text{ et } \alpha = 1 - \delta/d \quad \text{équation 36}$$

Une avenue analogue empruntée pour expliquer que les ÉPC modélisent correctement les données empiriques obtenues veut que la géométrie fractale du matériau puisse être en cause [111]. Dans ce cas, l'exposant α de l'équation 29 peut s'exprimer comme :

$$\alpha = \frac{1}{(D - 1)} \quad \text{équation 37}$$

avec D la dimension fractale, variant de deux pour une surface plane à trois pour une surface remplissant les trois dimensions de l'espace, en empruntant tous les «embranchements possibles». Pour le cas à l'étude, ces hypothèses sur les propriétés distribuées dont il est question sont cohérentes avec la discussion qui sera faite. Quelques-uns des autres traitements mathématiques nécessaires à une analyse exhaustive des circuits équivalents dépassent le cadre de cet ouvrage. Ils font l'objet de deux chapitres complets du livre de Conway [112]. Il faut toujours garder en tête que la modélisation du comportement des supercondensateurs demeure

une approximation plus ou moins arbitraire, intuitive et empirique des phénomènes électrochimiques en jeu, de sorte qu'il existe plusieurs circuits équivalents permettant de modéliser selon un schème précis les mêmes résultats empiriques. Ainsi, chaque élément intégré au circuit doit avoir un sens physique.

3.4.6. Puissance spécifique d'un dépôt par spectroscopie d'impédance électrochimique

Il a été établi que le comportement capacitif des matériaux pseudocapacitifs s'écarte à divers degrés de l'idéalité, dont il est possible de s'approcher avec des condensateurs où le diélectrique est le vide. Une des techniques permettant de la constater est la SIÉ. La partie réelle et imaginaire de leur impédance se trouve alors, sur tout le domaine de fréquences analysable, en deçà de 90° l'une par rapport à l'autre. L'ensemble des éléments résistifs en série comme en parallèle avec cette capacité en est responsable. Le taux auquel l'élément capacitif peut être chargé ou déchargé est limité par celles-ci, rendant critique leurs mesures pour la détermination de la puissance des supercondensateurs. Deux façons de faire ont permis de calculer la puissance des systèmes comprenant hRuO_2 fabriqués durant ce projet. La première s'appuie sur le circuit de la figure 11. En effet, la RÉS de même que la RÉD peuvent être associés respectivement avec les éléments R_s et R_f , puis leur valeur insérée dans l'équation 13. De manière analogue, un traitement géométrique permet de dégager des résultats très similaires (fig. 26).

3.4.7. Temps de décharge caractéristique d'un dépôt par spectroscopie d'impédance électrochimique

Le temps de décharge caractéristique (τ_0) est par définition le temps nécessaire pour le matériau à délivrer la moitié de l'énergie maximale qu'il stocke. Le τ_0 est calculé à partir des données de SIÉ, telle que schématisée à la figure 28. Il doit généralement, compte tenu de la distribution du comportement sur le spectre des fréquences, être évalué en trouvant le maximum de la fonction de la capacité imaginaire C_S'' tracée à partir du module de l'impédance totale $|Z(\omega)|$, de l'impédance réelle Z' , de l'aire A et de la fréquence angulaire ω . Ensuite, ce temps caractéristique est déterminé par la réciproque de la fréquence associée au maximum de la capacité imaginaire :

$$C_S'' = \frac{Z'}{|Z(\omega)|^2 \cdot \omega A} \quad \text{équation 38}$$

$$\tau_0 = \frac{1}{\left(\frac{\partial C_S''}{\partial f} \right)} \quad \text{équation 39}$$

CHAPITRE 4

Déposition de hRuO_2 par voltampérométrie cyclique

La section qui suit expose les résultats les plus probants obtenus avec le protocole de déposition #1 par VC sur des substrats de 1 cm^2 de surface géométrique. Ceux-ci y seront également discutés et analysés au fil de leur présentation. Avant de débiter, est-il utile de rappeler que l'objectif de ce premier protocole est d'obtenir la C_S la plus élevée possible, et donc la plus haute énergie par unité de surface du matériau. Les détails du protocole expérimental sont explicités au tableau 9 et à la section 3.2.

4.1. Voltammogrammes

Avant d'aborder le volet d'optimisation des paramètres expérimentaux ayant eu lieu, des exemples des voltammogrammes obtenus doivent être présentés et commentés, autant lors de la déposition que de la caractérisation. Ceux-ci permettent d'apprécier les processus à la base des résultats obtenus, sur lesquels le reste de cette discussion s'échafaude.

4.1.1. Fenêtre de travail

D'entrée de jeu, dans le but d'identifier les limites électrochimiques de la déposition, un voltammogramme cyclique d'une lamelle de titane de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 500 \text{ nm}$ a d'abord été acquis à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans l'électrolyte support du bain de déposition ($\text{KCl } 10^{-1} \text{ M}$ et $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$). La densité de courant résultante est montrée à la figure 13, avec des agrandissements des zones d'intérêts à l'approche des bornes. Le balayage débute du côté anodique, où une augmentation de courant est observée à partir de 1000 mV . Lors du balayage retour, un pic mieux défini est visible autour de 650 mV et se poursuit jusqu'à -1000 mV , où le courant chute brusquement vers des valeurs beaucoup plus négatives. Cette chute s'arrête aux alentours de -1350 mV , lorsque l'échelle fixe du potentiostat arrive à saturation. La courbe sur le balayage retour ne permet pas de déceler d'autres particularités électrochimiques que celles vues au balayage allé.

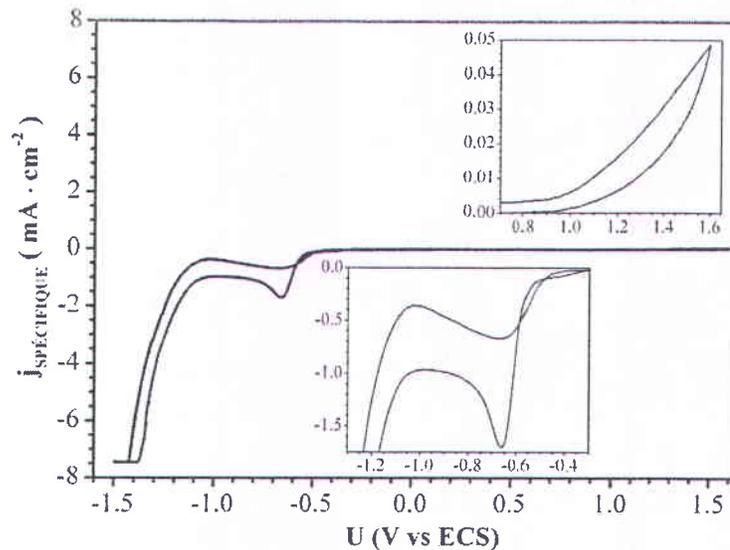


Figure 13: Voltammogramme cyclique à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ d'une lamelle de titane de $500 \text{ nm} \times 1 \text{ cm}^2$ dans l'électrolyte support du bain de déposition (10^{-1} M KCl , 10^{-2} M HCl) sur une fenêtre de potentiel de 3 V.

Ce voltammogramme confirme qu'entre - 300 mV et 900 mV, aucune réaction électrochimique ne se produit entre le substrat et l'électrolyte support du bain de déposition, en cohérence avec la fenêtre de stabilité théorique de l'eau avant électrolyse (1229 mV). Les réactions observées durant l'électrodéposition à l'intérieur de cette fenêtre ne seront donc pas attribuables à l'interaction entre le substrat et l'électrolyte support. Le premier pic cathodique peut être associé au commencement de l'absorption d'hydrogène dans le film de titane, limité ensuite soit par la diffusion des espèces ou par la formation d'hydrures bloquant l'accès à l'hydrogène à l'interface Ti/TiO₂ [113]. L'augmentation abrupte du courant cathodique à plus bas potentiel et la formation de bulles à la surface de l'électrode sont en accord avec la production d'hydrogène gazeux et l'absorption généralisée d'hydrogène dans le titane pour former des hydrures (TiH_x). La densité de courant de deux ordres plus importante à des potentiels inférieurs à - 500 mV par rapport à celle observée à des potentiels supérieurs à 1000 mV est en accord avec une réaction où de l'hydrogène gazeux est produit et quitte la surface. Du côté anodique, comme aucune bulle n'est visible et que l'augmentation de la densité de courant est linéaire sur 600 mV, le fait d'associer la réaction anodique à l'oxydation du titane vers le TiO₂, qui demeure à la surface de l'électrode et limite la production d'oxygène, est plausible. Il est exhaustivement démontré dans la revue de Diebold [114] de la science de surface du TiO₂ que celui-ci peut être produit lorsqu'une polarisation anodique de 1000 mV est maintenue en milieu aqueux acide.

4.1.2. Voltammogrammes de déposition

Ces limites cernées, le focus peut être porté sur l'électrodéposition de matière active. La figure 14 présente des voltammogrammes type obtenus lors de la déposition sur les lamelles de titane avec le protocole #1, dans un bain d'électrolyte support (10^{-2} M HCl et 10^{-1} M KCl) contenant 5 mM de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et ce pour différents nombres de cycles. La T_{BAIN} est de 50°C et la v_B en déposition de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En balayage anodique, pour le voltammogramme du 60° cycle par exemple, le courant atteint un premier maximum autour de 450 mV (pic A_1), pour ensuite redescendre à un minimum local à environ 650 mV, et enfin augmenter rapidement lorsque le potentiel approche de la borne de 900 mV (pic A_2). Lors du balayage cathodique, deux pics apparaissent, l'un avec un potentiel maximal du pic (U_{PIC}) à environ 700 mV (pic C_2) et l'autre centré à environ 100 mV (pic C_1). Néanmoins, en fonction du nombre de cycle de déposition, la forme et la position des pics des voltammogrammes varient. Plus le nombre de cycles est important, plus le U_{PIC} de A_1 se déplace vers des valeurs positives. Simultanément, le U_{PIC} de C_1 se déplace vers des valeurs plus cathodiques. Le même effet est constaté pour le couple A_2/C_2 , mais de manière beaucoup moins prononcée. Éventuellement, en augmentant le nombre de cycle, les pics discernés sur le graphique de la figure 14-a ne peuvent plus l'être, comme le démontre celui sur la figure 14-b. Sur cette dernière, le 240° cycle revêt une forme plutôt rectangulaire, mais inclinée par rapport à l'abscisse ($j = 0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

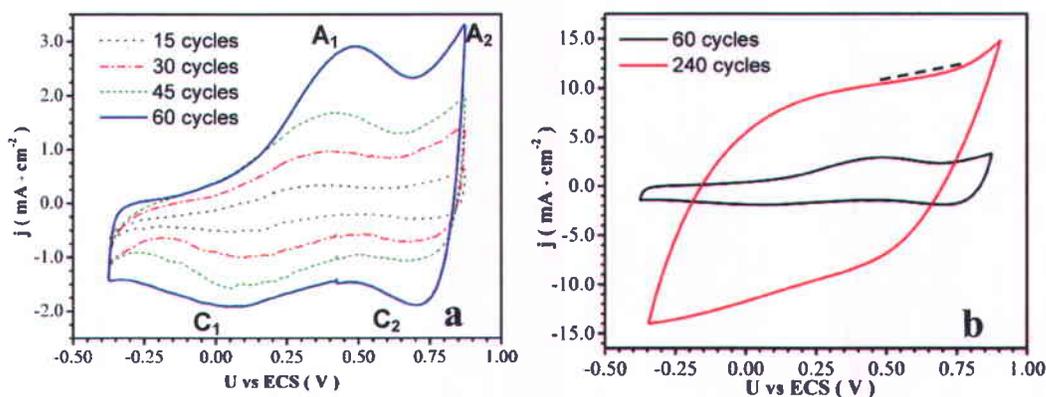


Figure 14: Voltammogrammes cycliques à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ lors de la déposition d'oxyde de ruthénium sur une lamelle de titane de $500 \text{ nm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ à différents stades de la croissance : (a) 15° , 30° , 45° et 60° cycle (b) 60° et 240° cycle. Le bain de déposition est une solution vieillie plus de 15 jours et portée à 50°C , contenant 5 mM de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 10^{-1} M de KCL et 10^{-2} M de HCl. Le pH de cette solution est ajusté à 2,50 avec une solution de KOH 1M quelques minutes avant la déposition.

Les voltammogrammes de déposition fournissent un regard sur les dynamiques menant vers un matériau possédant les qualités recherchées. D'abord, il faut souligner que l'identification des réactions qui donne lieu à l'apparition des pics anodiques et cathodiques (fig. 16-a) est en total

accord avec les données de la littérature rapportées à la section 2.6 et avec les principes qui y sont énoncés pour la déposition d'oxyde de ruthénium hydraté. C'est le caractère particulier de ces réactions au sein du bain de déposition qui rend pertinente la déposition par voltampérométrie cyclique. Lorsque celle-ci est lancée en régime cathodique, des espèces chloro-hydroxy ruthéniques ($\text{Ru}(\text{OH})_8\text{Cl}_{1-\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) déjà présentes en solution peuvent s'adsorber à la surface du substrat dans les premiers instants du processus (fig. 14-a, pic C_1). Lorsque des protons commencent à être consommés par le dégagement d'hydrogène, la concentration de ceux-ci diminue (éq. 19) dans le bain de déposition. Les répulsions intercolloïdales des espèces ruthéniques cationiques issues de la polymérisation par hydrolyse s'amenuisent. Ce processus global de stabilisation de la charge des particules est analogue à celui de la coagulation décrit dans le traitement des eaux [115], où des sels métalliques cationiques balancent les charges anioniques des particules en suspension.

Lorsque le potentiel atteint la borne cathodique à -350 mV pour être inversé vers le balayage anodique, l'oxydation de façon irréversible des espèces chloro-hydroxy-ruthéniques adsorbées vers des composés de forme $\text{RuO}_\gamma\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (de $\text{Ru}^{<III}$ vers $\text{Ru}^{>III}$) s'amorce (fig. 14-a, pic A_1). Celle-ci est poussée par la stabilisation obtenue en délocalisant leurs charges au travers des systèmes conjugués π^* des liens Ru-O (fig. 5). Le caractère irréversible est constaté par leur différence de U_{PIC} s'écartant de l'idéalité de la loi de Nerst. Il est à souligner que la réversibilité moindre du couple A_1/C_1 au fur et à mesure de la déposition est correctement expliquée s'il est admis que l'augmentation de la quantité de matière déposée implique une distribution plus grande des sites réactionnels dans le matériau, qui à son tour limite la vitesse des échanges. C'est en majeure partie cette réaction qui est responsable de la croissance du dépôt, limitant la redissolution du matériel déposé. Le ratio des aires sous les pics du couple A_1/C_1 supérieur à 1 en témoigne. Parallèlement, la résistance supplémentaire introduite par la croissance du matériau contribue également à cette perte de réversibilité du couple A_1/C_1 . Cet effet n'a pas été quantifié. L'oxydation du dépôt se poursuit ensuite jusqu'à U_A , accompagnée du dégagement d'oxygène (fig. 14-a, au-dessus des pointillés), cette réaction débutant à des potentiels plus cathodiques compte tenu de la faible v_B . En inversant à nouveau le sens du balayage arrivé à U_C , les oxydes non stœchiométriques fraîchement déposés subissent une série de réductions (fig. 14-a, pic C_2) pour ramener les sites de ruthénium à un état d'oxydation moyen tendant vers Ru (IV). La réduction se poursuit ensuite, vers Ru(III) puis Ru(II) (fig. 16-a, pic C_1). Parallèlement, des espèces ruthéniques d'états d'oxydation mixtes en solution sont réduites, permettant à de nouveaux précurseurs de s'adsorber au dépôt déjà présent. Éventuellement, en approchant de la

borne cathodique de -350 mV, une fois dépassé environ -100 mV, les espèces (déposées, adsorbées et en solution) seront réduites à des valences plus faibles, mais n'atteignant probablement pas Ru(0)⁸. En somme, plus le nombre de cycles de déposition avec le protocole #1 augmente, plus le courant de base sous les pics devient important, jusqu'à dissimuler les réactions électrochimiques observées pour quelques dizaines de cycles. Ceci corrobore l'enchaînement de réactions entremêlées présenté, une signature sans équivoque de la déposition d'un matériau pseudocapacitif capable de stocker un grand nombre de charges tel le hRuO₂.

4.1.3. Voltammogrammes de caractérisation

La figure 15 traite des voltammogrammes de caractérisation ($v_B = 5$ et $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) pour deux dépôts réalisés avec le protocole #1, de 20 et de 240 cycles respectivement. Tous les voltammogrammes de caractérisation de ce projet ont été acquis dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M à environ 25°C. Pour celui de 20 cycles (fig. 15-a), des tracés rectangulaires et montrant deux couples électrochimiques, l'un centré autour d'environ 400 mV et l'autre à 900 mV (U_A) sont enregistrés. Les deux moitiés de chacun des voltammogrammes ont des symétries de réflexion très proches l'une de l'autre. Pour celui de 240 cycles cependant (fig. 15-b), les caractéristiques sont peu définies. À $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la forme rectangulaire devient elliptique et aucun pic n'est distinguable. À $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, cette forme est fortement amplifiée et le courant moyen est multiplié par un facteur légèrement inférieur à 10 par rapport à celui à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'axe de réflexion est conservé, mais est très incliné par rapport à l'abscisse.

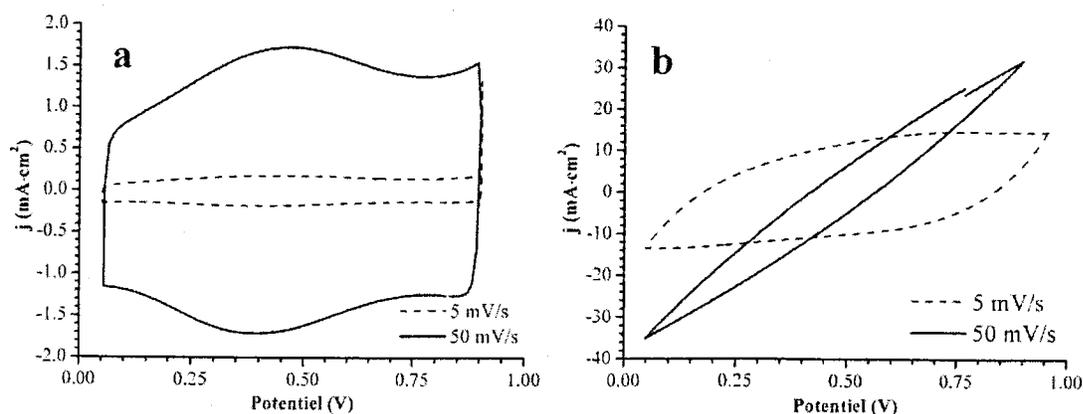


Figure 15: Voltammogrammes cycliques de caractérisation de dépôts du protocole #1 de (a) 20 et de (b) 240 cycles sur lamelle de titane de 500 nm x 1 cm² à 5 et 50 mV·s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C.

⁸ Le débat sur ce dernier point reste toujours ouvert dans la littérature.

Des voltammogrammes de caractérisation de formes rectangulaires, symétriques et présentant des réponses en courant stables en fonction du potentiel tels que ceux-ci (fig. 15-a) sont d'autres indices probants de la présence de hRuO_2 . Tout comme lors d'une déposition pour un grand nombre de cycles, les spécificités électrochimiques tendent à se fondre, avec l'augmentation du nombre de cycles de déposition, au courant pseudocapacitif substantiel des réactions entremêlées. Il existe un lien entre les courants moyens enregistrés pour les deux v_B , à savoir qu'ils suivent tel qu'attendu leur ratio (d'environ 10). Fait à souligner, l'apparition d'un comportement résistif inclinant l'axe pour les dépôts de 240 cycles en augmentant la v_B est significatif (fig. 15-b), et peut être expliqué autant par la résistance du substrat, celle du matériau actif, de l'électrolyte que des collecteurs de courant. La VC à elle seule ne permet pas de distinguer ces contributions, toutes modélisables par des résistances placées en séries et qui seront abordées plus loin. Pour compléter, il est à noter que les voltammogrammes (non illustrés) de caractérisation ayant servis aux calculs des C_s rapportées dans le reste du chapitre ont une allure très similaire à celle du voltammogramme acquis à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à la figure 15-a pour un nombre de cycle ne dépassant pas environ 120. Il est possible sur l'ensemble d'entre eux de distinguer les maximums sur les moitiés anodique et cathodique autour de 400 mV et de 900 mV, bien que les courants moyens s'approchent de ces crêtes au fur et à mesure que la C_s augmente. Aucun phénomène résistif (tel celui montré à la figure 15-b) ni de perte capacitive durant la caractérisation ne sont par ailleurs observés.

4.2. Vieillessement de la solution de déposition

Le premier volet de la technique de déposition ayant nécessité une étude plus poussée est la chimie du bain de déposition. En effet, des écarts dans les capacités obtenues en exécutant le même protocole à répétition dans le même bain, sur des périodes dépassant 24 heures, ont conduit à vouloir en identifier la cause. Pour ce faire, la C_s de dépôts réalisés en fonction du temps de vieillissement (t_{BAIN}) du bain de déposition a été mesurée (fig. 16). Pour éviter les phénomènes résistifs et les pertes d'adhérence (voir la section 4.4.1) observés pour un dépôt de 240 cycles (fig. 15-b) tout en conservant une quantité appréciable de matériau actif, le nombre de cycles a été arbitrairement fixé à 60. La C_s croît substantiellement en passant d'un bain fraîchement préparé à un bain vieilli pendant 12 jours dans une flasque volumétrique exposée à la lumière et conservée à environ 22°C . Ce gain d'un facteur supérieur à 20 (de $25 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $500 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) s'estompe graduellement entre 12 et 15 jours, pour que finalement la capacité n'augmente plus en le faisant vieillir plus de 15 jours. Conjointement à cette augmentation de la

C_s des dépôts, une décroissance du pH de la solution mère (à pH non corrigé) survient durant les 12 premiers jours. Tout comme la C_s , le pH ne varie que légèrement du 15^e au 70^e jour de vieillissement.

Le vieillissement du bain de déposition permet d'obtenir, pour un même nombre de cycles, des dépôts largement plus capacitifs qu'avec un bain non vieilli. Il apparaît clairement en regardant le comportement du pH que l'atteinte d'un nouvel équilibre chimique dans la solution mère est la principale responsable des gains de capacité obtenues (fig. 16). Lors des premiers moments de la dissolution du sel $RuCl_3 \cdot xH_2O$ dans l'électrolyte support, la majorité des complexes en solution sont d'état d'oxydation Ru(III). Au fur et à mesure du vieillissement, ces complexes s'hydrolysent (éq. 17) suivant des processus s'étalant sur une période de quelques dizaines d'heures à température et pression normales (101,3 kPa et 25 °C).

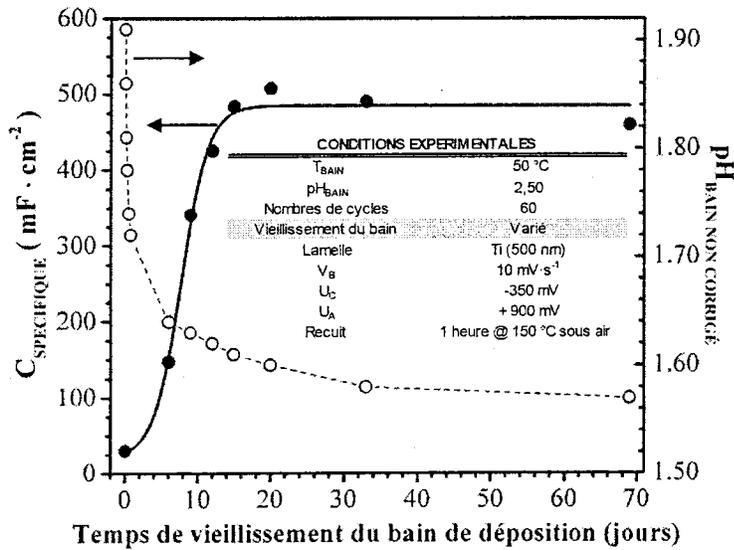


Figure 16: Impact du vieillissement de la solution mère de déposition sur son pH et sur la capacité obtenue (@ 50 mV·s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25 °C) pour des dépôts de 60 cycles obtenus lorsqu'il est corrigé à 2,50 avant la déposition (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

Cette hydrolyse cause une baisse du pH en libérant des protons. Compte tenu des faits énoncés (section 2.5) et de la stabilisation du pH de la solution vieillie plus de 15 jours, cette dernière doit contenir presque exclusivement des espèces hydroxy-chlorées d'état d'oxydation supérieur à III. La cascade des réactions impliquées suite à l'hydrolyse des précurseurs origine du fait qu'ils se polymérisent ensuite sous de nombreuses formes (tableau 4). La substitution des chlorures par les hydroxyles forme des liaisons entre les centres métalliques via des ponts avec l'oxygène, les rendant plus stables. La charge nette portée par les centres métalliques est alors mieux distribuée,

car balancée par l'oxydation progressive des composés, passant de négative pour les monomères à positive pour les polymères les plus coordonnés. Pour cette raison, les monomères octaédriques de Ru(IV) (figure 7) ont tendance à s'agglomérer entre eux et produire des di-, tri- et tétramères. Ceux-ci existent sous forme de particules colloïdales, dont les charges électriques sont d'autant balancées par davantage de chlorures en excès en solution que leurs tailles et le nombre de centres métalliques regroupés augmentent. Lorsque les réactions du régime cathodique consomment localement les protons et que leur concentration diminue, l'épaisseur des doubles-couches électriques formées entre ces derniers et les chlorures adsorbés à la surface des polymères de ruthénium s'amincie. L'effet direct est un rapprochement des précurseurs ruthéniques associé à une diminution de la longueur de Debye menant à l'agglomération de ceux-ci (coagulation), tel que décrit par Debye dans sa théorie des solutions d'électrolyte. C'est également pour accentuer ce phénomène que le pH du bain de déposition est porté à 2,50. Durant le projet, les nombreuses observations de la formation de précipités après plusieurs jours de décantation des bains à pH 2,50 le confirment. Pour appuyer cette approche, une basification de petites quantités de bain de déposition à des pH supérieurs à 2,50 produit toute une gamme de précipités et de colorations de surnageants. Le processus s'amorce autour du pH de 4,0 et abouti à une décantation complète et une décoloration du surnageant, qui devient complètement translucide à des pH supérieurs à 7 (section 2.5). Pour poursuivre dans la même veine, les gains capacitifs qui suivent la déposition des précurseurs polymérisés lors du vieillissement du bain de déposition pourraient s'expliquer par une masse déposée plus grande pour un même nombre de cycles avec un bain vieilli. En effet, les précurseurs polymérisés ont par définition de plus grandes masses que les monomères et coagulent plus facilement, ce qui pourrait en partie expliquer les gains d'un facteur 20 sur la capacité. Des mesures avec une microbalance électrochimique à cristal de quartz (MÉCQ) permettraient de le confirmer.

Afin de compléter l'analyse des gains capacitifs obtenus en vieillissant le bain de déposition, une mesure *in-situ* d'une propriété propre aux complexes ruthéniques en solution (et non pas une propriété qui en découle telle la C_S) serait souhaitable. La spectroscopie dans l'UV-visible pourrait permettre de suivre l'évolution de la solution en fonction de son vieillissement et suite à la correction de son pH. Finalement, par souci de réduction du temps de vieillissement et tel que suggéré par Rard [116], des expériences similaires pourraient être réalisées avec des solutions vieilles pour de plus courtes périodes mais à plus haute température, ce qui aurait pour effet escompté de réduire les temps de vieillissement nécessaires pour atteindre les mêmes C_S .

4.3. Influence des différentes variables de déposition sur la capacité spécifique

Toujours dans la poursuite de l'identification de conditions de déposition maximisant l'énergie spécifique stockée, les impacts de la T_{BAIN} (de 50°C pour le protocole #1), du U_C (de -350 mV pour le protocole #1) et de la v_B en déposition (de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le protocole #1) ont été étudiés en ne variant qu'un seul d'entre eux à la fois. Ces résultats sont présentés et discutés dans les prochains paragraphes. Les conditions de déposition sont celles du protocole #1 lorsque le paramètre n'est pas celui scruté. À moins qu'il ne soit mentionné autrement, les substrats sont des lamelles du titane de 1 cm^2 et de 500 nm d'épaisseur, et les dépôts sont recuits à 150°C sous air durant une heure avant la caractérisation.

4.3.1. Température du bain de déposition (T_{BAIN})

Comme pour toute réaction électrochimique, la température de la solution de déposition influence la vitesse à laquelle elle se déroule. Celle-ci a ainsi été variée de 5 °C à 50°C pour des raisons de commodité, évitant que le bain ne gèle ou ne s'évapore trop rapidement. Les lamelles de titane de 0,5 mm d'épaisseur (1000 fois plus épaisse que les lamelles fournies par le LAAS-CNRS) ont été utilisées pour cette expérimentation, avec une surface géométrique exposée de 1 cm^2 . La figure 17 démontre que la C_S (mesurée ici à 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et non à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ comme précédemment) se trouve multipliée par près de 40 quand la T_{BAIN} croît d'un ordre de grandeur, de 5°C à 50°C, en suivant une relation exponentielle. De plus, à 5 °C, la déposition est fortement atténuée, résultant en une très faible C_S .

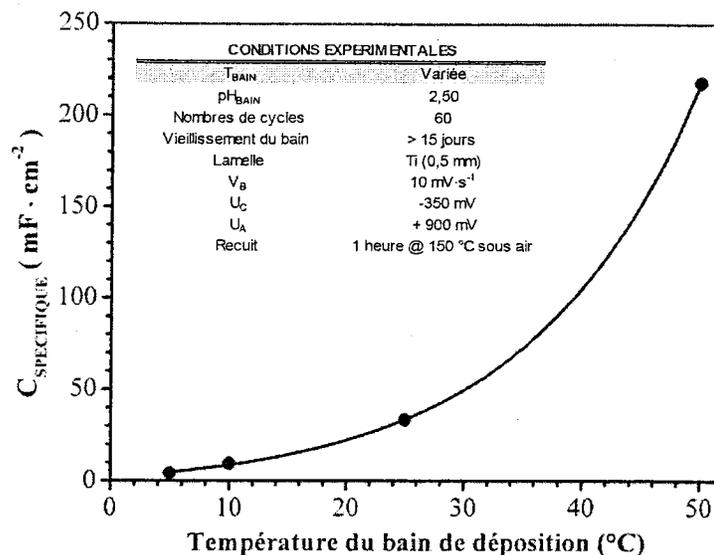


Figure 17: Impact de la température du bain de déposition sur la capacité spécifique (@ 500 mV·s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25 °C) pour des dépôts de 60 cycles (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

Ainsi, la température augmente les taux réactionnels, favorisant la déposition de davantage de matière en moins de temps. Ceci s'explique via les notions de double-couche électrique des particules colloïdales formant le bain de déposition, abordées pour expliquer les gains obtenus avec le vieillissement. D'une part, à plus haute température, davantage de particules acquièrent suffisamment d'énergie cinétique pour vaincre la barrière de répulsion causée par leur double couche électrique et coaguler. D'autre part, l'adsorption moins importante d'ions à la surface des particules en suspension dans le bain diminue l'épaisseur de cette double-couche, favorisant encore plus les rapprochements. Ce double impact explique entre autres le comportement exponentiel de la relation obtenue.

4.3.2. Potentiel de la borne cathodique (U_c)

Dans un même ordre d'idée, U_c a été rendu plus positif. D'une part, des dépôts de 60 cycles ont été réalisés pour des potentiels de - 50 mV à - 350 mV. La limite de - 350 mV a été imposée pour freiner l'augmentation de la densité de courant cathodique exponentielle à partir de ce potentiel, assimilée plus tôt à la production/absorption d'hydrogène. La figure 18, regroupant les C_s évaluées à 50 mV·s⁻¹ pour ces dépôts, montre que le déplacement du U_c vers des valeurs moins négatives résulte en une perte capacitive. À l'instar de T_{BAIN} , cette relation est exponentielle et multiplie sur la plage étudiée la capacité de plus d'un ordre de grandeur.

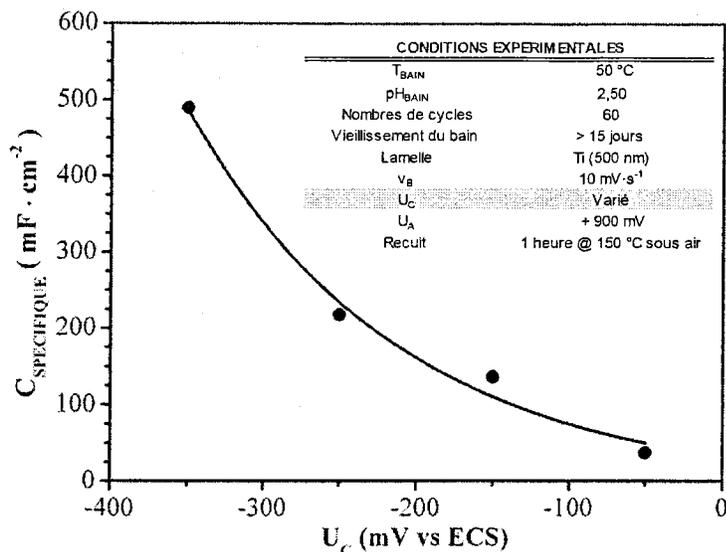


Figure 18: Impact du potentiel de la borne de déposition cathodique (U_C) sur la capacité spécifique (@ 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25 °C) de dépôts de 60 cycles (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

Tout concorde avec le fait que les précurseurs soient des polymères ruthéniques en solution et qu'ils précipitent à cause d'une augmentation locale du pH résultant d'une consommation de protons dans la double couche de l'électrode de travail, ce que bon nombre d'auteurs s'accordent pour dire (section 3.2). Repousser la borne cathodique bonifie la consommation de protons à l'électrode de travail, qui se traduit par la coagulation puis l'adsorption de davantage de matière à chaque cycle sur le substrat. Cependant, il sera montré plus loin qu'il faut éviter de trop abaisser le potentiel de cette borne où d'y passer trop de temps, car la consommation de protons s'accompagne du dégagement de $\text{H}_{2(\text{g})}$, dont les cavités gazeuses masquent la surface active et donnent l'effet contraire si leur nombre et leurs tailles sont trop importants.

4.3.3. Vitesse de balayage (v_B) en déposition

D'autres dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions, mais cette fois en fixant le temps de déposition à 250 minutes au lieu du nombre de cycles à 60. Le U_C a été défini à -350 mV, une valeur identifiée comme un bon compromis. Sur la figure 19, la v_B en déposition est variée de 2 à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette augmentation du nombre de cycles complétés en 250 minutes (300 cycles à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ versus 12 à 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) se traduit par une augmentation de la C_S (calculée à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) d'un facteur d'à peu près 8.

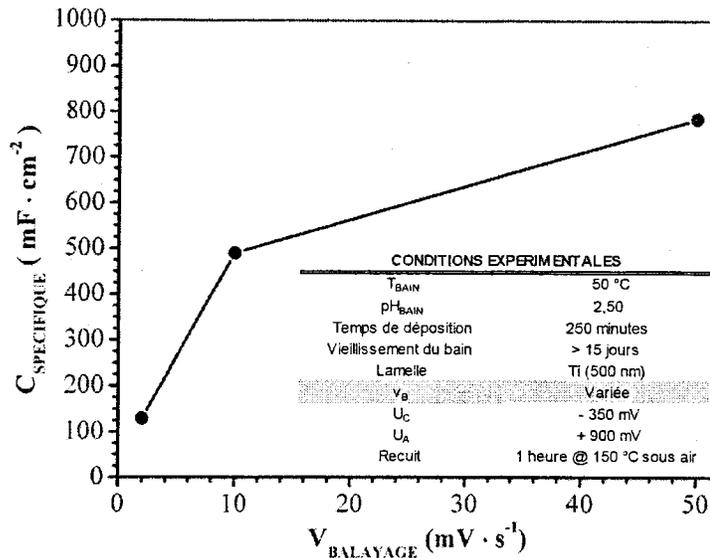


Figure 19: Impact de la vitesse de balayage en déposition sur la capacité spécifique (@ 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25 °C) de dépôts de 250 minutes (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

À défaut d'accélérer les processus, augmenter la fréquence à laquelle ils se déroulent permet donc de bonifier la C_S . Ainsi, pour un temps donné, plus le nombre de passages dans les zones réactionnelles est important, plus la chaîne de réactions requises pour la déposition par électrocoagulation se répète. Pour autant que le temps passé à chaque cycle dans ces zones soit suffisant pour ne pas limiter ces réactions, une v_B plus rapide résulte en une plus grande C_S . Néanmoins, compte tenu du fait que de nombreuses mesures avaient déjà été effectuées à ce stade du projet, par souci de comparaison entre les résultats, la vitesse de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a été conservée pour le protocole #1.

4.3.4. Densités de courant (j) et masses spécifiques

Pour corroborer et préciser les résultats obtenus et les explications avancées jusqu'à présent, les densités de courant des pic A_1 (j_{PIC, A_1}) enregistrées lors de la déposition (fig. 14-a et b) en fonction du temps écoulé pour les trois v_B de la figure 19 sont illustrées à la figure 20. Les trois pentes, indépendamment de la v_B , se rapproche grandement de la linéarité. Tout comme pour la C_S de la figure 19, les j_{PIC, A_1} sont influencées par la v_B de déposition. Il existe ainsi un lien entre les densités de courant de pics mesurées lors de celle-ci et les C_S calculées une fois le matériau obtenu caractérisé.

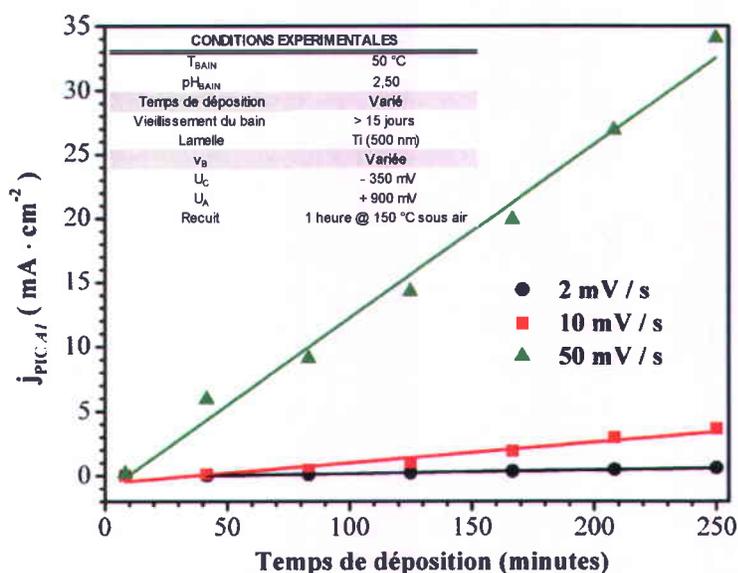


Figure 20: Densité de courant du pic A_1 des voltammogrammes de déposition en fonction du temps écoulé pour trois vitesses de balayage distinctes en déposition (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

Après quelques cycles de déposition, l'augmentation des $j_{\text{PIC } A_1}$ devient linéaire dans le temps, témoignant de l'instauration d'un processus régulier et répétitif. Ce modèle linéaire est attendu [117] s'il est admis qu'on dépose à chaque cycle une quantité similaire d'un matériau pseudocapacitif, cette propriété provenant majoritairement du cœur du dépôt (*bulk*). Il en va de même pour l'augmentation, en accroissant la v_B , de la croissance de la densité de courant par unité de temps. Un matériau pseudocapacitif opposera davantage de courant à une variation du potentiel plus rapide, tel qu'observé. Dans un cadre idéal, la matière déposée en couches successives doit contribuer en proportion constante et surtout presque intégrale à la capacité mesurée. Les résultats démontrés sont fidèles à ces descriptions, confirmant la présence d'un matériau pseudocapacitif. Suivant cette réflexion et connaissant la nature du stockage de charge dans les matériaux pseudocapacitifs comme hRuO_2 , la densité de courant enregistrée en déposition se doit d'être directement proportionnelle à la masse de matière active présente, tel que le décrivent d'autres auteurs [118]. C'est bel et bien ce qui est observé sur la figure 21, qui montre le comportement de la C_S en fonction de la masse spécifique de matière déposée. La relation entre ces deux variables est croissante et linéaire. Ces derniers résultats établissent l'existence d'un lien clair entre la $j_{\text{PIC } A_1}$ lors de la déposition, la masse de matière déposée et la C_S qui en découle.

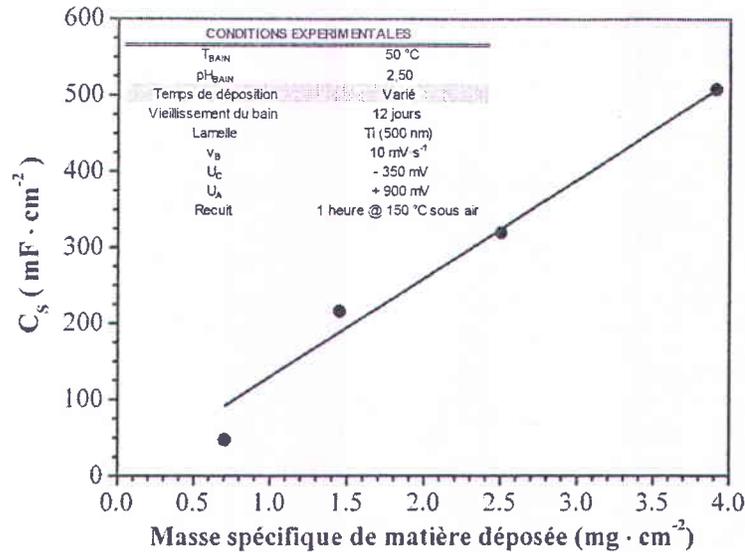


Figure 21: Capacité spécifique calculée (à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25 °C) de dépôts réalisés pour différents de déposition en fonction de la masse spécifique mesurée (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

La répétition de cycles en VC à balayage conduit à une augmentation constante de la masse déposée, se traduisant par des gains proportionnels sur la C_s , un fait déjà avancé ailleurs [119,120].

À partir de résultats de la figure 21, il est possible de calculer une capacité massique pour ces systèmes d'environ $150 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Comparativement à la littérature, cette valeur est plutôt faible, alors que les plus élevées rapportées dépassent les $1000 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. En premier lieu, pour justifier ceci, il faut considérer l'imprécision de la mesure des masses dans cette étude compte tenu de la friabilité des substrats sur silicium lors des manipulations, surtout lors de l'insertion dans les collecteurs de courant. En second lieu, il est important de rappeler la cible de maximiser l'énergie spécifique des dispositifs. Il est évident que la capacité mesurée pour quelques couches de RuO_2 et normalisée avec la masse risque de s'approcher davantage de la capacité théorique qu'un dépôt beaucoup plus épais, pour lequel exploiter la totalité de la matière active à son maximum est impossible. Toutefois, l'énergie surfacique de dépôts minces est de manière absolue très faible, ce qui ne concorde pas avec la visée du projet. Ainsi, les résultats de la littérature avantageusement rapportés en fonction de la masse s'avèrent souvent moins intéressants une fois rapportés par rapport à la surface. Finalement, dans le cadre de se projet, la quantité de matière active qui sera éventuellement utilisée sur chaque microdispositif de stockage est très faible et ne représente qu'une part marginale de leurs coûts de production. Ces trois points relèguent la quête

d'une capacité massique très élevée au second rang par rapport à celle de capacités spécifiques importantes.

4.3.5. Capacités spécifiques en fonction du nombre de cycles

En ce sens, la C_S en fonction du nombre de cycles de déposition est une relation de premier plan. Elle traduit directement l'objectif de maximiser l'énergie stockée par unité de surface, et fait donc l'objet de la figure 22. Cette fenêtre de linéarité dont il était question plus tôt est bien visible sur celle-ci, entre 20 et 120 cycles environ. La C_S y croît linéairement avec le nombre de cycles de déposition. À partir de 90 cycles, cette croissance ralentit puis stagne même en poursuivant la déposition. Les observations visuelles démontrent clairement la présence de davantage de matière en augmentant le nombre de cycles de déposition. Toutefois, comme il le sera montré plus loin, l'adhérence du hRuO_2 déposé commence à se dégrader dans cette zone, ce qui explique que la relation plafonne entre 120 et 180 cycles. De plus, la mesure de la C_S du dépôt de 180 cycles est faussée par une contribution résistive à son voltammogramme de caractérisation, à l'instar de celui de la figure 15-b. Malgré cela, les pertes d'adhérence observées limitent l'intérêt de ce point pour la présente étude.

Au départ, la croissance suit un régime particulier sur le titane. Diebold [121] traite à ce sujet de la stabilité supplémentaire du TiO_2 recouvert par le RuO_2 . En effet, les vacances des atomes d'oxygène (X) à la surface du TiO_2 (TiO_{2-x}) font passer les cations métalliques Ti^{4+} vers des coordinations de 5 au lieu de 6. Les liaisons des atomes d'oxygène des précurseurs ruthéniques stabilisent la structure en la retournant à la coordination 6. La similarité dans les paramètres du réseau cristallin des deux oxydes, tous deux de type rutile, le permet. Une fois un peu de RuO_2 présent, celui-ci promeut le taux de réaction d'évolution d'hydrogène, alors 30 fois plus rapide [122].

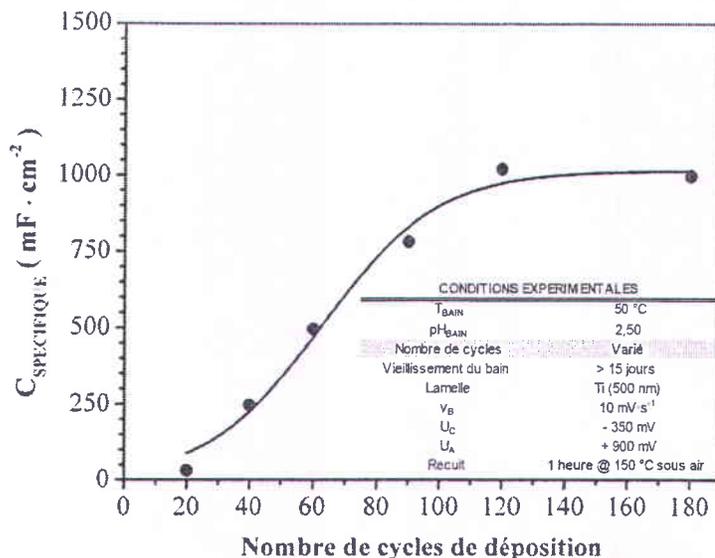


Figure 22: Capacités spécifiques calculées (@ 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25 °C) en fonction du nombre de cycles de dépôt (les conditions de dépôt sont indiquées dans l'encadré).

Cette catalyse de la réaction menant à l'électrodépôt persiste pour le RuO_2 en couche plus épaisse, mais dans une moindre mesure. Le RuO_2 peut également agir comme catalyseur de l'évolution d'oxygène, le matériau étant efficace pour la dissociation de l'eau, tel que démontré par le groupe de Grätzel [123]. Néanmoins, considérant la tenue mécanique limitée du matériau sur lui-même, voire entre celui et le substrat, la déposition avec le protocole #1 doit être limitée à environ 60 cycles (fig. 22). En prenant soin de ne pas perdre de matière, il est possible de repousser cette limite, mais la reproductibilité est difficilement atteignable, des couches du matériau se détachant. Certains dépôts de 240 cycles et plus avec le protocole #1 ont néanmoins abouti à des C_s de plus de 2000 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (fig. 15-b). Un «plateau sinueux» (anglais : «bumpy plateau») peut être envisagé en poursuivant le graphique de la figure 22 pour davantage de cycles, la matière se déposant sur l'électrode compensée par celle qui s'en détache. Dans cette optique, des dépôts de plusieurs milliers de cycles pourraient permettre de repousser la limite maximale de la C_s . En effet, ledit plateau pourrait se stabiliser autour d'une C_s plus importante à cause de la meilleure adhérence obtenue en provoquant la délamination des couches moins adhérentes au profit d'une structure plus stable. Pour la suite, les dépôts avec le protocole #1 ont été limités à un maximum de 60 cycles, par souci de reproductibilité de résultats et en vue de la transposition du protocole aux microdispositifs interdigités.

4.3.6. Influence des variables de déposition sur la capacité

Jusqu'ici, tout porte à croire que du hRuO_2 est bel et bien produit avec le protocole de déposition #1. Les impacts à large spectre des paramètres de déposition pour des variations relativement limitées mettent en lumière l'interdépendance entre ceux-ci quant aux performances du matériau électrodéposé. La balance entre les équilibres prévalant au sein du bain de déposition et la polarisation contrôlée de la double couche du substrat est complexe. De ce fait, il existe probablement plusieurs lots de variables de déposition menant à un matériau possédant des performances similaires à celles obtenues avec le protocole #1, qui seront démontrées dans la section suivante. L'optimisation de ce protocole reste sommaire, compte tenu de la volonté d'étudier plusieurs paramètres de déposition. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Hu [124], et ont permis d'approfondir la compréhension des phénomènes en jeu et de confirmer les faits avancés. Il serait néanmoins intéressant de bonifier les résultats obtenus par de plus nombreuses mesures autour des paramètres clés de la déposition, par exemple en déposant à plus hautes vitesses de balayage ou en variant la borne anodique (U_A). La quantification des masses déposées via une microbalance électrochimique à cristal de quartz serait intéressante. Celle-ci est beaucoup plus précise que la balance utilisée dans cette étude et mieux adaptée pour la mesure de faibles masses. La technique a déjà été utilisée ailleurs in situ lors de déposition d'oxyde de ruthénium [125]. Les masses mesurées avec la balance de précision (fig. 21) et présentées pour des dépôts du protocole #1 présentaient une dispersion importante. À titre d'exemple, détacher l'équivalent du volume d'un cube de SiO_2 de $194 \mu\text{m}$ de côté soustrait 1 mg à la lamelle, conduisant à une erreur de presque 100%. D'ailleurs, des dépôts avec des masses calculées négatives ont été réalisés malgré la présence claire d'une couche déposée. Des mesures avec une MÉCQ auraient permis d'éviter ce problème et de comparer avec un degré de confiance plus important les performances avec la littérature, alors que les valeurs sont fréquemment rapportées en fonction de la masse. Compte tenu des substrats spécifiques de ce projet d'étude cependant, la conception de quartz recouverts de 500 nm de titane et représentatifs des substrats en lamelles présente un défi supplémentaire. D'autres outils d'analyse auraient également pu être mis à contribution dans la détermination des meilleures variables pour favoriser une densité énergétique maximale au matériau. L'analyse élémentaire dispersive en énergie pourrait être envisagée, pour identifier les éléments présents. La quantification de contaminants comme le chlore dans le hRuO_2 synthétisé en fonction des paramètres de déposition, ainsi que leur impact sur la capacité résultante (et d'autres phénomènes non étudiés tel l'autodécharge), serait le focus à privilégier en ce sens. Dans cet ordre d'idée, les impacts de la variation de la concentration en

chlorures dans le bain de déposition pourraient soutenir les conclusions avancées par rapport à la double couche électrique entourant les précurseurs polymériques colloïdaux dans le bain de déposition. L'utilisation de précurseurs de sels métalliques de ruthénium non halogénés comme $K_4[Ru(NO_2)_6]$ serait une alternative intéressante en ce sens. Étant toutefois plus ou moins stables, ils compliquent la tâche au niveau expérimental au moment de leur synthèse.

Pour terminer cette section, mieux connaître les impacts de toutes les conditions de déposition à l'intérieur d'un cadre de travail réaliste pour une application comme procédé industriel permettrait de moduler les performances selon les besoins de l'application. D'ailleurs, celles obtenues avec des dépôts réalisés selon le protocole #1 seront présentées et analysées à la section qui suit, qui traitera des caractérisations physico-chimiques menées sur les dépôts ainsi fabriqués.

4.4. Caractérisations physico-chimiques

Les conditions de déposition du protocole # 1 sommairement optimisées et les limites de la technique mieux documentées, une caractérisation physico-chimique plus complète de dépôts de 60 cycles a été menée. Les paramètres établis pour le protocole de déposition #1 ont été utilisés pour produire les échantillons (tableau 7).

4.4.1. Microscopie électronique à balayage

En premier chef, la morphologie a déjà été identifiée comme étant un aspect crucial pour assurer une utilisation pleine et entière du matériau déposé, et plus particulièrement encore lorsque celui-ci possède un volume non négligeable. Les dépôts du protocole #1, de par la nature même du processus d'électrodéposition, sont très granulaires (fig. 23). La porosité importante observée donne lieu à une mésostructure ouverte qui permet aux protons de l'électrolyte d'avoir accès à un maximum de sites réactionnels. Ceux-ci ne sont ni plus ni moins que les surfaces des particules colloïdales électrocoagulées, leur taille inférieure à 150 nm l'appuyant. De surcroît, la structure mésoscopique donne lieu à des volumes morts d'électrolyte entourant celles-ci, réduisant les longueurs de diffusion des protons. Une telle structure est fortement souhaitable pour un matériau pseudocapacitif, car c'est elle qui permet entre autres qu'il soit puissant.

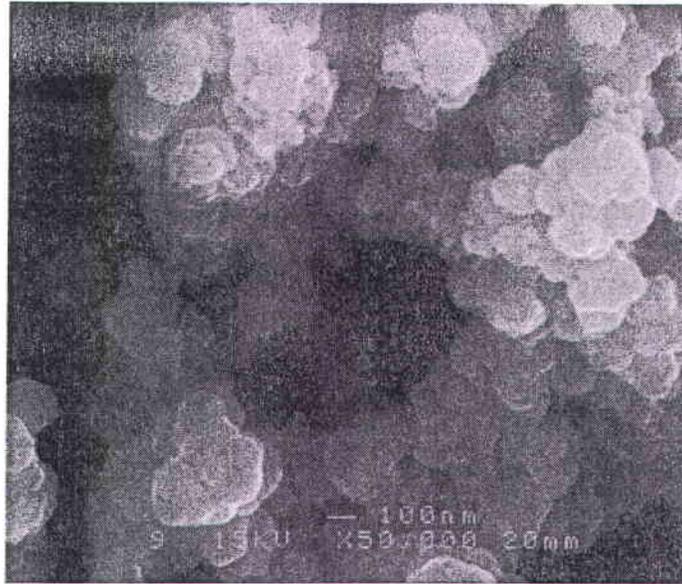


Figure 23: Cliché en microscopie électronique à balayage d'un dépôt de 60 cycles réalisé avec le protocole #1 sur une lamelle de titane de 500 nm x 1 cm x 1 cm.

Pour faire le pont avec la morphologie du matériau actif par rapport au nombre de cycles réalisés avec le protocole #1, une série de clichés au MÉB a été prise (fig. 24) des échantillons ayant servi à calculer les résultats de la figure 22. Après 20 cycles de déposition, la surface de titane est recouverte d'un film compact formé de quelques îlots de matière. Après 40 cycles, la couche basale a déjà un aspect plus granulaire, et les îlots de matière se sont multipliés et ont augmenté en tailles. Après 60 cycles, ceux-ci encore isolés jusque-là se rejoignent pour former des plaques au-dessus de la première couche déposée. Le phénomène s'amplifie jusqu'à 90 cycles, où déjà certaines d'entre elles perdent leur adhérence d'avec leur couche d'accroche. À 120 cycles, les preuves de perte d'adhérence et la distinction entre une première et une seconde couche de matière, très nette, ne sont plus à faire. Finalement, à 180 cycles de déposition, il est possible d'apercevoir (en noir sur le 6^e cliché) du titane mis à nu; les pertes d'adhérence sont alors substantielles. La figure 23 est un agrandissement d'une zone de la première couche du cliché 3 de la figure 24. À cette échelle, une morphologie poreuse, ouverte et distribuée dans l'espace est visible. Cette mésostructure est formée d'une multitude de particules de taille allant d'une dizaine à plus de 100 nm. La première couche formée ainsi que la seconde en croissance sur la première possèdent toutes deux ces caractéristiques.

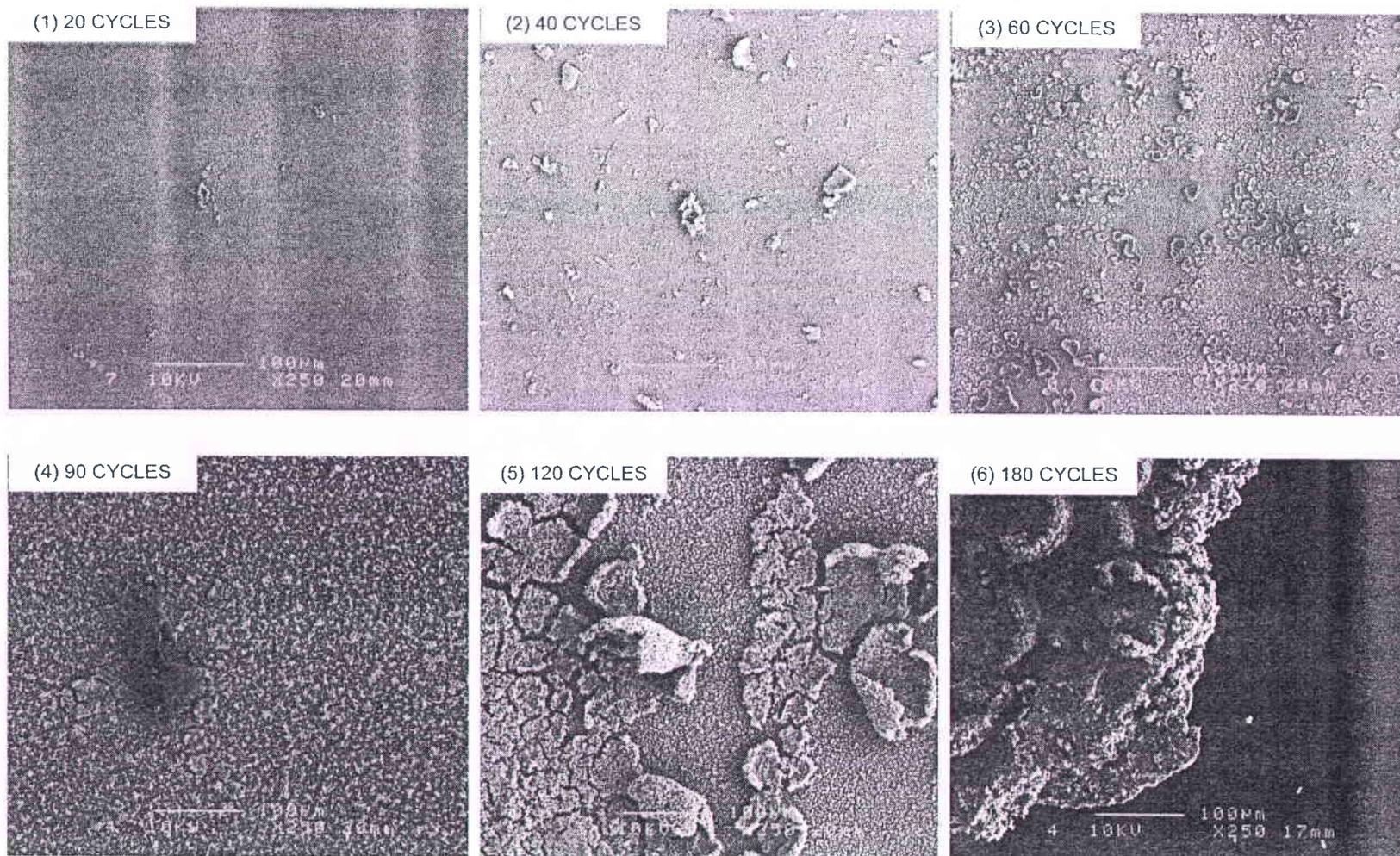


Figure 24 : Clichés MEB de dépôts réalisés avec un nombre variable de cycles de déposition avec le protocole # 1 sur les lamelles de titane de 500 nm ($G = 250 \times$). Les ajustements sont inscrits directement sur les clichés.

Les films présentent plusieurs aspérités ainsi qu'une structure rappelant celles de la figure 6. Les agrégats déposés sont par nature plutôt sphériques, et proviennent des précurseurs du bain de déposition. Ces espèces ruthéniques sont préalablement coagulées dans la double-couche (fig. 3) du substrat pour ensuite s'y adsorber, donnant une surface rugueuse (fig. 24). Lorsque la couche atteint une certaine épaisseur, les particules coalescent en un film plus uniforme. Néanmoins, la porosité demeure malgré tout présente à une autre échelle, alors que les tensions mécaniques relâchées causent bon nombre de craquelures. D'une part, cette multiplication des chemins d'accès des protons dans le hRuO_2 permet d'obtenir une meilleure conduction protique. D'autre part, la rugosité bonifie la C_S via l'augmentation de la surface électroactive accessible aux protons, aidant autant les processus purement capacitifs de la double-couche (section 2.1.1) que ceux pseudocapacitifs du cœur du matériau (section 2.1.2). Une analogie intéressante à ce sujet a d'ailleurs déjà été faite avec la respiration pulmonaire. Le hRuO_2 est dans ce contexte associé à un poumon, constitué de ses sacs alvéolaires (particules de hRuO_2 électrodéposées) et de ses alvéoles (centres ruthéniques). La respiration requiert autant l'entrée d'oxygène (les protons) sans restriction jusqu'aux alvéoles qu'un apport de sang continu par les capillaires sanguins (électrons) à l'interface d'échange avec celui-ci, de sorte que les transferts s'opèrent rapidement (voir la figure 6). Les caractéristiques d'un système cardio-vasculaire performant (bonne circulation sanguine, poumons dégagés, apport d'air important, échanges efficaces) peuvent alors être corrélées, dans cet esprit, à celles d'un pseudocapaciteur à base de hRuO_2 performant (bonne conductivité électronique, voies d'accès pour les protons dans la structure, concentrations en protons élevées, utilisation de toute la masse active). C'est exactement ce qui est observé ici.

4.4.2. Vitesse de balayage (v_B) en caractérisation

Jusqu'ici, toutes les C_S présentées l'ont été à une vitesse de balayage fixe, comprise entre 5 et 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La figure 25 montre cette fois la C_S de dépôts de 50 cycles réalisés avec le protocole #1 en fonction de la v_B en caractérisation à laquelle elle a été calculée. Les mesures ont été conduites dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C. Une nette diminution de la C_S de 5 à 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, d'un facteur cinq environ, est constatée sur cette courbe. Les raisons sous-jacentes à ces pertes capacitives seront discutées en détail plus loin, car elles compromettent les performances énergétiques du matériau. Pour le moment, il faut tirer de ceci que l'énergie pouvant être délivrée lorsque l'électrode se charge et se décharge plus rapidement n'est pas aussi élevée qu'elle peut l'être si ce processus est plus lent. Dans un autre ordre d'idée, la figure 25 permet aussi d'aborder la question du recuit. Elle témoigne de la pertinence de cette étape du protocole #1 au niveau

capacitif, alors que la C_S du dépôt recuit est doublée indépendamment de la v_B par rapport à celle du dépôt identique mais non recuit. La littérature confirme cette observation [126].

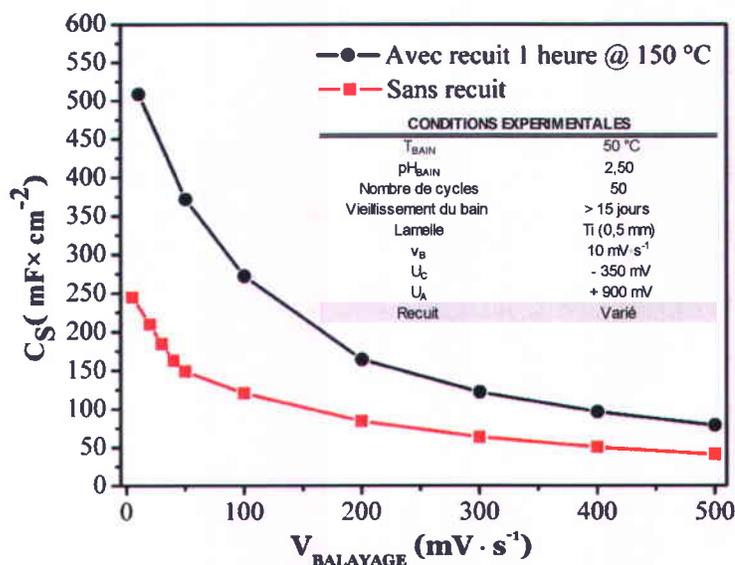


Figure 25: Capacités spécifiques calculées dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C en fonction de la vitesse de balayage pour un dépôt de 50 cycles recuit et un non recuit (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

4.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour poursuivre l'évaluation du comportement électrochimique du matériau synthétisé sur les lamelles de titane de 1 cm² et de 500 nm d'épaisseur avec le protocole #1, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIÉ) a été employée. Les diagrammes de Nyquist obtenus pour ceux-ci sont très similaires à ceux retrouvés dans la littérature pour d'autres dépôts de hRuO₂. À la figure 26, le diagramme de Nyquist d'un dépôt de 60 cycles montre un comportement près de l'idéalité d'un condensateur pour des fréquences inférieures à quelques dizaines de Hz. La courbe s'approche de l'idéalité de quelques degrés jusqu'à 1 Hz environ, après quoi l'angle diminue, signe de contributions résistives dans le signal. Ce résultat est conforme avec la limitation du courant observée en augmentant la v_B lors de la caractérisation de dépôts plus capacitifs (fig. 25). Cette fois cependant, la SIÉ permet de distinguer les sommes des contributions résistives provenant des éléments en série (RÉS : résistance de l'électrolyte, du substrat, du collecteur de courant, etc.) de celles du hRuO₂ électrodéposé (RÉD). L'encart de la figure 26 permet de mieux visualiser la zone à plus haute fréquence. Cet agrandissement schématise la façon de déterminer géométriquement la RÉS et la RÉD. À titre indicatif, la RÉS sur le graphique est de 5,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, alors que la RÉD est de 0,4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, soit d'un ordre plus faible environ. Pour distinguer les différentes contributions résistives, les mesures en SIÉ ont également été conduites sur des dépôts

de 20, 40 et 90 cycles. Les relations obtenues pour la RÉ_S et la RÉ_D en fonction du nombre de cycles de déposition font l'objet du graphique de la figure 27.

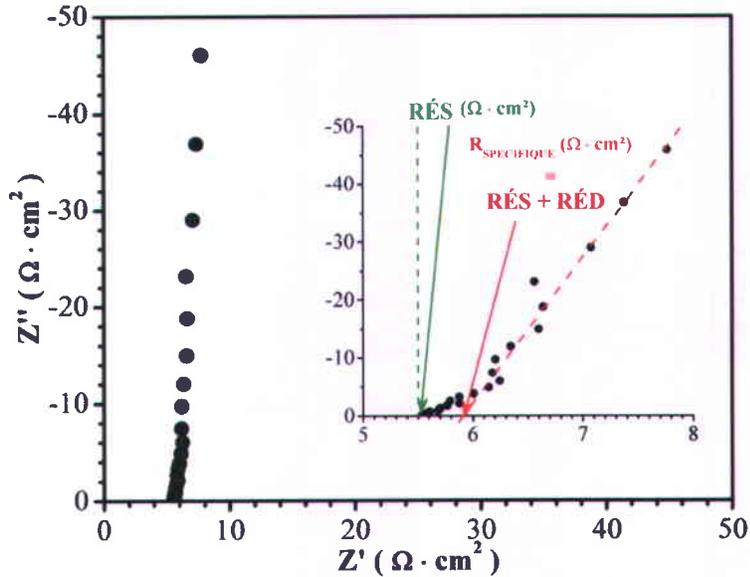


Figure 26: Exemple d'un diagramme de Nyquist type obtenu en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIÉ) dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour un dépôt de 60 cycles avec le protocole #1. En encart; méthode graphique employée pour évaluer la RÉ_S et la RÉ_D.

De 20 à 90 cycles, la RÉ_S se maintient à un peu plus de $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. De la même manière, la RÉ_D varie peu avec le nombre de cycles. En approximation, la RÉ_D est de 1 ordre de grandeur moins importante que la RÉ_S. Donc, les pertes capacitives en régime de charge et de décharge rapide doivent être majoritairement attribuées à la RÉ_S. En utilisant les équations 11 et 12 et à partir de la résistance spécifique, soit la somme de la RÉ_S et de la RÉ_D, il est possible de calculer une puissance spécifique maximale (P_{MAX}) d'environ $42 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$ pour un dépôt de 60 cycles. Lors des mesures en SIÉ, il est souhaitable de présenter les résultats à la manière de la figure 28, soit en portant la capacité spécifique imaginaire (C_s''), en fonction de la fréquence (f). Ce faisant, il est possible de calculer graphiquement, tel qu'illustré, le τ_0 du système énergétique. Pour les dépôts de 60 cycles, ce temps est d'environ 15 secondes. Dans le même ordre d'idée que pour la RÉ_S et la RÉ_D, le graphique de τ_0 en fonction des mêmes quatre dépôts pour différents nombres de cycles est présenté à la figure 29. De 20 à 90 cycles, le τ_0 augmente de manière à peu près linéaire, passant d'un peu moins de 1 seconde à plus de 15 secondes. On comprend que si environ 15 secondes sont par définition requises pour décharger la moitié de l'énergie emmagasinée dans le matériau, c'est le processus de charger et décharger l'électrode à un rythme plus important que ce temps caractéristique qui génère la RÉ_D.

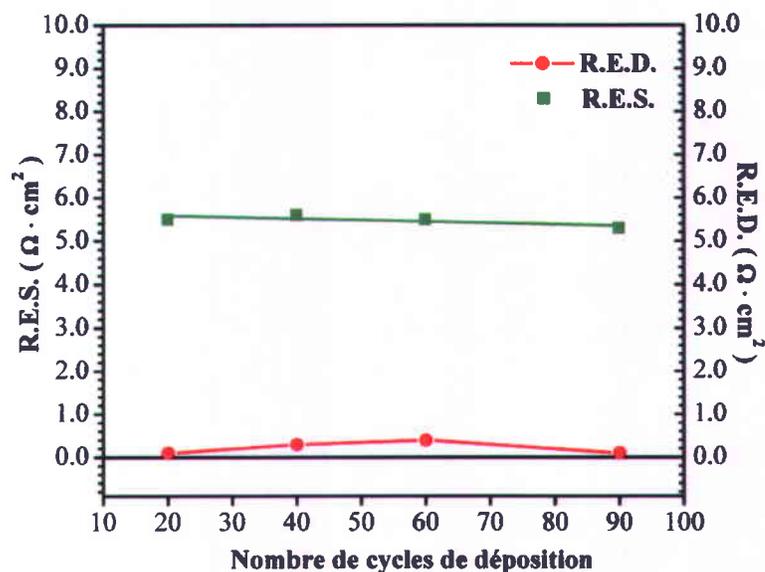


Figure 27: Variation de la RÉD et de la RÉS mesurées en fonction du nombre de cycles de dépôt pour un dépôt de 60 cycles réalisé avec le protocole #1. Les valeurs ont été acquises en spectroscopie d'impédance électrochimique dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C.

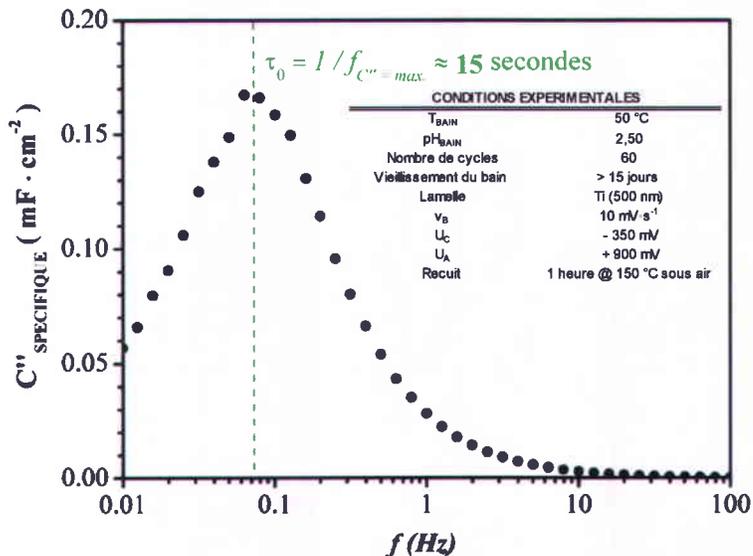


Figure 28: Capacité spécifique imaginaire en fonction de la fréquence d'analyse en SIÉ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour un dépôt de 60 cycles avec le protocole #1 (les conditions de dépôt sont indiquées). La méthode graphique d'évaluation du temps de décharge caractéristique (τ_0) est également exemplifiée.

Toutefois, celle-ci n'augmente que légèrement avec le nombre de cycles de dépôt et surtout, ne vaut que un dixième de la RÉS. Il est de surcroît impossible à partir de ces résultats de définir à quel pourcentage de la RÉS contribuent le substrat et le circuit externe de mesure. Établir cette distinction serait une piste intéressante à explorer dans des visées d'intégrations à des systèmes

embarqués. À l'instar de la densité de courant en déposition, de la masse et de la C_s , le τ_0 suit une relation linéaire en fonction du nombre de cycles de déposition sur la plage étudiée (fig. 29).

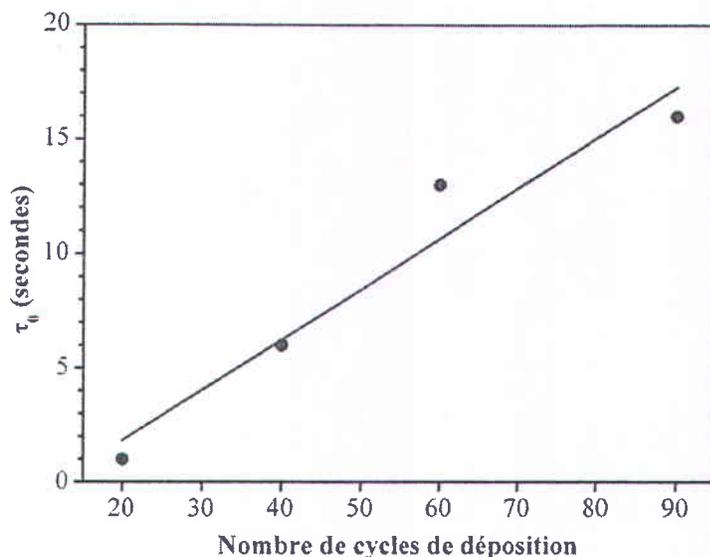


Figure 29: Variation du temps caractéristique de décharge (τ_0) en fonction du nombre de cycles de déposition avec le protocole #1. Les valeurs ont été acquises en spectroscopie d'impédance électrochimique dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C.

Considérant le matériau déposé comme homogène, c'est ce qui est attendu. En somme, ces résultats confirment que la RÉS des dépôts est effectivement le paramètre à abaisser pour en arriver à des dispositifs capables de maintenir une C_s constante pour des taux de charge et de décharge toujours plus importants.

4.4.4. Stabilité des dépôts

Pour clore la caractérisation électrochimique du $hRuO_2$ synthétisé sur les lamelles de titane de 500 nm d'épaisseur et de 1 cm^2 , des dépôts de 60 cycles ont été soumis à plus de 20 000 cycles de balayage à $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, toujours dans l'acide sulfurique à 0,5 M et en configuration trois électrodes. Il s'avère (fig. 30) que plus de 90 % de la C_s initiale est conservée après cet exercice. Plus des deux tiers de cette perte capacitive surviennent durant les 1000 premiers cycles. La stabilité aux cyclages répétés (> 10 000 cycles) ne doit pas être mise de côté dans l'analyse des performances du protocole #1. La mesure de la conservation de la capacité après ce processus n'est pas en soit une mesure directe de la durabilité en conditions réelles d'utilisation, mais est répandue dans la littérature pour sa simplicité. Le choix d'une v_B relativement élevée ($500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

¹⁾ est fondée sur le cadre de recherche de ce projet (communication sans fil) et sur son cahier des charges (100 000 cycles de charge-décharge autrement très long à réaliser).

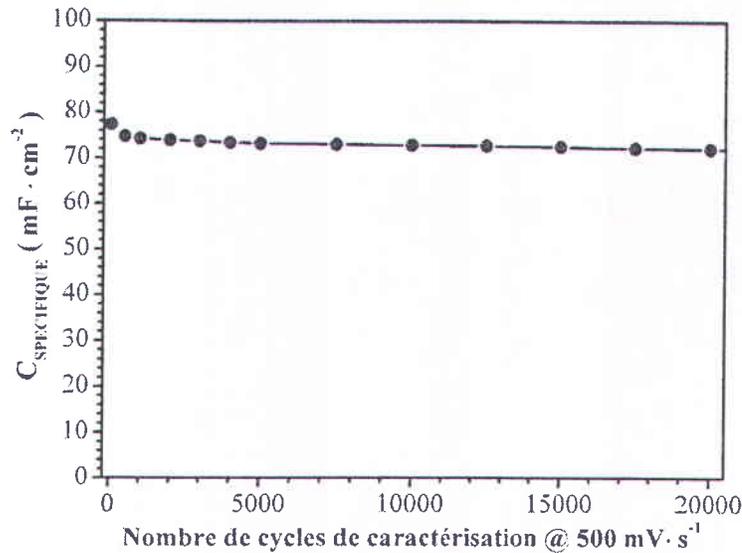


Figure 30: Variation de la capacité spécifique d'un dépôt de 60 cycles réalisé avec le protocole #1 en fonction du nombre de cycles de caractérisation à 500 mV·s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C.

Si la perte capacitive survient majoritairement dans les mille premiers cycles, c'est que le matériau se réorganise sous les contraintes des protons qu'il absorbe puis désorbe et de l'imprégnation de l'électrolyte qui s'en suit. En effet, le lien Ru=O est facilement réduit et oxydé dû à la délocalisation de son système électronique dans les structures octaédriques vicinales. Cette géométrie permet une distribution des états d'oxydation, qui peuvent adopter une multitude de valeurs non entières. Des stress sont générés lors de l'ajout et du retrait de la densité électronique dans les orbitales moléculaires hybridées des complexes octaédriques, se traduisant par une variation de la longueur des liens chimiques. Le hRuO₂ maintient une structure relativement cohérente lorsque sa valence est modifiée entre II et IV environ, utilisant l'eau qui le compose et le pontage avec l'oxygène pour maintenir une stabilité mécanique malgré l'insertion des protons. L'arrangement local des espèces Ru(II) et Ru(IV) conjugué et la mésostructure ouverte faite de nombreux pores agissent comme tampons et préservent l'intégrité de la structure. De même, le recuit permet d'augmenter l'ordre cristallin et donc la rigidité du hRuO₂ en réduisant le nombre de molécules d'eau. Selon Sugimoto, dans des conditions de déposition et de recuit similaires [127], environ une molécule d'eau pour chaque deux molécules de RuO₂ est conservée. En complétant l'oxydation de ces sites et en expulsant de l'eau structurale, le recuit contribue aussi à réduire le nombre de joints de grain. Bref, le protocole #1 permet aussi de réaliser des dépôts stables au cyclage, tel que souhaité.

4.4.5. Autres caractérisations physico-chimiques possibles

En regard de ce qui vient d'être mentionné, connaître la quantité d'eau présente dans le matériau par une analyse thermogravimétrique pourrait aiguiller sur sa concentration optimale par rapport aux performances électrochimiques voulues. Beaucoup d'eau bénéficie à la conductivité protique, réduit celle électronique et permet la réalisation de dépôts plus épais en stabilisant les liens entre les particules. À l'opposé, peu d'eau confère un ordre cristallin supérieur au matériau devenant alors un meilleur conducteur électrique, mais empêche son exploitation énergétique maximale en limitant le nombre de sites actifs et l'épaisseur atteignable. D'ailleurs, afin de pousser un peu plus loin le volet de la caractérisation, plusieurs expérimentations et analyses supplémentaires pourraient être conduites. En premier lieu, la sensibilité générale du système aux variations de pH de l'électrolyte protique, aux différences de potentiel (DDP) d'opération et aux phénomènes d'autodécharge pourrait être étudiée par le biais des enregistrements des potentiels de circuit ouvert (PCO). Ceux-ci ont été utilisés tout au long du projet pour confirmer empiriquement que les états électrochimiques des surfaces de titane avant les dépositions étaient similaires entre eux (entre 0,35 et 0,57 V en fonction des situations après stabilisation). Il est aussi possible, tel que Conway le démontre dans son ouvrage [128], d'utiliser les PCO pour extrapoler les équilibres électrochimiques instaurés dans les moments suivant la charge du matériau, lorsque l'application d'une DDP externe est cessée. Ce même auteur emploie ce régime dans une publication antérieure [129] pour mener des études sur les phénomènes d'autodécharge, justifiables dans le contexte où la charge du système doit être conservée sur des périodes prolongées. Dans un même ordre d'idée, les modifications des conditions chimiques du bain pourraient possiblement être mesurées via les changements du PCO du substrat. En second lieu, pour tous les résultats de caractérisation ayant été acquis en configuration trois électrodes, tenter des mesures avec deux lamelles face à face permettrait d'établir un corolaire avec le protocole de déposition #2 développé, qui sera présenté dans le chapitre suivant. Cette configuration pourrait alors être faite de telle sorte que la distance entre les deux électrodes corresponde à l'interspace des microdispositifs, de 100 μm par exemple.

À ce stade, deux problématiques limitent l'augmentation de l'énergie spécifique des lamelles de 1 cm^2 sur lesquelles a été électrodéposé le hRuO_2 du protocole #1 : la RÉS et les pertes d'adhérence. À partir des connaissances acquises à ce stade, il est possible de formuler l'hypothèse selon laquelle l'énergie pouvant être stockée et restituée par le hRuO_2 électrodéposé serait meilleure en régimes de charge/décharge rapides si le substrat était électriquement plus

conducteur. Parallèlement, l'adhérence du matériau actif sur le métal du substrat doit être au moins égale à celle sur le titane, un substrat choisi surtout compte tenu de son usage largement plus répandu dans la littérature que tout autre métal. En regard de ceci, la section suivante traite du choix de la couche métallique du substrat par rapport à sa conductivité électrique et à l'adhérence qu'elle offre au hRuO₂ déposé avec le protocole #1.

4.5. Influence des substrats sur les performances

Les expérimentations jusqu'ici tentées pour maximiser l'énergie ont mis en évidence les limitations résistives rencontrées pour les densités de courant plus élevées impliquées dans les processus où la tension varie rapidement. Comme les avenues permettant de les repousser pourraient bonifier les performances des dépôts, deux volets supplémentaires se rapportant cette fois à la nature de la couche métallique du substrat ont été explorés. Leur conductivité de même que l'adhérence du matériau énergétique à leurs surfaces en fonction du type de métal choisi seront étudiées dans les figures qui suivent. Pour se faire, des lamelles de titane plus épaisses et un nouveau type de substrats ont été mis à l'essai. Parallèlement, des lamelles de 1 cm² d'or (800 nm d'épaisseur) et de platine (120 nm d'épaisseur) préparées par le LAAS-CRS ont été comparées à celles de titane initialement employées (500 nm d'épaisseur), et ce au niveau de l'adhérence du matériau actif.

4.5.1. Conductivité des substrats

Premièrement, l'impact de la conductivité électrique du substrat sur les performances électrochimiques des systèmes a été évalué. Pour ce faire, des dépôts de 60 cycles ont été réalisés sur des lamelles de titane commerciales de 0,5 mm d'épaisseur et de 1 cm², puis ceux-ci ont été caractérisés. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux des lamelles de 500 nm d'épaisseur du LAAS-CNRS, 1000 fois moins épaisses. La figure 31 présente la C_s de ces dépôts en fonction de la v_B lors de la caractérisation. À des vitesses inférieures à environ 40 mV·s⁻¹, les C_s des deux substrats montrent des différences négligeables. Cependant, lorsque la v_B dépasse cette valeur, les deux courbes divergent de manière importante. À 500 mV·s⁻¹, la C_s d'environ 300 mF·cm⁻² de la lamelle de 0,5 mm est trois fois plus élevée que celle de 500 nm d'épaisseur. Lors de la caractérisation de celles-ci, dès que la densité de courant augmente, une inclinaison des voltammogrammes est observée, tel que présenté à la figure 17-B. Bien que l'optimisation sommaire ait procuré des gains capacitifs pour des vitesses de balayage de

quelques millivolts, ceux-ci sont annulés par une v_B trop importante, a fortiori pour les films minces. Typiquement, ce comportement est observé pour des systèmes résistifs, dont l'impact est ici exacerbé par l'augmentation d'un facteur 100 du courant en passant de 5 et 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le fait que le ratio des C_S (fig. 31) pour des v_B élevées soit approximativement l'inverse de celui des résistances des couches métalliques de titane le confirme.

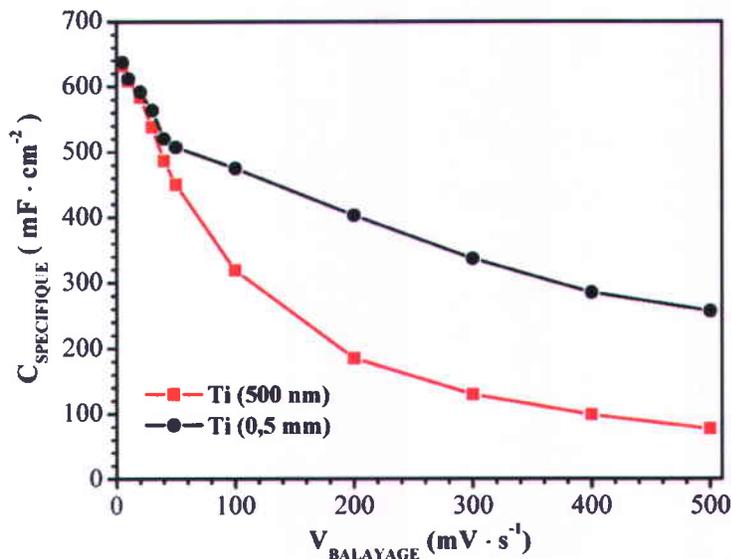


Figure 31: Variation de la capacité spécifique dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C de dépôts de 60 cycles du protocole #1 en fonction de la vitesse de balayage, pour deux substrats de titane d'épaisseurs différentes.

Pour corroborer les limitations associées à l'épaisseur et donc à la conductivité du substrat, le tableau 9 regroupe les paramètres calculés en SIÉ selon la méthode graphique des figures 26 et 28 pour trois dépôts de 60 cycles avec le protocole #1 sur des substrats de conductivités électriques différentes. Il est possible d'y voir que la RÉS est environ trois fois plus grande en employant la lamelle de 500 nm par rapport à la lamelle de titane commerciale, un ratio quasi identique à celui des C_S de la figure 31 à 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. À l'instar des capacités à haute v_B ainsi que des RÉS, les τ_0 des deux substrats de titane donnent également un ratio avoisinant trois. Pour apporter un autre éclairage des effets de la conductivité sur les performances électrochimiques, le même exercice a été répété avec un dépôt de 60 cycles fait dans les mêmes conditions, mais cette fois sur un substrat tout or de 800 nm.

Substrats	$C_{\text{SPÉCIFIQUE}}$ ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2} @ 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	R.E.S. ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R.E.D. ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	τ_0 (s)
Ti (0,5 mm)	637	1,6	0,1	5,00
Ti (500 nm)	632	5,1	0,1	14,29
Au (800 nm)	279	0,5	0,1	1,00

Tableau 9: Impact de la nature de la couche métallique du substrat sur les performances électrochimiques (dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C) de dépôts de 60 cycles obtenus avec le protocole #1.

L'or, avec sa conductivité de $4.5 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, est 18 fois plus conducteur que le titane ($2,5 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$). Le tableau 9 regroupe également la C_s , la RÉS, la RÉD et le τ_0 de ce système. La RÉS de $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ des dépôts sur l'or est environ 10 fois moins grande que ceux sur titane. De surcroît, le τ_0 calculé avec les lamelles d'or est de une seconde, soit cinq fois plus rapides qu'avec les substrats de titane de 0,5 mm. Cependant, la C_s au moins deux fois plus faible sur l'or contribue à abaisser son τ_0 par rapport à celui du titane massif; il faut en tenir compte. La RÉD demeure quant à elle quasiment inchangée ($0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et ce indépendamment du substrat, tel qu'attendu pour cette contribution de la résistance provenant du matériau énergétique. Toutefois, malgré le même nombre de cycles de déposition, la C_s sur les lamelles d'or est plus de deux fois moins élevée que sur celles de titane, pourtant très similaires entre elles. La raison expliquant ceci est que l'adhérence observée sur ces substrats d'or est faible; il est souvent possible d'apercevoir le métal au travers du dépôt noir, ce qui n'est pas le cas sur le titane. Ainsi, bien que le substrat tout or donne accès à un τ_0 plus rapide et une RÉS plus faible que ceux sur un substrat de titane plus de 100 fois plus épais, la quantité limitée de matière pouvant être déposée à sa surface freine son utilisation. L'adhérence du matériau actif au substrat fait d'ailleurs l'objet de la prochaine section.

4.5.2. Adhérence du matériau actif

Face aux résultats prometteurs obtenus sur l'or mais entachés par les observations de l'adhérence limitée du hRuO_2 électrodéposé à sa surface, une évaluation qualitative de l'adhérence pour trois lamelles faites d'une couche métallique différente a été conduite. Pour ce faire, trois dépôts du protocole #1 (le bain de déposition n'a toutefois pas été vieilli) de 60 cycles sur des lamelles de 1 cm^2 de titane (500 nm), de platine (120 nm) et d'or (800 nm) ont été soumis à une batterie de 4 tests d'adhérence, décrits à l'appendice B. Le tableau 10 montre les clichés optiques acquis après chacun des tests, et ce pour les trois dépôts. Les substrats sur lesquels le

matériau actif noir est présent en plus grande quantité sont plus sombres. À l'opposé, les surfaces métalliques dénudées d'une partie ou de la totalité de la matière électrodéposée suite aux différents tests réfléchissent davantage la lumière. Avant même de lancer le premier test, le dépôt sur l'or est le plus foncé de tous, mais ne semble pas recouvrir le substrat uniformément. Déjà après le second test, la coloration devient similaire à celle des dépôts sur titane et platine, signe d'une perte de matière.

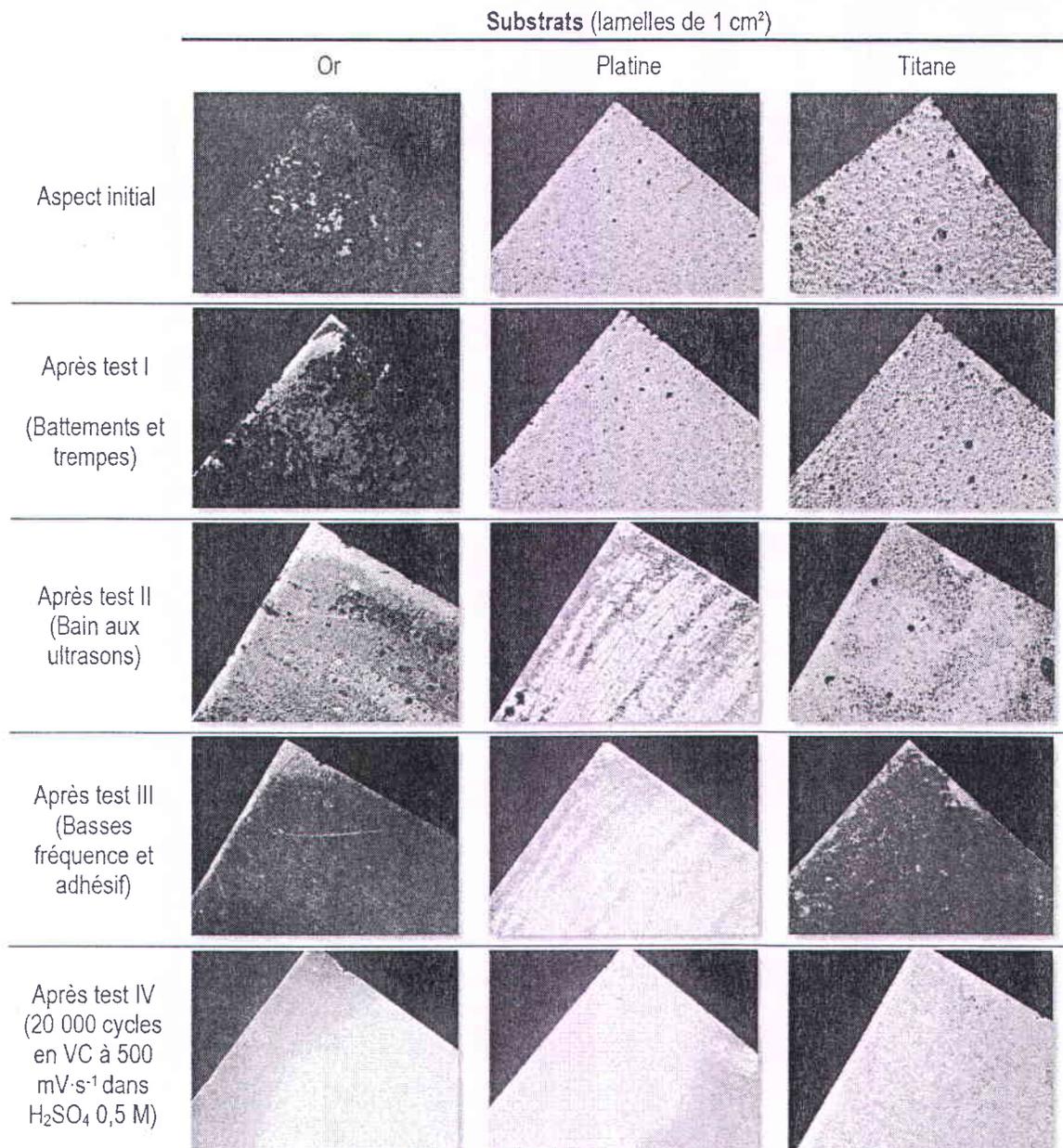


Tableau 10: Microscopies optiques des dépôts de la figure 35 suite à la batterie de tests d'adhérence.

Après le dernier test, les surfaces d'or et de platine sont substantiellement mises à nues, alors qu'une couche de dépôt est toujours présente sur le titane. En présumant que l'association entre le contraste et la quantité hRuO_2 restante après les tests est valable, il est attendu que ces observations soient transposables aux C_S des dépôts. La figure 32 confirme exactement cette hypothèse, alors que les capacités initiales et résiduelles après chacun des tests et ce pour les trois échantillons sont montrées. Avant les essais, le dépôt sur l'or possède une C_S environ deux fois plus importante ($77 \text{ mF}\cdot\text{cm}^2$) que sur ceux de platine et de titane (respectivement 34 et $30 \text{ mF}\cdot\text{cm}^2$). Aucune perte d'adhérence n'est constatée initialement. Le premier test (battement et plonge) soustrait environ 12 % de la C_S au dépôt sur l'or, alors que cette valeur tourne davantage autour de 5 % pour le platine et le titane. Suite au deuxième (bain aux ultrasons), le dépôt sur platine rejoint celui sur l'or, avec une perte capacitive de 50 à 60 %. Le dépôt sur titane conserve, lui, plus des deux tiers de sa C_S initiale. Le troisième test retranche une autre moitié de la C_S restante au dépôt d'or, alors que les pertes sur le platine et le titane sont plus modestes, de l'ordre de 20 % et 10 % respectivement. Finalement, la 4^e étape a raison de la quasi-totalité la matière active du dépôt sur l'or. Pour le platine, à la fin de la batterie de tests, c'est plus de 90 % de la C_S qui a été perdue. Cependant, le dépôt sur titane parvient à conserver près de 50 % de sa C_S calculée initialement.

Les résultats empiriques de cette batterie de tests sont probants. Le comportement des C_S initiales et finales des trois échantillons respectent les pertes de matière observées au tableau 10. L'or est le substrat offrant la moins bonne adhérence au hRuO_2 , suivi du platine. Finalement, le titane montre une supériorité nette sur les deux autres. La littérature sur les supercondensateurs aborde très rarement le volet de l'adhérence, n'offrant que peu de bases comparatives pour cette étude. La question n'est pas pertinente dans tous les contextes de recherche; la plupart concernent des dépôts relativement minces, se présentant sous forme de films compacts intégrés sur des micro- ou nanostructures tridimensionnelles.

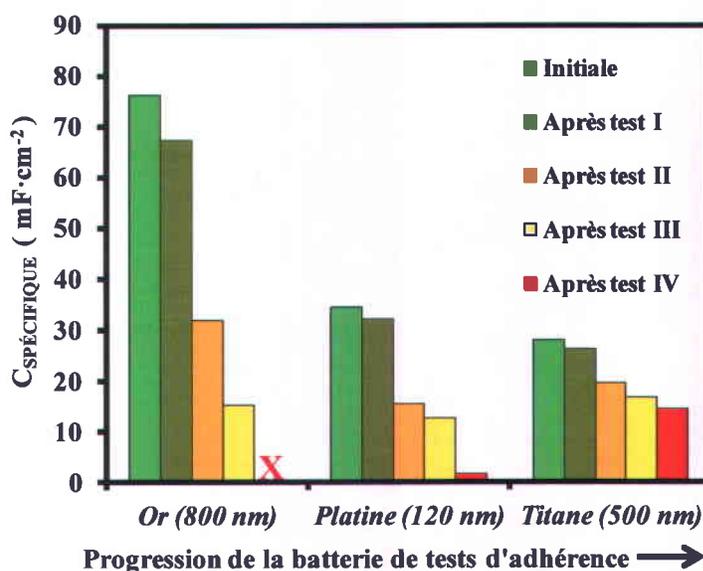


Figure 32: Capacités spécifiques initiales et résiduelles après chacun des tests de la batterie d'adhérence (@ 50 mV·s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C) de dépôts de 60 cycles sur des substrats de 1 cm² selon le protocole #1, en utilisant une solution fraîche avant la correction du pH à 2,50.

Comme le volume de matière dans ces films est restreint, ils sont généralement mécaniquement résistants. C'est le cas de ceux réalisés par Brunet & Gaudet juillet 2010 [130]. Les dépôts sur les systèmes interdigités avaient une épaisseur d'environ 55 nm, avec une allure très compacte au MÉB. En comparaison, une structure plus épaisse, poreuse, irrégulière et où des agrégats sont disposés aléatoirement, comme celle obtenue avec le protocole #1, est plus sujette à la perte de cohésion entre les couches de dépôt. Le nombre de liaisons chimiques covalentes et l'ordre cristallin étant nettement réduits par rapport à un film compact, il est prévisible que cette structure soit plus fragile. En plus de cela, supposant que les liaisons entre les centres métalliques et les atomes d'oxygène de la structure à l'interface entre le substrat et les premières couches de dépôt soient covalentes, une logique se dégage de l'ordre obtenu pour les trois métaux. Dans le cas du titane, son oxyde se forme très rapidement en surface à raison de quelques couches atomiques, et ce même pour une brève exposition à l'air [131]. De plus, son réseau stable dans les conditions de cette étude (TiO₂) est le même que celui de l'oxyde de ruthénium cristallin (rutile, fig. 4). Les deux métaux possèdent la même structure cristalline et des paramètres de maille dont la discordance est de seulement 4,7 % et -2,2 % sur les axes [001] et [1 $\bar{1}$ 0] respectivement [132]. Ces deux facteurs conduisent à une interface plus stable et mieux ordonnée capable de résister davantage aux stress imposés. Pour le platine et l'or, deux métaux nobles, en supposant que la présence d'oxydes natifs promeut une interface plus stable avec l'oxyde de ruthénium, leur propension très limitée à l'oxydation pourrait expliquer l'adhérence plus modeste. Davantage de

recherches seraient nécessaires pour élaborer une théorie plus consistante et cohérente à ce sujet. L'impact de la v_B a peut-être aussi son rôle à jouer sur l'adhérence. En effet, il est possible que ce paramètre influe sur la morphologie du dépôt, compte tenu de son influence directe sur la quantité de matière déposée à chaque cycle et sur les processus qui y conduisent. Un taux de déposition majoré pourrait mener à une structure qui contient davantage de défauts et de stress, les réarrangements vers des états plus stables durant le processus de déposition n'ayant pas le temps de s'opérer entre les additions successives de matière. À l'inverse, un taux de déposition plus faible favoriserait des dépôts sous forme de films compacts, mieux ordonnés. Il faut néanmoins rester prudent dans ce raisonnement et faire la distinction entre les premières dizaines de nanomètres du dépôt, à l'interface avec le substrat, et le cœur du matériau (fig. 50-a). Sur ce cliché, la formation d'une couche compacte sur laquelle viendra se déposer le hRuO_2 est claire. Ce faisant, l'or et le platine apparaissent appropriés uniquement pour un nombre restreint de cycles de déposition, cette couche étant peu adhérente pour ces substrats. En plaçant les résultats obtenus en ordre croissant selon les C_5 initiales, la série va comme titane, platine et or (fig. 32). De surcroît, lors du rinçage des dépôts sur titane et platine, ces derniers n'ont pas été altérés visuellement comparativement à celui sur l'or, dont une zone d'environ 10 % s'est détachée. Cette dernière observation a été reproduite au cours d'autres expériences.

4.5.3. Analyse des impacts de la conductivité et de l'adhérence par rapport au substrat

La problématique entourant le choix du substrat se résume succinctement; il est désormais connu que la meilleure adhérence est obtenue en déposant sur le titane à comparer avec l'or ou le platine, mais malheureusement, ce métal n'est pas un conducteur aussi performant que ces derniers. Malgré tout, pour tirer profit de la conductivité substantiellement plus élevée des métaux nobles, l'idée de jumeler l'or et le titane dans un même substrat a été mise de l'avant. L'expertise du LAAS-CNRS dans ce domaine leur permet de produire des dépôts multicouche; un film d'accroche de titane (100 nm) est d'abord déposé sur le SiO_2 , suivie d'une couche d'or plus épaisse (300 nm) et finalement d'une couche en surface de titane (100 nm). De cette façon, la surface exposée est constituée de titane, et la couche d'or sous-jacente assure une conductivité électrique accrue.

Les données et résultats qui découlent de trois échantillons produits avec ceux-ci et le protocole #1 sont présentés au tableau 11. D'abord, la RÉS et le τ_0 moyen pour ces nouveaux

systèmes sont plus de trois fois plus faibles que ceux des dépôts réalisés sur les lamelles de titane de 500 nm d'épaisseur avec le même protocole, en cohérence avec le but visé. De même, selon l'équation 26, cette baisse de la RÉS bonifie substantiellement la puissance, la faisant passer d'environ $50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à plus de $200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La figure 33 illustre la variation de la C_S en fonction de la v_B en caractérisation pour ces dépôts de 60 cycles effectués sur les trois différents substrats discutés dans les derniers paragraphes. Elle permet de visualiser un autre impact de cette diminution de la RÉS, soit la rétention de la C_S en augmentant la v_B . La perte capacitive de 5 à $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est limitée à 56 % pour le substrat multicouche, comparativement à 60 % et à 88 % respectivement pour les dépôts sur titane (0,5 mm) et titane (500 nm). Même à faible vitesse de balayage, le substrat multicouche prouve sa pertinence, tel qu'on peut le voir à la première colonne du tableau 11 et sur la figure 33.

Substrats & # échantillon	$C_{\text{SPÉCIFIQUE}}$ ($\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) @ 50 mV/s)	R.E.S. ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	R.E.D. ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	P_{MAX} ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	T_0 (s)	
Ti 500 nm	# 1	462	5,2	0,2	46	14,29
	# 2	476	5,0	0,2	48	16,67
	# 3	<u>451</u>	<u>5,1</u>	<u>0,1</u>	<u>48</u>	14,29
	Moyenne	463 ± 13	$5,1 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	47 ± 1	$15,08 \pm 1,37$
Ti 100 nm / Au 300 nm / Ti 100 nm	# 1	573	0,9	0,1	250	5,00
	# 2	561	1,0	0,1	227	3,33
	# 3	<u>601</u>	<u>1,0</u>	<u>0,1</u>	<u>227</u>	3,33
	Moyenne	578 ± 21	$1,0 \pm 0,1$	0,1	235 ± 13	$3,89 \pm 0,96$

Tableau 11: Résultats moyens obtenus pour les dépôts de 60 cycles avec le protocole #1 sur deux types de substrats de même épaisseur: couche simple de titane (500 nm) et multicouche titane (100 nm) / or (300 nm) / titane (100 nm).

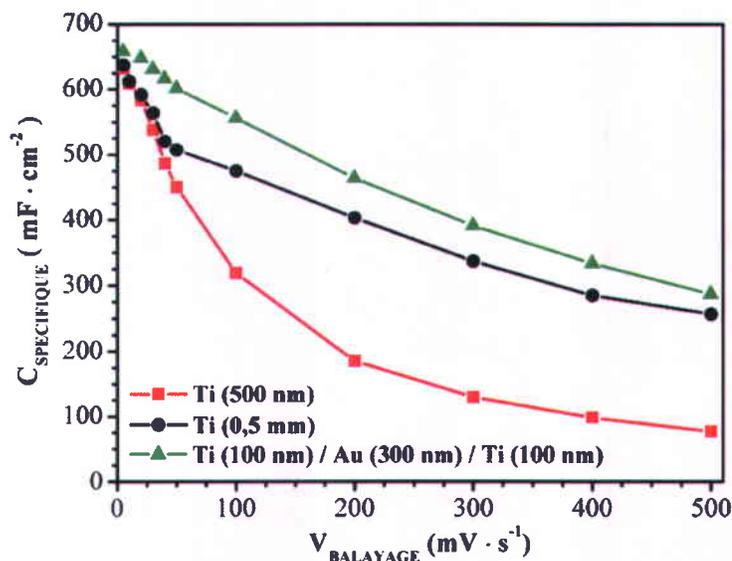


Figure 33: Variation de la capacité spécifique mesurée dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C en fonction de la vitesse de balayage en caractérisation pour des dépôts de 60 cycles avec le protocole #1 sur des substrats de nature variée.

Le substrat multicouche tel que présenté a une conductivité 10 fois plus élevée que celle du titane seul de 500 nm d'épaisseur. La perte capacitive en passant de 5 $mV \cdot s^{-1}$ à 500 $mV \cdot s^{-1}$ d'environ 88 % pour ce substrat tout titane est réduite à environ 60 % pour la lamelle 0,5 mm d'épaisseur, de même que pour le substrat multicouche. C'est donc dire que malgré leur épaisseur 1000 fois plus importante que les substrats de titane de 500 nm, les lamelles de 0,5 mm entraînent elles aussi des limitations qui diminuent les performances des dépôts. Fait important à souligner, l'idée du substrat multicouche n'a pas été exploitée à son plein potentiel; il est techniquement possible de réduire l'épaisseur de la couche superficielle de titane jusqu'à 20 nm environ et d'augmenter celle d'or jusqu'à 800 nm, donnant une gamme intéressante de possibilités expérimentales permettant de maximiser la conductivité électrique sans toutefois compromettre l'adhérence.

4.5.4. Résultats obtenus avec le protocole #1 sur les substrats multicouche

Avec cette amélioration de la rétention de la C_s à plus grande v_B , de la puissance de même que du τ_0 en utilisant les lamelles multicouche de titane-or-titane, des films stables de $hRuO_2$ rencontrant les exigences énoncées peuvent être conçus avec le protocole #1 avec 60 cycles. Les performances moyennes de ces systèmes pour les trois paramètres électrochimiques clés tirés du tableau 11 sont présentées à nouveau au tableau 12 ci-dessous.

$C_{\text{SPÉCIFIQUE}}$ ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2} @ 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	P_{MAX} ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	τ_0 (s)
578 ± 21	235 ± 13	$3,89 \pm 0,96$

Tableau 12 : Résultats clés du protocole #1 pour des dépôts de 60 cycles sur des lamelles multicouche Ti (100 nm) / Au (300 nm) /Ti (100 nm) de 1 cm², caractérisés en configuration trois électrodes dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C.

Ces trois paramètres électrochimiques devront ultimement être évalués pour les dépôts qui seront réalisés sur les substrats interdigités, l'objet central de cet ouvrage. Selon l'hypothèse initiale, la P_{MAX} ainsi que le τ_0 devraient être améliorés par rapport à ceux du tableau 12. Dans le meilleur des cas, le protocole #1 serait intégralement transposable aux substrats interdigités, permettant de créer des microdispositifs tout autant capacitifs que les dépôts sur les lamelles de 1 cm². Enfin, la transposition du protocole #1 vers les substrats interdigités est traitée à la prochaine section.

4.6. Application du protocole #1 aux microdispositifs interdigités

Des conditions de déposition et une couche métallique performantes étant identifiées, l'applicabilité du protocole #1 sur les microdispositifs doit maintenant être démontrée. En effet, tout le travail de maximisation de la capacité complété avec le protocole #1 a été réalisé dans cet objectif, qui ultimement vise à obtenir des systèmes à la fois énergétiquement denses et puissants. Le tableau 13 expose des microscopies optiques de deux substrats interdigités, l'une avant la déposition et l'autre suivant un essai de 60 cycles en suivant le protocole #1. Les détails expérimentaux de la préparation du substrat avant la déposition sont rapportés au chapitre 3. L'interspace utilisé pour les premiers essais est le plus faible des substrats fournis dans ce projet, soit de 5 μm . Les autres paramètres géométriques (L, w et n) n'étaient pas fixés, ce qui explique leur diversité dans les clichés qui suivent. Avant la déposition, les doigts des microdispositifs (tableau 13, image 1) sont homogènes et ont un aspect miroir, témoignant de la très faible rugosité de la surface métallique. La résistance aux bornes des deux électrodes (R_I) dépasse 33 M Ω , soit la limite de lecture du multimètre employé. Après 60 cycles de déposition (tableau 13, image 2), contrairement à ce qui était anticipé, le matériau noir typiquement obtenu pour le protocole #1 n'est pas électrodéposé sur le substrat. À la place, quelques zones isolées sont recouvertes par un mince film brunâtre, au travers duquel la surface de titane reste visible. Ces observations ont été reproduites sur plusieurs dizaines de substrats interdigités avec des paramètres géométriques (i, L, w et n) variés et avec le même résultat; la croissance prononcée et uniforme de hRuO₂ est empêchée. Une manifestation claire de ceci est le voltammogramme

enregistré, qui n'adopte pas la forme attendue et dont la densité de courant à chaque cycle est pour ainsi dire toujours la même à un potentiel donné. La RI, quant à elle, chute aux environs de 1 M Ω après de telles tentatives lorsque $i = 5 \mu\text{m}$. Également sur cette seconde image, des particules ayant adhéré au SiO₂ à l'extérieur de la zone des microdispositifs sont visibles. Il a d'abord été avancé que l'absence de germes nécessaires à la croissance du matériau énergétique soit à l'origine de l'échec du protocole #1 à le déposer sur les microdispositifs. Certaines manipulations ont été conduites de façon à vérifier cette hypothèse. Celles-ci consistent initialement à appliquer, en voltampérométrie impulsionnelle (VI) et avant la déposition, 10 impulsions⁹ consécutives de 5 ms à -1000 mV. Ces dernières ont été intercalées par des périodes en régime potentiostatique de 30 secondes à - 350 mV, totalisant ainsi 300 secondes. La préparation et les conditions du bain de déposition sont exactement les mêmes que celles du protocole #1 : une solution 10⁻¹ M KCl et 10⁻² M HCl vieillie plus de 15 jours de, contenant 5 mM de RuCl₃.xH₂O, dont le pH est corrigé à 2,50 et portée à 50°C sans agitation durant la déposition.

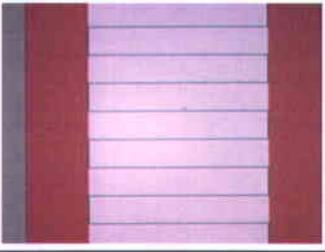
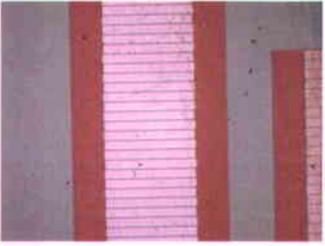
Substrats	Clichés	R _i (k Ω)
(1) Ti (500 nm) avant déposition i = 5 μm l = 1000 μm w = 150 μm N = 10		> 33 000
(2) Ti (500 nm) après 60 cycles i = 5 μm l = 1000 μm w = 100 μm N = 60		1 200

Tableau 13: Microscopies optiques et résistances interélectrodes de microdispositifs (1) avant la déposition et (2) suivant 60 cycles de déposition avec le protocole #1.

Le premier cliché du tableau 14 montre encore une fois un substrat interdigité avant la déposition. Sans surprise, l'aspect est presque identique au premier cliché du tableau 13. L'échantillon 2 du tableau 14 a été photographié après l'expérience. La brillance est moins

⁹ «Impulsion» fait dans cet ouvrage référence à l'application d'un potentiel donné pour des périodes inférieures à une demi-seconde.

importante des suites la VI, et une C_s de $0,01 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ est mesurée. La R_I a cette fois diminué pour atteindre $4.1 \text{ M}\Omega$. Entre certains doigts du second cliché, la présence de quelques particules en tous points identiques à celles retrouvées sur le SiO_2 au tableau précédent est visible. Malgré cela, la résolution spatiale est acceptable, comme en témoigne la R_I toujours très élevée suivant la VI. Poussant le concept à une autre étape, 60 cycles de déposition avec le protocole #1 dans le même bain ont été réalisés sur un substrat ayant préalablement subi la phase en VI qui vient d'être décrite. Les résultats de cette déposition font l'objet du tableau 15. La C_s mesurée à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (en configuration 3 électrodes dans H_2SO_4 $0,5\text{M}$) est d'environ $102 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. La microscopie optique est très claire; la croissance du dépôt n'est pas limitée aux seuls doigts et s'étend plutôt sur une zone qui les dépasse largement. En ce sens, la résistance entre les deux électrodes est de 300Ω , soit cinq ordres de grandeur plus faible que pour un substrat neuf.

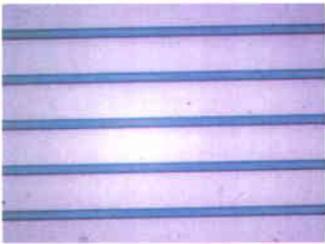
Substrats	Clichés (G = 625 X)	R_I (k Ω)	$C_{\text{SPÉCIFIQUE}}$ (mF · cm ² @ 5 mV·s ⁻¹)
(1) Ti (500 nm) avant impulsions en voltampérométrie impulsionnelle		> 33 000	n / a
(2) Ti (500 nm) après impulsions voltampérométrie impulsionnelle		4 100	0,01

Tableau 14: Clichés au microscope optique, résistances interélectrodes et capacité spécifique d'un microdispositif ($i = 5 \mu\text{m}$, $l = 1000 \mu\text{m}$, $w = 20 \mu\text{m}$ & $N = 60$) (1) avant les impulsions et (2) suivant 10 impulsions en voltampérométrie impulsionnelle.

Substrats	Cliché (G = 62.5 X)	R _i (kΩ)	C _s (mF · cm ² @ 50 mV·s ⁻¹)
Ti (500 nm) Après 60 cycles du protocole # 1 avec impulsions en voltampérométrie impulsionnelle		0,3	101,9

Tableau 15: Clichés au microscope optique, résistance interélectrode et capacité spécifique d'un microdispositif (i = 5 μm, l = 1000 μm, w = 150 μm & N = 10) après 10 séquences d'impulsions suivies de 60 cycles de déposition avec le protocole #1.

En regard de la diminution drastique de la R_i observée, il est possible de conclure que la déposition par VC avec le protocole #1 conjuguée à la période préalable en VI conduit à un recouvrement de l'interespace et au contact électrique des deux électrodes des microdispositifs. De ce fait, cette méthodologie ne permet pas d'atteindre les objectifs voulus, la piètre résolution spatiale court-circuitant les microdispositifs (du moins pour des substrats avec un interspace de 5 μm). Déjà, il est possible d'envisager d'augmenter cette distance pour tenter de corriger le problème, mais cette décision aura pour effet d'amenuiser les gains en puissance projetés avec la configuration interdigitée. Par conséquent, il est nécessaire de modifier le protocole d'électrodéposition pour en arriver à la meilleure résolution spatiale possible sans toutefois trop compromettre les C_s élevées obtenues avec le protocole #1. Le développement de ce nouveau protocole, les solutions apportées aux défis rencontrés et les performances des systèmes finaux, aboutissements de ce projet, feront l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE 5

Déposition de hRuO₂ par voltampérométrie impulsionnelle

Les résultats exposés au chapitre précédent découlent tous de l'utilisation du protocole de déposition #1, élaboré dans l'optique de maximiser la C_s. Tel qu'il est possible de le constater, ce dernier n'a pas permis d'atteindre l'objectif fixé avant son développement, soit de transposer le matériau énergétique de manière spatialement résolue¹⁰ sur les microdispositifs. Le présent chapitre traitera de la voie empruntée pour contourner les problèmes rencontrés et y arriver, ainsi que du matériau actif électrodéposé avec le nouveau protocole de déposition établi et des performances obtenues avec celui-ci sur les substrats interdigités.

5.1. Essais préliminaires sur les microdispositifs

Même sans une analyse plus complète que celle menée, il n'est pas hasardeux de statuer que les résultats de la fin du chapitre précédent pointent vers le fait que le protocole #1 ne peut pas être directement appliqué sur les microdispositifs en vue d'obtenir les systèmes souhaités. D'une part, la croissance d'un dépôt par VC sur un substrat interdigité de titane n'est pas possible avec le protocole #1, sauf si ce dernier est soumis à une période en VI au préalable (tableau 15). D'autre part, lorsque cette technique est employée et le protocole #1 ensuite appliqué, les dépôts résultants n'ont pas la résolution spatiale nécessaire permettant d'isoler électriquement une électrode par rapport à l'autre, une condition *sine qua non* pour l'obtention de microdispositifs fonctionnels.

De ce fait, en conservant cette période en VI préalable à la déposition et en faisant quelques pas en arrière, les conditions en VC du protocole #1 ont été variées à l'intérieur des limites des manipulations du chapitre 4, et ce de façon exploratoire. Les substrats employés étaient tous constitués de couches actives de titane de 500 nm d'épaisseur¹¹. Pour simplifier la tâche, la période de recuit n'a été appliquée pour aucun des échantillons présentés au tableau 16, celle-ci ne permettant de toute façon pas d'améliorer la résolution spatiale. Ce tableau dresse un

¹⁰ Spécifiquement sur les doigts métalliques, en évitant de déposer de la matière dans leur interespace.

¹¹ Bien qu'il a été démontré à la fin du chapitre 4 que les substrats multicouche Ti/Au/Ti sont supérieurs en termes de performances, leur complexité de fabrication (voir appendice A) a limité leur disponibilité lors des essais. Conséquemment, ceux-ci n'ont été utilisés qu'une fois les conditions de déposition optimisées, la couche exposée au bain étant de toute manière du titane.

aperçu des nombreux essais conduits, ainsi que des C_S et des R_I mesurées. Premièrement, c'est la T_{BAIN} qui a été abaissée, de 50°C à 5 °C. Le dépôt ainsi obtenu après 60 cycles ($i = 5 \mu\text{m}$) est spatialement mieux résolu que celui du tableau 15, comme en témoigne la R_I de 17 k Ω (cliché 1). Néanmoins, tel qu'observé à la figure 17, la C_S passe de 102 à 3 mF·cm⁻². En vue d'augmenter cette valeur, la T_{BAIN} a été portée à 25 °C, tout en maintenant durant la déposition une agitation à la vitesse de 500 RPM (cliché 2), une méthodologie encore non essayée jusqu'ici. Le résultat après 60 cycles est un dépôt presque entièrement détaché du substrat à sa sortie de la cellule de déposition. La matière initialement présente en grande quantité sur ce dernier (avant de se détacher après la sortie du bain de déposition) enjambe nettement l'ensemble des doigts et déborde même sur le SiO₂ du masque de façon prononcée, résultant en une R_I de 900 Ω . Face à cela, des conditions moins agressives devaient être testées. Toujours à une T_{BAIN} de 25 °C, le nombre de cycles de déposition a été coupé de moitié, l'interespace élargi (de 5 à 75 μm) et le U_C augmenté à -50 mV (cliché 3)¹². Avec cette stratégie, la résolution spatiale est visuellement améliorée et un dépôt noir bien défini est obtenu, similaire à l'aspect de ceux du protocole #1 sur les lamelles de titane. La R_I est néanmoins toujours faible (19 k Ω), de même que la C_S (3 mF·cm⁻²) par rapport à celle du tableau 15. Puisque ces essais n'ont jusqu'ici pas permis d'atteindre une résolution spatiale acceptable, le vieillissement de la solution de déposition, démontré comme favorisant une déposition plus rapide de la matière active, a été le paramètre suivant à modifier. Toujours sur le même tableau, le cliché 4 montre un dépôt réalisé à une T_{BAIN} de 25 °C toujours, mais dans un bain de déposition fraîchement préparé et à un pH non corrigé (1,80). Le nombre de cycle de déposition a été porté à nouveau à 60 et l'interespace encore élargi, cette fois à 200 μm . Le dépôt ainsi obtenu ne recouvre pas uniformément les doigts, et de la matière est visible sur l'interespace les séparant. Cependant, contrairement au cliché 3, cette matière dans l'interespace se limite au pourtour proche des doigts. Pour le confirmer, la R_I atteint une valeur d'environ 3 M Ω . La C_S , quand à elle, remonte pour approcher les 25 mF·cm⁻². Poursuivant dans la même veine avec un bain frais, l'interespace a été diminué (10 μm) pour les mêmes conditions de déposition, mais sans succès. Le microdispositif résultant est court-circuité (non montré). Le cliché 5 est celui d'un dépôt réalisé avec un nombre de cycles quatre fois moindre (15) et une v_B cinq fois plus rapide (50 mV·s⁻¹), toujours dans un bain fraîchement préparé et avec un interspace de 10 μm . Le dispositif exhibe une C_S d'environ 7 mF·cm⁻² et une R_I de 0,7 M Ω , la plus haute enregistrée jusqu'alors dans le projet avec un interspace aussi faible. Finalement, un dépôt dans les mêmes conditions mais avec un interspace 10 fois plus large et le double de cycles de déposition a été fait (cliché 6). Ce dernier possède une C_S d'environ 11 mF·cm⁻² et une

¹² Ceci avait permis au chapitre 4 de presque complètement empêcher l'électrodéposition (fig. 18).

R_T de 5 M Ω . Les interespaces des deux derniers clichés sont exempts à ce grossissement de toute matière visible qui y serait déposée, un fait encore une fois corroboré par les R_T témoignant d'une résolution spatiale supérieure.

Il est possible de conclure à partir de cette série de tests que les conditions de déposition «adoucies»¹³ par rapport au protocole #1 permettent de nettes améliorations au niveau de la résolution spatiale. Néanmoins, la C_S en souffre, en toute cohérence avec les résultats du chapitre 4. Une fois les connaissances sur la dynamique de déposition assimilées, il est possible d'en déduire que le problème de la résolution spatiale réside dans le temps alloué aux réactions en régime cathodique pour se dérouler. Le lot des conditions de déposition du protocole #1 vise à transférer un maximum de matière du bain au substrat via les processus d'électrocoagulation. A posteriori, les résultats obtenus par rapport à la résolution spatiale insuffisante en utilisant le protocole #1 sur les microdispositifs ne surprennent donc pas. Si l'augmentation de la T_{BAIN} et de son pH sont favorables aux mécanismes de déposition en régime cathodique, il en est tout autrement pour la résolution spatiale. En employant le bain de déposition du protocole #1, il est aisé de constater simplement par sa coloration à sa sortie que l'immersion d'une lamelle de verre dans celui-ci conduit à l'adsorption de précurseurs à sa surface. L'utilisation d'une solution de déposition vieillie et a fortiori dont le pH est augmenté à 2,50 favorise l'adhérence sur le SiO₂, un oxyde ayant par ailleurs déjà fait ses preuves comme substrat pour le RuO₂.xH₂O [133]. Les espèces Ru(IV) ne sont pas très stables en solution aqueuse, et que ceci pousse leurs complexes à s'adsorber aux surfaces pour se stabiliser. D'ailleurs, certaines techniques de déposition rapportées procèdent uniquement par imprégnation d'un substrat dans le bain, à la manière d'une encre [134]. Malheureusement, l'interespace entre les doigts est composé exclusivement de SiO₂. De surcroît, la présence dans le bain de déposition d'une majorité d'espèces Ru(IV) nuit à la conservation d'un interespace dépourvu d'espèces ruthéniques adsorbées, mais est nécessaire à l'obtention des hautes C_S visées. En somme, si l'atout majeur du protocole de déposition #1 est que les dépôts obtenus soient plus massifs, granulaires, poreux et très rugueux en surface, favorisant une pseudocapacité maximale, la façon d'atteindre ces résultats se fait au détriment de la résolution spatiale.

¹³ Il est référé ici par «adoucies» à des paramètres permettant une réduction de la masse déposée, pour les mêmes raisons que celles exposées lors de l'optimisation faite avec le protocole #1 mais à l'autre extrémité du spectre (température plus faible, temps de déposition plus court en augmentant la v_B et en diminuant le nombre de cycles, bain frais, etc.).

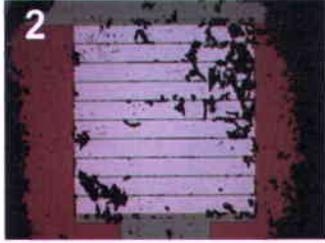
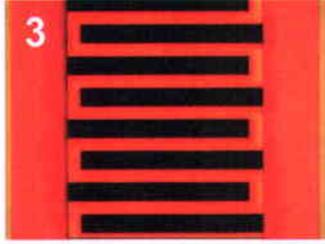
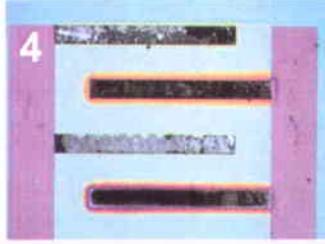
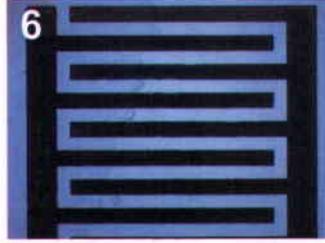
Paramètre (s) modifié (s)	Autres paramètres expérimentaux fixés	Microscopies optiques (G = 62.5 à 125 X)	R _i (kΩ)	C _{SPÉCIFIQUE} (mF · cm ⁻² @ 50 mV/s)
(1) T _{BAIN} = 5 °C	pH _{BAIN} = 2,50 Vieill _{BAIN} > 15 jours U _c = -0,35 V Agitation = Non V _B = 10 mV / s # cycles déposition = 100 i = 5 μm		17	4,9
(1) T _{BAIN} = 25 °C (2) Agitation ≈ 500 RPM	pH _{BAIN} = 2,50 Vieill _{BAIN} > 15 jours U _c = -0,35 V # cycles déposition = 60 V _B = 10 mV / s i = 5 μm		0,9	n / a
(1) T _{BAIN} = 25 °C (2) U _c = -0,05 V (3) # cycles déposition = 30	pH _{BAIN} = 2,50 Vieill _{BAIN} > 15 jours Agitation = Non V _B = 10 mV / s i = 75 μm		19	3,0
T _{BAIN} = 25 °C pH _{BAIN} = 1,80 t _{BAIN} = 0 jour (frais)	U _c = -0,35 V Agitation = Non V _B = 10 mV / s # cycles déposition = 60 i = 200 μm		2 800	24,8
(1) T _{BAIN} = 25 °C (2) pH _{BAIN} = 2,00 (3) t _{BAIN} = frais (4) v _B = 50 mV / s (5) # cycles déposition = 15	U _c = -0,35 V Agitation = Non i = 10 μm		700	6,5
(1) T _{BAIN} = 15 °C (2) pH _{BAIN} = 2,00 (3) t _{BAIN} = frais (4) v _B = 50 mV / s (5) # cycles déposition = 30	Φ _{CATHODIQUE} = -0,35 V Agitation = Non i = 100 μm		5000	11,4

Tableau 16: Impact de la modification de quatre des paramètres expérimentaux du protocole #1 sur la résolution des dépôts obtenus (tous précédés de la période en VI décrite à la section 4.6) La capacité est mesurée à 25°C en configuration 3 électrodes dans H₂SO₄ 0,5 M.

Compte tenu de l'amélioration de la résolution spatiale constatée après les essais rapportés au tableau 16, le lot des paramètres de déposition du cliché 6 a été utilisé pour à nouveau tenter de déposer directement sur les substrats interdigités simplement par VC, sans procéder aux 10 séquences en VI. Malgré la modification des paramètres de déposition, la même problématique que celle décrite à la fin du chapitre 4 a été rencontrée, à savoir que l'électrodéposition du matériau actif est empêchée.

Cette difficulté à amorcer la déposition uniquement par VC faisant obstacle au transfert du protocole #1 aux substrats interdigités ne peut donc pas être attribuée simplement au lot des conditions de dépositions. L'hypothèse selon laquelle l'absence de germes permettant la nucléation est responsable des problèmes de croissance éprouvés n'en reste pas moins plausible, vue la possibilité de déposer du hRuO_2 en VC suite à la période en VI. La question qui se pose alors est la suivante : si cette hypothèse est vraie, pourquoi parvient-on à créer des germes sur les lamelles de 1 cm^2 avec le protocole #1 simplement par VC, en utilisant une couche active identique à celle des substrats interdigités (500 nm de titane) et déposée selon le même procédé? Pour répondre à cette question, une seconde hypothèse peut être formulée; l'état de surface du titane des substrats interdigités n'est pas le même que celui des lamelles. Plusieurs indices observés au fil des dépositions pointent dans ce sens. Premièrement, le PCO est un indicateur privilégié des équilibres entre les espèces en solution et l'électrode de travail. Pour les conditions de déposition du protocole #1, une fois l'électrode immergée cinq minutes dans le bain juste avant la déposition, le PCO affiche typiquement une valeur stable entre 0,54 V et 0,57 V pour les lamelles, mais entre 0,35 V et 0,45 V pour les substrats interdigités. De surcroît, il sera vu plus loin que plusieurs des dépôts réalisés avec le protocole #2 ne sont pas uniformes, alors que certaines zones des doigts sont recouvertes d'une couche empêchant le dépôt de croître. Ces plaques sont visibles avant la déposition sous microscope. Cette observation a été répétée à maintes reprises mais n'est pas systématiquement faite sur tous les substrats employés. En effet, seuls ceux provenant de certains des disques du LAAS-CNRS y ont conduit. Il est à souligner que si le problème se présente pour une des lamelles (contenant chacune trois substrats interdigités) d'un disque, celui-ci était systématiquement retrouvé pour les autres lamelles du même disque. Ainsi, est-il probable que cette couche non-uniforme et insoluble dans l'acétone ou l'isopropanol provienne d'une des nombreuses étapes menant à la conception des substrats interdigités. Ces observations sont aussi confirmées par une collaboratrice au projet [135]. De surcroît, quelques essais sur des microdispositifs d'or et de platine [136] n'ont relevé aucune

difficulté de croissance de matière active, pas plus que ceux sur les lamelles de titane pleine grandeur de 1 cm².

Face à cela, il peut être avancé que l'état physico-chimique trop stable des surfaces de titane des électrodes interdigitées joue un rôle dans la difficulté à amorcer la déposition par VC. Celles-ci sont peu rugueuses, limitant la présence de sites de plus haute énergie prompts à réagir. De surcroît, elles sont fort probablement recouvertes d'une couche de TiO₂ semi-conductrice à température pièce ($\sim 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), puisqu'elles ne subissent pas de lavage chimique préalable, tel qu'employé et suggéré par plusieurs auteurs [137]. Il a déjà été avancé [138] que la réactivité d'une couche métallique déposée sur le TiO₂ vis-à-vis celui-ci était reliée en première approximation à l'enthalpie de formation de son oxyde. Si celle-ci est très élevée (négativement), le titane sera réduit en surface, conduisant à une couche bidimensionnelle adhérente et compacte. À l'opposé, pour des enthalpies de formation plus positives que - 250 kJ·mol⁻¹, la faible réaction conduit à une croissance en îlots laissant une partie de la surface de TiO₂ non recouverte pour les premières couches déposées. Ce dernier scénario est applicable au ruthénium, et pourrait ainsi expliquer les difficultés à faire croître du RuO₂ en début de déposition sur les doigts de titane. Il faut également noter que les plans cristallographiques du TiO₂ n'ont pas toute la même réactivité, exprimée au travers des atomes d'oxygène dans le cas présent. Dans la revue de Diebold [139], ce dernier pointe les marches (anglais : «step edges») comme étant les sites les plus actifs pour les espèces plus faiblement adsorbées (comme le ruthénium métallique). Admettant ceci, des surfaces aux dimensions restreintes présentent une concentration plus faible de ces marches, ce qui limiterait la formation de germes. Des mesures en spectroscopie des photoélectrons de rayons-X réalisées sur différents substrats interdigités de titane ayant subi ou non un nettoyage préalable autre que simplement avec de l'acétone ou de l'isopropanol pourraient permettre d'identifier la nature d'une telle couche passivante.

Néanmoins, des conditions de déposition en VC plus douces jointe à la période préalable en VI conduisent, pour des substrats initialement exempts des plaques discutées au paragraphe précédent, à l'électrodéposition de hRuO₂ de manière spatialement résolue. Sur ces bases, le développement d'un second protocole de déposition davantage performant, spécifiquement adapté aux substrats interdigités de titane s'est poursuivi et fera l'objet de la section suivante.

5.2. Transition vers la voltampérométrie impulsionnelle

Dans les paragraphes qui suivent, les tout premiers essais de ce qui deviendra le protocole de déposition #2 sont présentés et analysés. Ces explications permettront d'établir l'origine du passage de la VC conjuguée à la VI vers la VI seule, en plus d'en démontrer la pertinence. Toute l'idée de mettre à contribution la VI afin de surmonter le défi de déposer de manière spatialement résolue est quelque peu fortuite. Elle prend d'abord sa source de processus de déposition beaucoup plus rapide employés par des collègues du groupe de recherche de l'auteur de cette étude. Ces derniers exploitent avantageusement quatre paramètres centraux, soit le potentiel de deux bornes ainsi que le temps passé à chacune d'elles. Une des bornes est dite « allumée » (anglais : «on»), et est le siège des processus de déposition. À l'inverse, la borne «éteinte» (anglais : «off») est à un potentiel de repos, permettant la régénération des espèces électroactives à la proximité du substrat, dans sa double-couche (fig. 3). Le signal est alterné de manière cyclique entre ces bornes pour des temps fixés au préalable.

Prévenir la déposition de précurseurs entre les doigts en restreignant l'augmentation locale du pH à la proche surface de ceux-ci s'avère être l'objectif à atteindre. Il a déjà été démontré que la valeur de -350 mV pour U_C utilisée pour le protocole de VC n'est pas suffisante pour amorcer la déposition sur les microdispositifs en VI. Sur ce dernier point, abaisser U_C à des valeurs beaucoup plus basses (ex : -1000 mV) permet certes de corriger la problématique d'amorce de la déposition en VC, mais le temps passé dans la zone réactionnelle cathodique est fortement augmenté en éloignant la borne ainsi. Ceci conduit à un recouvrement d'une piètre résolution spatiale, car le pH localement trop augmenté contribue à la coagulation, la précipitation et l'absorption de façon non spécifique de hRuO_2 à la surface des doigts. C'est dans cette optique que l'emploi de la VI seule s'avérait prometteuse dans le cadre de ce projet.

C'est ainsi que le concept de la déposition en VI avec trois valeurs en potentiel (U_A , U_{OFF} et U_C) a été mis à l'essai. En tenant compte de la possibilité de déposer le hRuO_2 en régime anodique et cathodique, la borne «allumée» a été divisée en deux potentiels d'application, soient U_A (fig. 14, couple A_2/C_2) et U_C . La borne «éteinte» (U_{OFF}), a été fixée autour du potentiel où peuvent être régénérés les précurseurs ruthéniques adsorbés à la surface des électrodes (fig. 14, couple A_1/C_1). De même, cette dernière permet une réhomogénéisation du pH avec l'aide de l'agitation du bain, en laissant un temps mort entre l'application des deux impulsions efficaces (U_A et U_C), limitant les risques d'une précipitation entre les doigts des microdispositifs. Ainsi, les

trois zones d'intérêt des voltammogrammes de déposition du protocole #1 sont couvertes par les potentiels d'impulsions choisis, et le temps passé à ceux-ci est substantiellement réduit. En rassemblant toutes ces informations, la façon de faire proposée en VI s'avère être analogue à celle en VC, cette première ne faisant qu'accélérer le processus en «omettant» de balayer les plages de potentiel entre les bornes. Cela dit, il restait à identifier une combinaison de paramètres permettant d'obtenir un interespace propre et une quantité maximale de hRuO_2 . Il est important de souligner qu'il n'existe à ce jour, à la connaissance de l'auteur, aucune publication faisant état de déposition d'oxyde de ruthénium en régime impulsionnel tel que celui décrit dans les paragraphes ci-haut.

5.3. Définition du protocole #2 en voltampérométrie impulsionnelle

L'emphase sera mise dans les prochaines pages sur l'importance du temps réactionnel sur les phénomènes en jeu, de même que sur l'interdépendance des multiples variables de déposition qui l'affectent. Ces deux aspects doivent être pris en compte pour conserver une résolution spatiale suffisante tout en maximisant la CS des microsystemes fabriqués par électrodéposition. C'est dans cette optique que se sont effectuées les expérimentations visant à mieux définir le protocole #2. Dans un premier temps, les différents paramètres expérimentaux seront discutés sous l'angle de leur interdépendance. Dans un deuxième temps, des résultats découlant de la modification de ceux-ci, dont le pH, la température, le recuit, les potentiels des bornes et le temps qui y est passé seront présentés et discutés. Avant de se lancer dans cette analyse, il faut mentionner qu'en regard de toutes les complications survenues avec leur utilisation et de la difficulté à obtenir des résultats reproductibles sur ceux-ci, les substrats avec un interespace de 5 μm ont été délaissés au profit de ceux de 10 μm ou plus pour le reste du projet. En effet, la moindre particule logée sur le SiO_2 dans un interespace de 5 μm est susceptible de devenir un site de nucléation pour les précurseurs ruthéniques, qui finissent par court-circuiter les électrodes des microdispositifs, ou du moins générer des fuites de courant dans la double-couche des électrodes. Entre autres, des conditions de manipulation plus strictes (en salle blanche par exemple) précédant la déposition seraient nécessaires pour éviter de contaminer le substrat.

5.3.1. pH du bain de déposition (pH_{BAIN})

Dans un premiers temps, il a été démontré que le pH joue un rôle crucial au sein des réactions menant à l'électrodéposition (coagulation / précipitation) de l'oxyde de ruthénium.

Dans l'optique de limiter l'augmentation trop importante de celui-ci près des électrodes, un pH de 2,00 pour le bain de déposition a été fixé, entre celui non corrigé et celui corrigé à 2,50 du protocole #1. En abaissant sous 2,00 le pH, les dépôts obtenus sont visuellement très différents de ceux du protocole #1 (tableau 16), soient des couches plus minces, colorées, grisâtre ou brunâtre en fonction de l'épaisseur. Il en va de même lorsque le pH dépasse 2,50; la coagulation dans le bain de particules colloïdales toujours plus grosses a alors lieu, jusqu'à ce que celles-ci ($\text{pH} > 4$) décantent sous l'effet de leurs masses. Toute autre chose étant égale par ailleurs, l'utilisation d'un bain vieilli plus de 15 jours conduit plus aisément à des systèmes court-circuités dû à cette coagulation accrue et facilitée par des précurseurs déjà polymérisés. À l'opposé, sous la barre des 1.50, la déposition par VC est presque nulle, car les équilibres sont déplacés vers les complexes chlorés monomériques ou dimériques. Autour de 2,00, la solution conserve son pH (à ± 0.05 unité près) durant 20 jours, voire davantage. D'ailleurs, un suivi en titrage de la courbe de pH au fur et à mesure de l'ajout de gouttes de KOH 1 M montrerait qu'à l'approche de pH 2,00, un volume toujours plus grand est requis par faire augmenter la lecture. L'hydrolyse des espèces en solution prend place, mais ces dernières ne sont pas suffisamment massives pour précipiter vu les équilibres peu déplacés vers la polymérisation à ce pH, a fortiori dans le bain à une concentration d'environ 1.1×10^{-1} M en chlorures. Dépassé un pH de 2,50 environ, les variations sont plus drastiques à chaque ajout de KOH 1 M, jusqu'à atteindre un pH de 4. À partir de là, l'identification de particules noires en suspension dans le bain est évidente sur des temps de l'ordre de la minute. Une décantation complète survient près d'un pH de 7. Tout comme l'a soulevé Hu [140], il existe une valeur optimale en pH, qui doit être la plus élevée possible tout en conservant un bain stable sur la période de déposition. Règle générale, la polymérisation des précurseurs ruthéniques via leur hydrolyse est souhaitée être à un stade suffisamment avancé pour que puissent être générées par électrodéposition des particules similaires à celles de la figure 23. La substitution des chlorures par des hydroxyles confère à ces dernières une nature très près de celle visée au final pour hRuO_2 et par définition structurellement hydratée. Cependant, les répulsions électrostatiques entre les complexes ruthéniques en solution ne doivent pas devenir trop faibles, de telle sorte que la précipitation ne soit plus contrôlée. Advenant ce dernier cas, des composés enclins à adhérer à bon nombre de surfaces, à commencer par celles possédant des atomes oxygène comme le SiO_2 , sont générés et recouvrent les interespaces des doigts des substrats interdigités. La conservation d'interespaces dépourvus de précurseurs ruthéniques déposés en contrôlant la température et l'agitation fait l'objet des paragraphes qui suivent.

5.3.2. Température (T_{BAIN}) et agitation du bain de déposition

Dans un premier temps, la température est un paramètre important qui traduit la probabilité des précurseurs à traverser les barrières d'activation et réagir à l'interface avec le substrat, car c'est l'énergie cinétique supplémentaire des molécules qui leur permet de vaincre la répulsion mutuelle de leur double-couche. Ainsi, c'est toujours dans l'optique d'abaisser le taux de déposition de hRuO_2 que la T_{BAIN} a été abaissée à 15 °C. De plus, tel que décrit dans le paragraphe qui suit pour l'agitation, cette température plus basse limite l'adhérence indésirable de précurseurs ruthéniques sur le SiO_2 des interespaces. Dans un deuxième temps, l'introduction de l'agitation au protocole de déposition #2 s'est faite, à l'instar des autres modifications aux conditions expérimentales, afin de favoriser un interespace dépourvu de composés électriquement conducteurs. Il a été observé, après s'être aussi butté à la problématique de la résolution spatiale, que le fait d'agiter de façon soutenue sans générer de vortex, bien qu'altérant la forme des voltammogrammes de déposition, limitait la croissance indésirable de hRuO_2 sur le SiO_2 entre les doigts. Tout comme la T_{BAIN} , son agitation lors de la déposition augmente l'énergie cinétique des précurseurs, ce qui facilite leur coagulation. D'ailleurs, ce fait est traité par Skoog [141] dans son ouvrage bien connu de chimie analytique. Initialement, l'agitation n'a pas été intégrée au protocole #1 par souci de commodité; ce choix s'est avéré juste par la suite uniquement. Comme la résolution spatiale n'est pas un souci sur les lamelles, un apport important de réactifs est le but visé. Néanmoins, les précurseurs faiblement physisorbés en surface peuvent se désorber avant de réagir avec le matériau actif déjà déposé et s'y fixer. Ceci se confirme empiriquement par une diminution du pic C_1 (fig. 14-a, non illustré) et par le bruitage du signal sur l'ensemble du voltammogramme. L'agitation ne favorise pas systématiquement la C_5 pour un même nombre de cycles, mais peut par contre conduire à des dépôts mieux ordonnés et dont la couche active est moins sujette aux pertes de matière en caractérisation. Ces phénomènes sont totalement différents en régime d'agitation soutenue (> 600 RPM, avec vortex) qu'en agitant plus lentement (à 300 RPM par exemple). En fait, il est possible de complètement empêcher la déposition en agitation très fortement, une observation cohérente avec les processus de déposition par électrocoagulation décrits au cours de cet ouvrage. La même explication peut être avancée pour l'obtention d'un interespace plus «propre» sous agitation. Finalement, en plus des raisons déjà avancées, l'agitation a été réintroduite dans le protocole #2 dans le but de favoriser le retour au pH du bain (2,00) à la surface du substrat lors de l'application de U_{OFF} , de même que pour assurer l'homogénéité de ses propriétés sur toute la durée des dépositions en VI, bien que les temps nécessaires pour celles-ci soient inférieurs à une heure. Finalement, dans la littérature, l'agitation

du bain de déposition est malheureusement une variable très peu abordée. Un petit nombre d'auteurs seulement fournissent une vitesse d'agitation lorsque son emploi est mentionné. Poursuivant dans la même veine, les effets du nombre de séquences d'impulsions seront traités dans les prochains paragraphes.

5.3.3. Nombre de séquences de déposition

Avant de poursuivre, il est opportun de faire état des premiers résultats concluants obtenus par VI. Les conditions expérimentales employées sont basées sur celles ayant donné les meilleurs résultats en VC au niveau de la résolution spatiale (tableau 16) ainsi que sur l'analyse proposée dans les paragraphes qui précèdent. Davantage de détails concernant la réflexion soutenant le choix des paramètres électrochimiques seront donnés à la section suivante. Le signal appliqué résulte d'un croisement entre les paramètres de VI utilisée pour amorcer la déposition (temps d'impulsion de 5 ms) et ceux pour la conduire par VC (bornes cathodique et anodique et couple A_1/C_1). Les temps des impulsions (t_A , t_C et t_{OFF}) ont été choisis de sorte que le temps total à l'intérieur d'une séquence soit de 1 seconde ($t_A + t_C + t_{OFF} = 1$ s), et que les temps écoulés aux potentiels effectifs U_A et U_C soient équivalents. Les conditions du recuit ont également été modifiées, à savoir que le temps et la température ont été diminués de moitié. Les justifications seront données plus loin sur ce point.

La figure 34 montre le comportement de la C_S en fonction du nombre de séquences d'impulsions. Une hausse à peu près linéaire est observée lorsque le nombre de séquences d'impulsions passe de 0 à 2500, après quoi elle stagne jusqu'à 5000 séquences. Cette figure comprend également les microscopies optiques de quatre des dépôts ayant servi à tracer la courbe. Tous ont des R_I supérieures à 4 $M\Omega$. Après 1000 et 2000 séquences (clichés 1 et 2), un aspect similaire est obtenu pour l'un et l'autre des deux dépôts. Leur résolution spatiale est suffisante et leur coloration tire sur le gris/brun. Toutefois, le matériau déposé est non uniforme. À 3000 séquences (cliché 3), plusieurs zones avec des pertes d'adhérence apparaissent. La coloration du dépôt tire alors davantage sur le brun clair. À 5000 séquences (cliché 4), le brun laisse place majoritairement au gris, et des zones importantes sont mises à nues. À l'instar de la figure 22, l'adhérence entre le substrat et le $hRuO_2$ atteint une limite à partir de laquelle les tensions mécaniques dans ce dernier deviennent trop fortes par rapport son adhérence. Deux aspects doivent maintenant être étudiés pour comprendre davantage les résultats obtenus : l'influence des caractéristiques du signal des impulsions d'une part, et celle du recuit de l'autre.

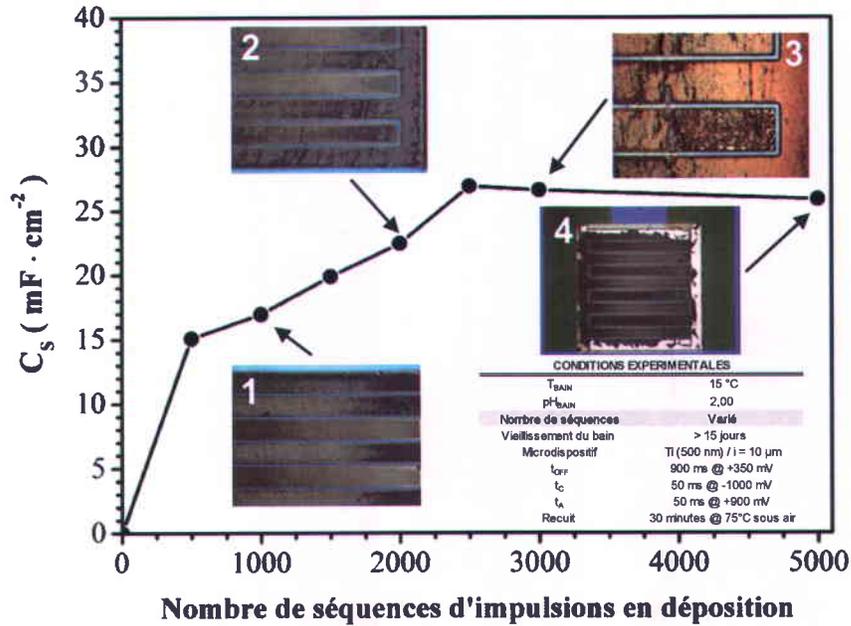


Figure 34: Capacités spécifiques (mesurées @ $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ à 25°C) pour des dépôts de 500 à 5000 séquences d'impulsions dans les conditions indiquées ($i = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $l = 1000 \text{ }\mu\text{m}$, $w = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $N = 10$). Aussi sur la figure : microscopies optiques ($G = 62,5 \text{ X}$, clichés 1 & 2 et $G = 250 \text{ X}$, cliché 3) de ces mêmes dépôts (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

5.3.4. Temps de résidence (t_A , t_C et t_{OFF}) aux potentiels choisis lors des séquences impulsions

Pour la section qui suit, seuls des substrats interdigités de titane (500 nm) avec un interespace de $100 \text{ }\mu\text{m}$ ont été employés. Premièrement, le temps passé au potentiel effectif anodique (t_A) et cathodique (t_C) a été varié autour de la valeur initiale de 50 ms. La série d'échantillons obtenus n'a pas été recuite en vue des caractérisations ultérieures. La figure 35 rapporte la C_S obtenue en procédant ainsi pour des temps de 5, 25, 50, 100, 250 et 500 ms, et ce après 1500 séquences d'impulsions (basé sur les résultats de la figure 34). La caractérisation a été effectuée en configuration trois électrodes, car la matière active croît à plusieurs endroits au-dessus des interespaces jusqu'à ce qu'elle fasse le pont et court-circuite les deux électrodes du microdispositif (clichés 1 et 2). L'interespace de $100 \text{ }\mu\text{m}$ y est également visiblement réduit. Jusqu'à 250 ms, la croissance de la C_S est linéaire, atteignant plus de $150 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. Après, celle-ci chute à une valeur d'environ $125 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 500 ms. Pour un temps égal ou supérieur à 150 ms et lorsque suffisamment de cycles sont réalisés, les dépôts obtenus sont d'un noir profond, sans brillance ni coloration.

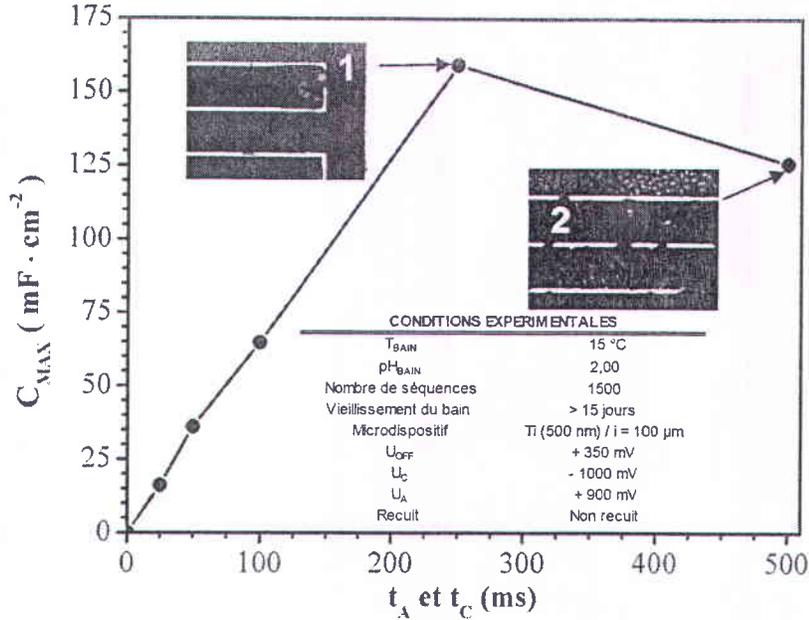


Figure 35: Capacité spécifique (mesurée à trois électrodes à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5M à 25°C) en fonction de la durée des impulsions anodique et cathodique pour des dépôts de 1500 séquences (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

Lors de la caractérisation en VC des échantillons ayant servi à élaborer la figure 35, il a été constaté sur les voltammogrammes que le fait de ne pas les recuire conduit à une détérioration graduelle de la capacité du dépôt à chacun des cycles. Cette chute est de l'ordre de quelques dixièmes de pourcent jusqu'à plus de 1 % de la C_S initiale à chaque cycle, et varie proportionnellement avec la v_B . Néanmoins, il est important de souligner que les C_S mesurées figurent parmi les plus importantes obtenues sur des microdispositifs interdigités dans le cadre de ce projet.

Pour t_{OFF} , la valeur de 900 ms est demeurée inchangée. Il apparaît clairement que pour un même nombre de séquences d'impulsions et ce jusqu'à la limite d'adhérence et de résolution spatiale, le fait d'allonger t_A et t_C (de 25 à 500 ms) conduit à une augmentation proportionnelle de la C_S (fig. 35). Cependant, il semble que ceci ne soit pas simplement attribuable à une augmentation de la masse déposée, mais aussi à d'autres changements au sein du matériau actif. L'apparence des dépôts en fonction de t_A et t_C le confirme (fig. 34 & 35). Pour des temps de 25, 50 et 100 ms, les dépôts montrent, dépendamment du nombre de séquences d'impulsions, des colorations bleues, rosées, violettes, dorées, brunes et éventuellement grisâtres. Ces colorations sont optiques, et proviennent de l'interférence d'ondes constructives générées par les interactions

entre la lumière et les particules de hRuO_2^{14} lorsque les dimensions (épaisseurs et tailles) correspondent aux longueurs d'onde du visible. Les dépôts avec des temps de 250 et 500 ms ont plutôt un aspect similaire à celui observé pour le protocole #1, soit une surface rugueuse, d'un noir profond, caractérisée par un assemblage d'une multitude de particules relativement sphériques, une morphologie souhaitable. Malgré ceci et les C_s élevées rapportées pour les premiers essais à 250 et 500 ms, des problèmes de délamination de matière ont rendu impossible la caractérisation à deux électrodes, des plaques de hRuO_2 se logeant à cheval à plusieurs endroits entre les doigts. De surcroît, lorsque t_A et t_C ont été portés à 500 ms, de la matière a été observée entre les doigts (fig. 35, cliché 2). Il est également possible que des changements de morphologies, de taille des particules et d'hydratation de la structure de la couche active soient engendrés par la modification du temps des impulsions. Par exemple, il est convenu dans la littérature pour des techniques de déposition et des conditions similaires que des temps plus courts favorisent la germination, alors que des temps plus longs bénéficient à la croissance sur des germes déjà existants [142]. En regard de la réversibilité enviable montrée plus loin et obtenue dans les conditions ciblées pour des t_A et t_C de 25, 50 et 100 ms (fig. 37), et en considérant que les valeurs de 250 et 500 ms étaient trop longues, un temps intermédiaire, soit 150 ms, a été retenu pour t_A et t_C .

En somme, les conditions expérimentales du bain de déposition permettent jusqu'ici d'obtenir une bonne résolution spatiale sur les substrats interdigités ($i = 100 \mu\text{m}$). Les observations faites sur la figure 35 portent d'une part à vouloir graduellement réduire le nombre de séquences d'impulsion jusqu'à limiter suffisamment les débordements de matière dans l'espace entre les doigts. Conjointement, le temps passé aux bornes anodique et cathodique sera fixé à 150 ms, soit à l'intérieur de la zone de croissance linéaire de la courbe de la figure 35. Les dépôts ainsi obtenus sont d'aspects très similaires à ceux du protocole #1. D'autre part, les pertes de capacité lors de la caractérisation laissent à penser que le matériau actif non recuit n'est pas assez oxydé et stable, ce qui pourrait expliquer sa redissolution lors des cycles de charges et de décharges. C'est pour cette raison que les traitements post déposition font l'objet des lignes qui suivent.

¹⁴ Avec le protocole #2, une déposition entre 200 et 250 séquences d'impulsions sur un substrat de titane de 500 nm résulte en un dépôt d'une coloration bleutée et uniforme.

5.3.5. Traitements post-déposition

Toujours dans le but d'améliorer les dépôts obtenus en termes de leur C_S tout en conservant une résolution spatiale suffisante, une série d'expériences a été menée pour étudier les impacts des traitements des microdispositifs une fois sortis du bain. Ces échantillons de 600 séquences d'impulsions ont été recuits sous air, à 75 °C et à la pression atmosphérique pour des durées différentes (incluant un échantillon témoin non recuit), et leur C_{MAX} calculées en configuration 3 électrodes par SIÉ. La relation entre ces deux variables est illustrée à la figure 36. Une perte capacitive de plus de 80% par rapport à un dépôt non recuit survient pour un échantillon recuit durant 45 minutes. Néanmoins, une trentaine de minutes de recuit sont nécessaires afin d'obtenir des dépôts stables lors de la caractérisation électrochimique, voir moins dans certains cas. Une fois recuits, la rétention de la capacité spécifique dépasse presque toujours 90 % après 20 000 cycles de caractérisation.

Si les conditions de recuit du protocole #1 ont été modifiées, c'est que son recuit (150 °C, 1 heure sous air) sur les dépôts du protocole #2 conduit certes à la stabilité électrochimique sous cyclage répété, mais à une perte très importante de la C_S (plus de 90 %). Immédiatement, la quantité d'eau structurale possiblement plus faible dans le hRuO₂ déposé en VI que dans celui réalisé par VC a été pointée du doigt comme responsable du problème. Il est fort probable qu'une analyse thermogravimétrique permettrait de constater, à cause de l'épaisseur du film et de la configuration du substrat, que ce traitement provoque une déshydratation excessive du matériau énergétique (optimum autour de ½ molécule d'eau par molécule de RuO₂), ce qui expliquerait cette perte capacitive. La forme des voltammogrammes de caractérisation, plus ou moins réversibles et résistifs à v_B élevées, confirme cette hypothèse. Le recuit à 75 °C pour 30 minutes assure une bonne stabilité, mais réduit trop la C_S , alors que sans traitement préalable à sa caractérisation, le matériau se dégrade rapidement.

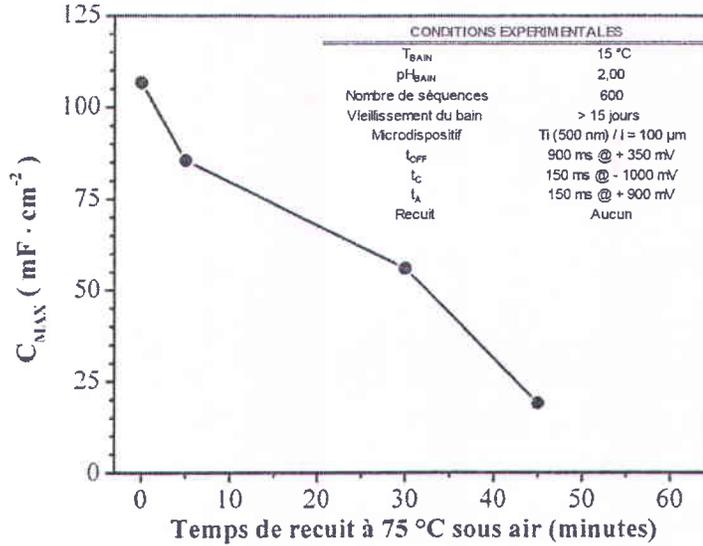


Figure 36: Capacité maximale calculée en SIÉ (configuration 3 électrodes dans H_2SO_4 0,5M à 25°C) pour des dépôts de 600 séquences d'impulsions en fonction du temps du recuit sous air à 75°C (les conditions de déposition sont indiquées dans l'encadré).

Mills & Worsley [143] ont corrélé le taux d'hydratation du hRuO_2 à sa résistance à la corrosion par une espèce oxydante en milieu acide, dans ce cas des bromates dans l'acide sulfurique le transformant en RuO_4 . Une hydratation plus faible de la couche externe des particules de hRuO_2 a été rapportée comme limitante pour les processus oxydatifs des valences supérieures à VI, qui peuvent ultimement conduire à une redissolution en solution. Néanmoins, ces états de valences élevées ne sont atteints que lors de l'application d'une différence de potentiel dépassant 1000 mV sur le matériau actif.

Il faut également souligner que le temps «de repos» à l'air libre laissé aux dépôts après leur sortie du bain de déposition et une fois rincés (plus de 12 heures minimum) semble favoriser une plus grande stabilité. Ceci est encore plus vrai lorsque l'atmosphère du vial contenant le dépôt est substituée par de l'oxygène pur. Dans d'autres circonstances [144], la conservation des dépôts dans des environnements dépourvus d'oxygène est suspectée d'avoir entraîné des problèmes de stabilité au cyclage. Il est logique de croire qu'une oxydation sèche des sites ruthéniques de surface, créant des vacances pour d'éventuels atomes d'oxygène supplémentaires, est favorablement réalisée avant la caractérisation en solution aqueuse. De plus, tout le volet de la contamination du matériau actif par le chlore et de ses effets indésirables sur la C_S et la stabilité du matériau pourrait également être greffé à cette discussion. Il est clair que davantage

d'expérimentations doivent être conduites pour éclaircir ce volet du protocole #2, à savoir les causes expliquant cette perte graduelle de la C_S matériau en le caractérisant s'il n'est pas «recuit».

On peut tirer comme conclusion que des particules de hRuO_2 recouverte d'une couche de surface bien oxydée et moins hydratée recouvrant elle-même un cœur comportant la bonne quantité d'eau structurée seraient l'idéal. Parallèlement, c'est de manière fortuite qu'a été découvert le passage à la chambre à ultravide pour palier aux problèmes de stabilité du matériau non recuit, suite à des mesures en spectroscopie des photoélectrons de rayons-X et à des caractérisations électrochimiques subséquentes. La lamelle sur laquelle trois des échantillons de la figure 37 ont été électrodéposés (25, 50 et 100 ms) a été caractérisée suite à un passage d'environ huit heures dans la chambre à grand vide ($< 10^{-8}$ Torr) de l'appareil. Les voltammogrammes acquis en configuration deux électrodes à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une plage de 900 mV sont regroupés à la figure 37. La forme quasi rectangulaire des voltammogrammes obtenus s'approche grandement celle attendue pour un comportement purement capacitif. Également, en première approximation, les ratios des densités de courant moyennes suivent ceux des t_A et t_C (environ 1 :0,5 :0.25).

L'hypothèse retenue actuellement pour expliquer que le passage de huit heures ou plus dans la chambre de l'appareil soit bénéfique pour la stabilité des dépôts pointe vers la limitation de réactions de redissolution oxydatives des complexes de ruthénium en condition acide. Comme le démontre Mills & Worlsey [145], lors du recuit à basse température (50 et 70 °C pour une heure sous air) de leurs particules (sphériques dans leur modèle) de hRuO_2 , le taux d'hydratation de leur coquille (anglais : «shell») diminue et la rend plus inerte, privée de l'eau de structure impliquée dans les hydrolyses. Toutefois, le cœur (*bulk*) de ces particules, lui, demeure beaucoup plus hydraté. L'hypothèse est donc que des effets similaires à ceux de ces recuits à basse température se soient déroulés dans la chambre à ultravide, bien que les particules de la présente étude soient 50 fois plus petites environ que celles des auteurs. Indépendamment de l'explication, le fait de laisser les dépôts dans une chambre à très grand vide une fois ceux-ci abondamment rincés à l'eau leur permet de conserver une stabilité soutenue au cyclage dans H_2SO_4 0,5 M et des propriétés fort intéressantes, et ce sans jamais avoir été chauffée. La C_S en fonction de la v_B pour ces mêmes dépôts présentée à la figure 38 le confirme.

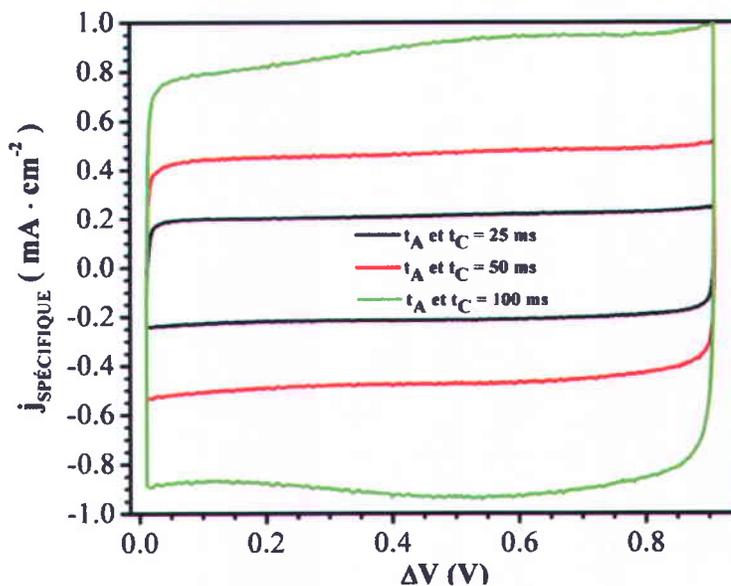


Figure 37: Voltammogrammes (en configuration 2 électrodes @ $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5M à 25°C) de trois échantillons ayant passé 8 heures sous un vide de 10^{-8} Torr et dont les temps des bornes anodiques et cathodiques ont été variés (autre le temps passé aux bornes, les conditions de dépôt sont les mêmes que celles de la figure 38).

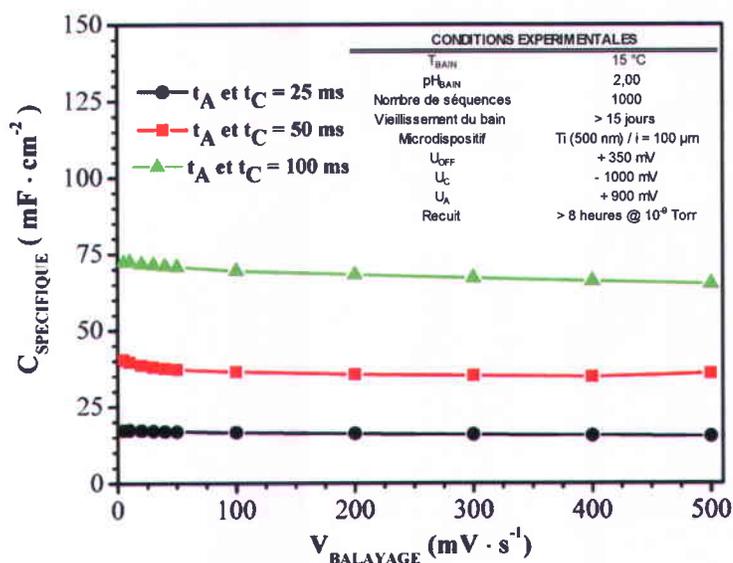


Figure 38: Capacités spécifiques calculées en fonction de la vitesse de balayage (en configuration 2 dans H_2SO_4 0,5M à 25°C) pour les trois échantillons de la figure 37 (les conditions de dépôt sont indiquées dans l'encadré).

Pour chacun d'eux, près de 90 % de la C_{MAX} est maintenue à $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ par rapport à celle mesurée à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, des résultats qui surpassent les attentes. De surcroît, ces dépôts très stables maintiennent plus de 90 % de leur C_s après 10^5 cycles de caractérisation à $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans un

même ordre d'idées et pour clore l'impact des caractéristiques des impulsions, les valeurs des potentiels effectifs sont traitées ci-après.

5.3.6. Potentiels des impulsions effectives cathodiques et anodiques (U_A et U_C)

Poursuivant la définition du protocole #2 qui se précise de plus en plus, les conclusions tirées des figures 35 (t_A et t_C fixés à 150 ms) et 36 (recuit substitué par un passage sous un vide de 10^{-8} Torr pour huit heures ou plus) ont été utilisées pour parfaire l'analyse des impacts du signal appliqué par le potentiostat. Des dépôts de 600 séquences ont été menés en variant pour chacun les potentiels effectifs anodique (U_A , figure 39) et cathodique (U_C , figure 40). D'abord, quatre valeurs anodiques ont été étudiées : +600, +900, +1000 et +1200 mV. La C_{MAX} évaluée par SIÉ est portée en graphique en fonction de celles-ci. Un maximum est atteint lorsque U_A est de +1000 mV, à un peu plus de $80 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. À +800 comme à +1200 mV, la capacité maximale est environ 30 % plus faible que cette valeur.

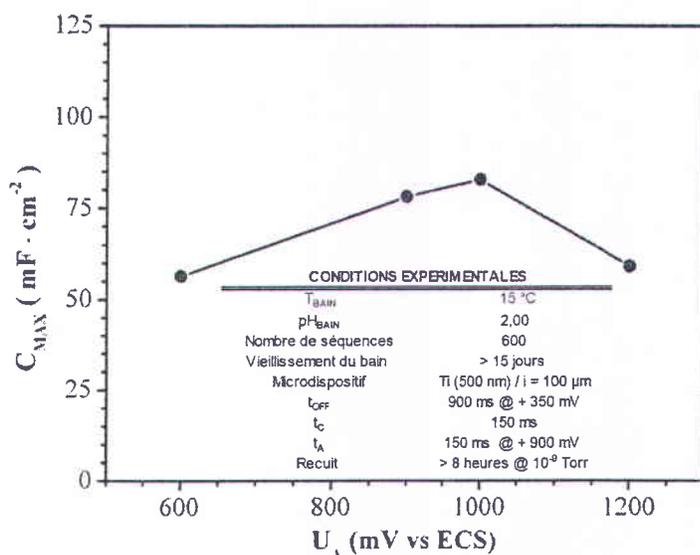


Figure 39: Capacités maximales calculées (en configuration 2 dans H_2SO_4 0,5M à 25°C) en fonction du potentiel de la borne anodique (les conditions de dépôt sont indiquées dans l'encadré).

Le même exercice a été répété avec six valeurs cathodiques: -500, -600, -800, -900 et -1000 et -1200 mV. La C_{MAX} évaluée selon la même technique atteint un maximum lorsque U_C est situé entre -900 et -1000 mV. Elle chute brusquement lorsque sa valeur est moins négative, pour devenir presque nulle à -500 mV. À l'instar du U_A , la repousser au-delà de son maximum abaisse la capacité d'environ 30 %.

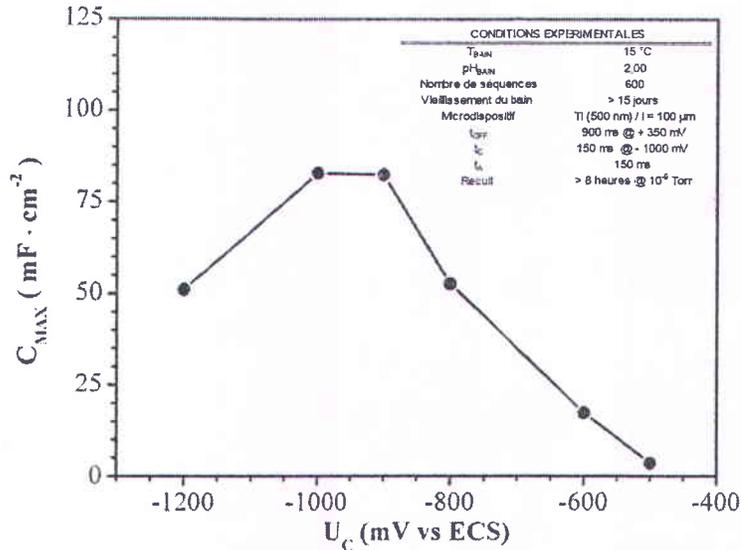


Figure 40: Capacités maximales calculées (en configuration 2 dans H_2SO_4 0,5M à 25°C) en fonction du potentiel de la borne cathodique (les conditions de dépôt sont indiquées dans l'encadré).

Afin de valider ces résultats, le voltammogramme (à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) d'un dépôt non recuit acquis dans l'électrolyte support du bain de dépôt sans espèces ruthéniques (10^{-1} M KCl et 10^{-2} HCl) et sous les mêmes conditions est tracé à la figure 41. La densité de courant enregistrée est négligeable par rapport à l'ensemble, et ce d'environ -500 à $+1000 \text{ mV}$. Du côté anodique, l'apparition d'un pic à $+1100 \text{ mV}$ multiplie rapidement le courant par plus de 20 fois jusqu'à $+1200 \text{ mV}$, pour ensuite chuter à nouveau. Du côté cathodique, le courant augmente légèrement à partir de -200 mV , et un pic faible apparaît à -300 mV . Rapidement toutefois, ce dernier fait place à une augmentation de plusieurs ordres du courant. Au balayage retour, un pic d'oxydation est aussi visible autour de -300 mV . De façon très claire, ces trois figures pointent les mécanismes en jeu qui conduisent à plus ou moins de matière active déposée en fonction des limites de stabilité de l'électrolyte support du bain. Ces résultats sont en tous points cohérents avec les explications mécanistiques avancées plus tôt. D'abord, la dépôt est en contrôle cathodique, à tel point qu'il est possible de l'empêcher complètement en poussant U_C à des valeurs plus positives que -500 mV . Cette valeur correspond exactement avec le début de l'évolution d'hydrogène sur la figure 41, confirmant que la dépôt cathodique est bel et bien indissociable du dégagement d'hydrogène. Les différences dans la C_S obtenue en faisant varier U_A autour de 900 mV sont quant à elles marginales à comparer de celles en variant U_C . Côté anodique, les mécanismes sont favorisés d'autant que le potentiel est élevé et tend vers $+1100 \text{ mV}$ (le sommet de la courbe de la figure 39 serait donc théoriquement aux alentours de $+1100 \text{ mV}$). Par contre, si celui-ci est trop élevé et dépasse $+1100 \text{ mV}$, le dégagement d'oxygène à la

surface des électrodes compromet la déposition anodique, résultant en un dépôt moins capacitif. Face à ces données concluantes et par souci de correspondance avec les données déjà recueillies, bien qu'il y ait encore place à l'optimisation, il a été décidé de conserver U_A et U_C à leur valeur respective de +900 mV et de -1000 mV pour le protocole #2.

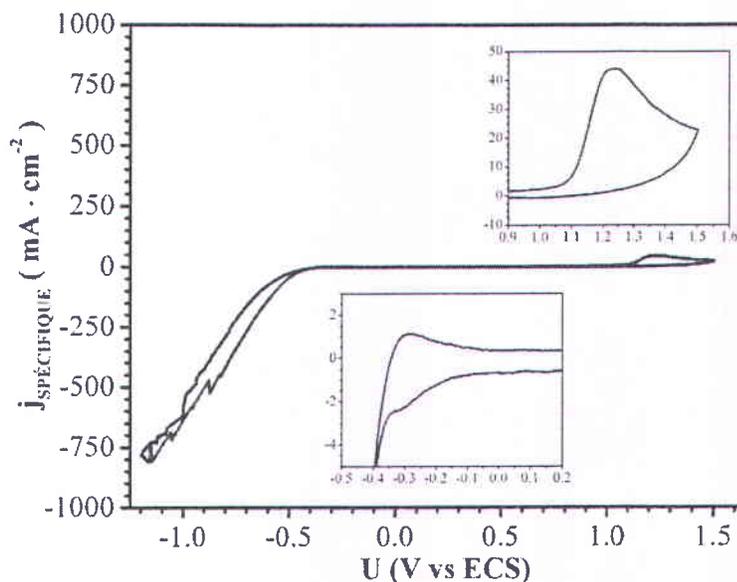


Figure 41: Voltammogramme de caractérisation (en configuration deux électrodes @ $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5M à 25°C) d'un dépôt non recuit dans une solution de 10^{-1}M KCl et de 10^{-2}M HCl (électrolyte support) à 22°C .

Maintenant que toutes les variables de déposition du protocole #2 sont définies et avant de caractériser plus en détail les dépôts obtenus en appliquant celui-ci, il ne reste qu'à analyser la réponse en courant obtenue lors des dépositions.

5.3.7. Courants enregistrés lors des séquences d'impulsions et dynamique de déposition en régime impulsif

Pour clore l'analyse des variables de déposition du protocole #2, la partie supérieure de la figure 42 illustre la densité de courant enregistrée en fonction du potentiel appliqué, et ce pour les 167^e et 168^e séquences de déposition. Durant les moments à U_{OFF} précédant l'application de U_A pour 150 ms, la densité tend à devenir nulle. À l'instant où U_A est appliqué, elle bondit aux alentours de $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour exponentiellement décroître au sixième de cette valeur après 150 ms. Puis, l'application de U_C provoque un phénomène analogue, mais générant cette fois un pic de courant cathodique atteignant environ $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, suivi d'une décroissance exponentielle laissant 10 fois moins de courant après le même temps. Le retour à partir de ce potentiel vers

U_{OFF} s'accompagne également d'un saut de courant, dont le pic s'approche des $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$. La partie inférieure de cette même figure montre l'enveloppe laissée par les maxima anodiques et cathodiques de courant en fonction du temps pour l'ensemble du dépôt de 500 séquences d'impulsions. La différence entre les 75 premières secondes et la suite de la déposition est notable. Dans la première partie, tout le «contour anodique» augmente pour ensuite redescendre et atteindre un minimum, alors que le «contour cathodique» du courant lui ne fait que décroître. Dans la seconde partie de la déposition, après 75 secondes environ, le contour anodique remonte progressivement, pour atteindre à nouveau un maximum et s'en éloigner doucement. Le contour cathodique poursuit sa descente jusqu'à la fin de la déposition. Ces tendances sont vraies sauf sur une courte zone située à 90 secondes environ. Fait à souligner, deux autres contours sont également visibles à l'intérieur des premiers, dus aux courants à U_{OFF} et à ceux à la fin de l'application de U_C .

Les densités de courant enregistrées sont en parfait accord avec les phénomènes expliqués. Premièrement, la déposition s'amorce graduellement alors que la première couche de matière déposée commence à recouvrir l'électrode. Il est possible d'envisager, à voir les pics anodiques plus importants que ceux cathodiques dans les 30 premières secondes, que se forme durant cette période une couche de TiO_2 à la surface du substrat. Une fois cette couche formée, elle promeut l'adhérence des premières espèces ruthéniques; la densité de courant cathodique maximale augmente à ce moment plus rapidement. Celle-ci finira par augmenter moins rapidement mais de manière constante, tout comme la densité maximale observée lors de l'application de U_A . Ceci est indicatif de la croissance constante du matériau pseudocapacitif à la surface du substrat sur la période de déposition. De plus, les densités de courant plus faibles générées en régime anodique par rapport au régime cathodique se distinguent bien, tel qu'attendu.

Dans un autre ordre d'idée, un des aspects à souligner du protocole de déposition #2 en VI est que la dynamique de synthèse du dépôt semble corrélée en partie à la géométrie du substrat, probablement au travers de la distribution à sa surface des densités de courant. Contrairement aux lamelles de 1 cm^2 précédemment employées, les microdispositifs possèdent une multitude de rebords et de dénivelés, créant une réactivité davantage distribuée. Des résultats intéressants ont été obtenus à ce sujet lorsque le protocole #2 a été testé sur une lamelle de titane de 1 cm^2 . Après plusieurs centaines de séquences d'impulsions, de la matière est visible en

périphérie des arretes mais pas immédiatement à côté de celles-ci (un phénomène aussi observé sur les substrats interdigités et surnommé effet de bords).

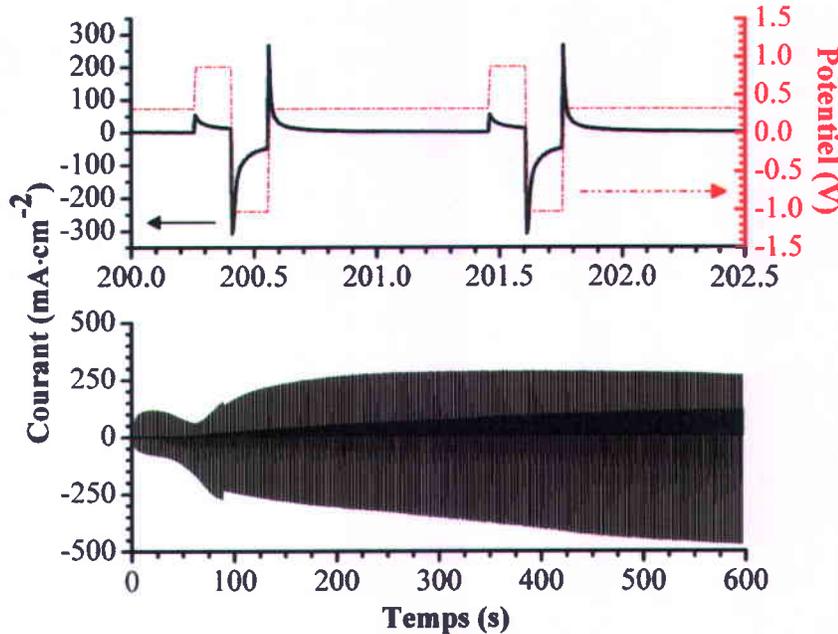


Figure 42: Partie supérieure :Densité de courant mesurée lors d'une déposition selon le protocole #2 en fonction du potentiel appliqué pour les 167^e et 168^e séquences d'impulsions sur un microdispositif de titane avec $i = 10 \mu\text{m}$. Partie inférieure : Densité de courant mesurée sur toute la durée de cette déposition (500 séquences).

Toutefois, sur les lamelles de 1 cm^2 , la quantité de matière déposée diminue ensuite radicalement en s'éloignant des rebords vers leur centre, ne serait-ce que de quelques millimètres. Le milieu de la lamelle de 1 cm^2 est presque dépourvu de tout dépôt, hormis quelques îlots de croissance dispersés. Les «bords», ces zones à proximité d'une arête, semble donc privilégiés pour la déposition avec le protocole #2 en VI. Il sera montré à la prochaine section que l'impact de la géométrie se fait aussi sentir entre les substrats avec un interespace de $10 \mu\text{m}$ et ceux avec un de $100 \mu\text{m}$. En effet, la C_s est plus élevée sur ces derniers pour le même protocole de déposition que sur ceux avec un interespace de $10 \mu\text{m}$.

Pour terminer, des différences de C_s non négligeables entre les deux électrodes d'un microdispositifs ont été observées, changeant l'allure du voltammogramme de caractérisation qui perd de ça symétrie. Il apparaît plus simple d'obtenir des dépôts homogènes sur des substrats dont l'interespace est de $100 \mu\text{m}$ versus ceux de $10 \mu\text{m}$. Il en va de même si ceux-ci sont déposés sur une seule électrode d'un substrat à la fois. Sans entrer dans les détails et ce malgré les améliorations apportées à la méthodologie expérimentale, la rigueur est de mise pour reproduire fidèlement les résultats d'un dépôt à l'autre. Les substrats utilisés ne sont pas identiques pour

chaque lot (disques de 10 lamelles chacun), compte tenu du procédé de fabrication complexe. Le système électrochimique en jeu est de surcroît très sensible; pour le prouver, il est possible de détecter sur le PCO, avant la déposition, les pas des personnes passant à proximité du montage dans le laboratoire. De manière à toujours produire des dépôts reproductibles, le montage expérimental doit demeurer rigoureusement identique, surtout en ce qui a trait à la disposition des deux électrodes immergées (lamelle comptant 3 microdispositifs et contre-électrode) et du capillaire de Luggins dans le bain de déposition (électrode de référence). Le protocole #2 doit être appliqué à la lettre. Les substrats choisis doivent être exempts de la couche indésirable et insoluble durant le nettoyage fait avant la déposition dont il a été question plus tôt dans ce chapitre. C'est en suivant ces lignes directrices que le protocole #2 a été officiellement appliqué aux substrats interdigités de titane de 500 nm d'épaisseur, avec des interespaces de 10 et de 100 μm . La caractérisation physico-chimique conduite sur quelques-uns des échantillons obtenus est traitée dans la section qui suit.

5.4. Caractérisations physico-chimiques des dépôts du protocole #2

En récapitulatif, toutes les expérimentations, observations et résultats présentés jusqu'ici ont mené à l'élaboration du protocole de déposition #2. En suivant ce dernier, des couches de hRuO_2 relativement capacitives et spatialement résolues peuvent être déposées avec succès sur des microdispositifs de titane possédant un interespace de 10 et de 100 μm ($N = 10$, $w = 100 \mu\text{m}$, $L = 1000 \mu\text{m}$).

PARAMÈTRES	VALEURS
U_A	+ 900 mV
U_C	- 1000 mV
U_{off}	+ 350 mV
Nombre de séquences d'impulsions	500 à 700
t_A	150 ms
t_C	150 ms
t_{OFF}	900 ms
pH_{BAIN}	2,00
Électrolyte support	10^{-1} M KCl, 10^{-2} M HCl
$[\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	5 mM
T_B	15 °C
t_B	> 15 jours
Agitation du bain	~ 300 RPM
Recuit du microdispositif	25 °C / 10^{-9} Torr / > 8 heures

Tableau 17: Paramètres expérimentaux optimisés du protocole de déposition #2.

À ce stade, il est temps de vérifier les hypothèses initiales et les performances obtenues avec les microdispositifs interdigités. D'abord, quelques microscopies électroniques et optiques de ces derniers seront exposées, suivies des caractérisations électrochimiques pertinentes. Ensuite, les performances des systèmes finaux du projet sur les substrats multicouche seront présentées. Enfin, les limites du protocole #2 et les expérimentations qui pourraient être conduites pour tenter de les repousser seront discutées.

5.4.1. Microscopies électroniques et optiques

Le tableau 18 propose une évolution visuelle de la croissance d'un dépôt sur un système interdigité de titane (500 nm) avec un interespace de 100 μm . Les clichés s'étendent du titane nu (sans dépôt) jusqu'à 700 séquences d'impulsions. Le grossissement est de 10 000 ou de 25 000 X, selon le cas. Avant la déposition, la surface du titane est lisse et comporte très peu de défauts, tel que déjà avancé. Après 40 séquences d'impulsions, une première couche apparaît sur le substrat. Dès 80 séquences, des agrégats de plus de 100 nm forment une surface rugueuse et granulaire, mais non uniforme. L'aspect à 125 séquences est similaire à celui après 80 séquences, bien que la structure ait visiblement pris du volume. Après 500 séquences, une seconde couche peut être distinguée par-dessus la première. La matière de cette première couche est plus agglomérée, alors que les grains de la seconde sont bien distancés les uns des autres, à l'instar de ceux du cliché après 80 séquences. Finalement, après 700 séquences, les grains de la seconde couche ont coalescé à la surface pour former une couche plus dense, à la manière de la couche basale sur le cliché de 500 séquences. Celle-ci semble ne pas adhérer totalement à sa couche d'accroche et tend à se replier sur elle-même. Au-dessous de cette «pelure» soulevée, des particules granulaires similaires à celles observées sur les clichés de 125 et 500 séquences sont observées. On peut à partir des clichés que regroupe le tableau 18 s'imaginer les précurseurs polymériques en solution s'adsorber à la surface du titane d'abord, et ensuite sur le hRuO_2 déjà déposé.

D'ailleurs, tout comme pour le protocole #1, une déviation de la croissance linéaire de la densité de courant de déposition en fonction du temps écoulé est distinguée (fig. 42). Une phase d'amorce, associée précédemment à la nucléation, concorde avec ces changements survenant un peu après le début de la déposition sur la surface de titane.

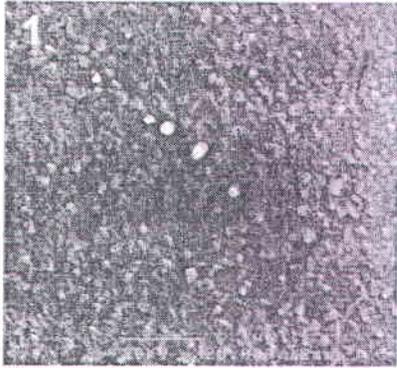
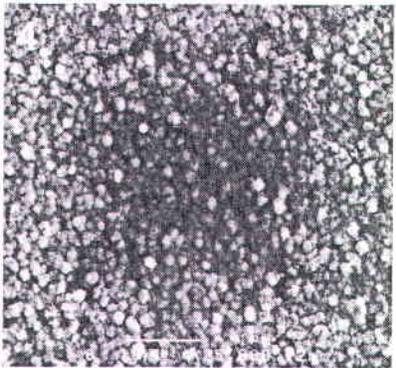
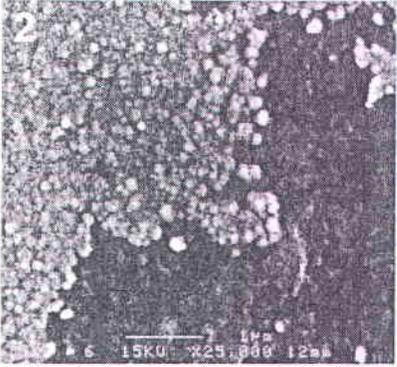
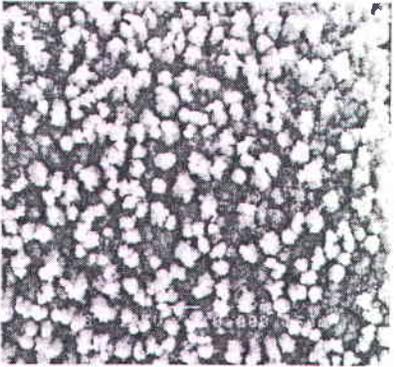
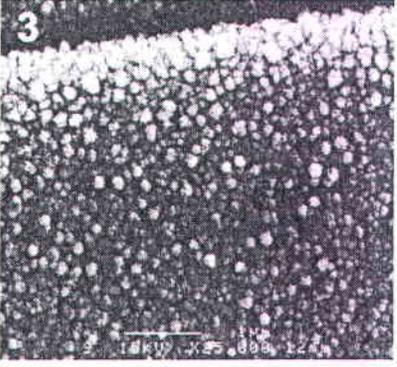
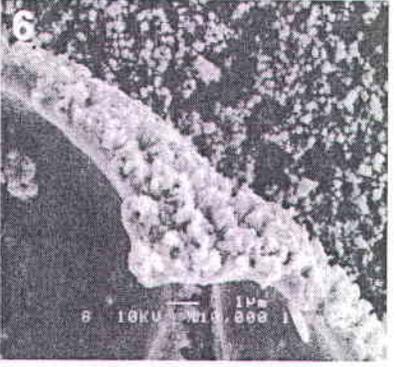
# séquences d'impulsion	Microscopie électronique	# séquences d'impulsion	Microscopie électronique
(Ti nu)		125	
40		500	
80		700	

Tableau 18: Micrographies au microscope électronique à balayage de dépôts du protocole #2 en fonction du nombre de séquences d'impulsions réalisé sur un substrat interdigité de Ti (500 nm) ($i = 100 \mu\text{m}$, $G = 10$ ou 25 kX).

Ceux-ci sont probablement attribuables à la fois à la formation de TiO_2 et des premiers agrégats de précurseurs ruthéniques. La croissance amène aussi ces agrégats de quelques dizaines à un peu moins de 250 nm à s'assembler en couches successives. Juste avant que des pertes d'adhérence surviennent, en approchant 700 séquences, le matériau formé est hautement résolu spatialement. Néanmoins, à ces forts grossissements, il est possible d'apercevoir sur le cliché de 80 séquences

de la matière active déposée dans l'interespace, en noir dans le haut de l'image. Les clichés du tableau permettent de confirmer la limite d'adhérence déjà établie entre 500 et 700 séquences d'impulsion. La croissance de cette couche en formation dans cet intervalle ne doit pas être poussée jusqu'à la coalescence des grains, telle qu'observée au cliché 6. La formation de se film plus compact et de coloration grisâtre mène à des pertes d'adhérence indésirables. C'est pour limiter ce phénomène pouvant nuire à la résolution spatiale et par souci de reproductibilité des résultats que les dépôts ont été limités à 500 séquences. De surcroît, la morphologie observée pour les dépôts de 500 séquences est très poreuse et ouverte, deux qualités recherchées et qui étaient acquises avec le protocole #1.

Le tableau 19 permet d'appuyer ces dires avec deux clichés en microscopie optique réalisés sur des substrats interdigités de titane avec deux interespaces distincts (10 et 100 μm). Sur ceux de gauche, la coloration noire est similaire à celle observée avec les dépôts du protocole #1. Sur ceux de droite, plus zoomés, une structure craquelée aux nombreux interstices est visible, de même qu'une résolution spatiale nette obtenue avec le protocole #2. Fait à noter, les particules visibles sur l'interespace à proximité des doigts sous le MÉB ne sont plus distinguables à ces échelles plus grandes. On constate sur les derniers clichés, autant au MÉB qu'au microscope optique, une qualité importante du matériau actif synthétisé avec le protocole #2, à savoir son volume facilement accessible aux protons. En effet, autant au niveau macroscopique qu'au niveau microscopique, sa structure comporte de nombreuses voies d'accès pour un électrolyte protique via la multitude de craquelures et de grains. C'est d'ailleurs celle-ci, via la diffusion lumineuse, qui confère la profondeur du noir si absorbant observé pour le hRuO_2 déposé, qui est faut-il le souligner irradié sous une lumière très intense et reste malgré tout obscurci. De plus, le matériau actif déposé s'avère être bien adhérent au substrat, une autre qualité recherchée au niveau de la caractérisation physique¹⁵. La caractérisation électrochimique qui sera présentée dans les prochains paragraphes confirmera la nature de cette structure et permettra d'en montrer les bénéfices au niveau de la C_s de même que de la puissance fournies par ces microdispositifs. Ce dernier aspect, est-il utile de le rappeler, est l'élément clé ayant conduit à l'utilisation des substrats interdigités.

¹⁵ Malheureusement, la batterie de tests d'adhérence réalisée au chapitre 4 n'a pas été appliquée aux microdispositifs, ce qui aurait donné des bases de comparaisons intéressantes.

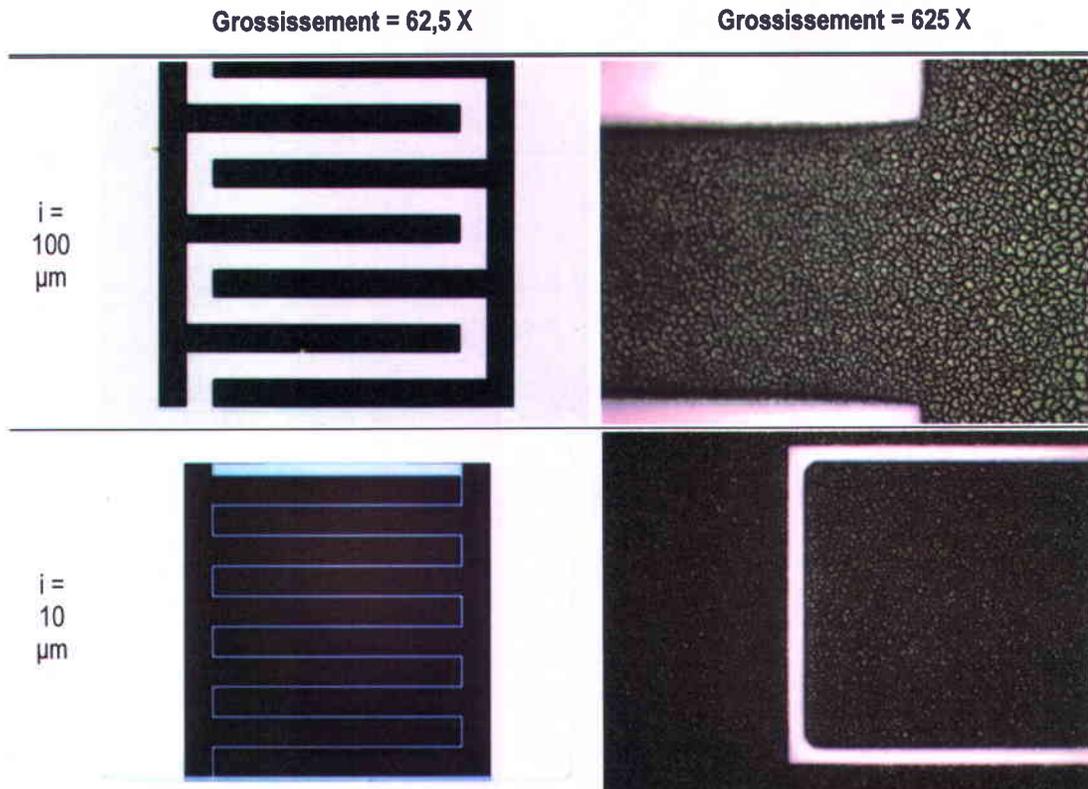


Tableau 19: Microscopies optiques de dépôts réalisés avec le protocole #2 sur des substrats interdigités de Ti (500 nm) avec $i = 100 \mu\text{m}$ (partie supérieure, 6 des 10 doigts visibles) et $i = 10$ (partie inférieure).

5.4.2. Caractérisations électrochimiques sur les substrats interdigités de titane

Les résultats moyennés de trois échantillons reproductibles et cohérents de systèmes interdigités de titane (500 nm) avec des interespaces de 10 et 100 μm sont compilés au tableau 20. Ceux-ci ont tous été réalisés avec le protocole #2, dont les détails sont rappelés au tableau 17, et pour 500 séquences d'impulsions. Chacun des résultats qui s'y trouvent sera traité de manière individuelle dans les pages qui suivent. Dans un premier temps, les dépôts ont été caractérisés par VC à balayage, toujours dans l'acide sulfurique à 0,5M et 25°C, et ce pour des v_B allant de 5 jusqu'à 1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. D'abord, les voltammogrammes à 1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une plage de 900 mV sont tous deux montrés à la figure 43-a. L'interespace de 10 μm ou de 100 μm affecte de manière marginale l'allure du voltammogramme. Il en va de même pour la C_S lors de l'augmentation de la v_B sur cette plage.

Substrats & # échantillon		$C_{\text{SPÉCIFIQUE}}$ ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R.E.S. ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R.E.D. ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	P_{MAX} ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	T_0 (s)
Ti 500 nm $i = 10 \mu\text{m}$	# 1	41	0,5	0,5	250	0,05
	# 2	47	0,8	0,5	192	0,07
	# 3	51	0,6	0,6	208	0,07
	Moyenne	46 ± 5	$0,62 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	217 ± 30	$0,06 \pm 0,01$
Ti 500 nm, $i = 100 \mu\text{m}$	# 1	49	1,1	1,2	109	0,33
	# 2	58	1,2	1,1	114	0,40
	# 3	51	1,0	1,6	93	0,33
	Moyenne	52 ± 4	$1,1 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,4$	105 ± 11	$0,35 \pm 0,04$

Tableau 20: Données et résultats électrochimiques de trois échantillons pour chacun des trois types de substrats étudiés. Les capacités ont été mesurées en configuration deux électrodes dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C et à 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

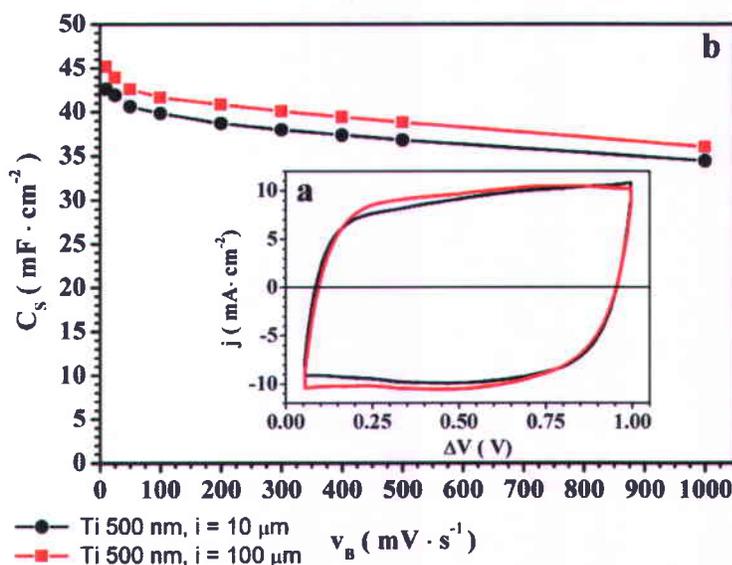


Figure 43: (a) Voltammogrammes en configuration 2 électrodes (à 1000 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) de dépôts de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur des substrats interdigités de titane. (b) Capacités spécifiques calculées en fonction de la vitesse de balayage en caractérisation dans H_2SO_4 0,5 à 25 °C pour ces mêmes dépôts.

D'emblée, les pertes capacitives en augmentant la v_B sont faibles, de l'ordre de moins de 20 % à 1000 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Au niveau de la C_s maximale (à 5 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$), celle-ci reste 10 fois moins importante (environ 50 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$) que celle obtenue pour des dépôts de 60 cycles en VC du protocole #1. Systématiquement, pour un même nombre de séquences lors de la déposition, la C_s mesurée sur les microdispositifs avec un interespace de 10 μm est plus faible que sur ceux avec un interespace de 100 μm . Malgré le fait que la C_s maximale soit inférieure à celle obtenue avec le protocole #1, pour un couche métallique de 500 nm de titane, l'utilisation des substrats plans interdigités avec le protocole #2 au lieu des substrats plans sans motif montre toute sa pertinence sur la rétention

de cette capacité lors des balayages plus rapides. En effet, même en utilisant une lamelle de 1cm^2 d'un substrat multicouche composé d'or et de titane avec le protocole #1, près de la moitié de la C_S maximale n'est plus exploitable à $1000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Aussi, les voltammogrammes à $1000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ conservent une forme rectangulaire et symétrique par rapport à l'axe des abscisses, une autre qualité recherchée qui témoigne de la bonne réversibilité électrochimique des réactions impliquées de même que du caractère pseudocapacitif du matériau. Il faut souligner qu'une légère déformation résistive par rapport à l'idéalité est visible à $1000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur le voltammogramme.

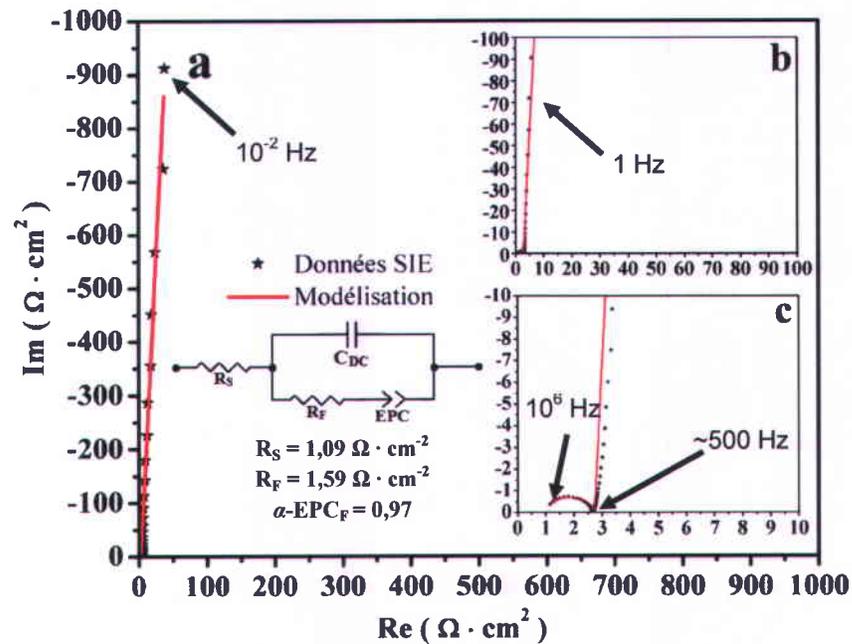


Figure 44: Modélisation (en rouge) des données de spectroscopie d'impédance électrochimique (en noir) du dépôt sur Ti 500 nm ($i = 100\ \mu\text{m}$) de la figure 43. Représentation de Nyquist (a) complète, (b) élargissement de (a), et (c) élargissement de (b).

À la lumière des deux dernières figures, l'apparition d'un comportement capacitif substantiel pour des fréquences inférieures à 500 Hz se fait autant pour de interespaces de 10 ou 100 μm . L'intérêt de la SIÉ réside toutefois dans les différences observables sur les tracés obtenus, autant en comparant les impacts de l'interespace qu'en tentant de rattacher une réalité physique pouvant expliquer le comportement à moyennes et hautes fréquences. Dans le circuit équivalent choisi, ceci se traduit par un facteur de forme ($\alpha\text{-ÉPC}_F$) très près de 1. Les $\alpha\text{-ÉPC}_F$ sur les microdispositifs de titane avec un interespace de 10 ou de 100 μm sont quant à eux d'environ 0,97, signalant une pseudocapacité tendant vers l'idéalité. Physiquement, l'éloignement de ce facteur de 1 s'explique par la consommation de l'énergie stockée dans la (pseudo)capacité pour un travail autre qui est interne au système (élément résistif placé en parallèle avec celle-ci). Cette

déviations de l'idéalité capacitive en tendant vers les 500 Hz peut être reliée en première hypothèse à la structure du matériau pseudocapacitif électrodéposé. Il a été démontré que le hRuO_2 formé est poreux et rugueux à petites échelles ($G = 10\,000\text{ X}$), deux qualités par ailleurs recherchées et aussi obtenues avec le protocole #1. Le tableau 19 confirme que ces deux caractéristiques sont visibles également au niveau macroscopique ($G = 625\text{ X}$). Les dépôts faits avec le protocole #2 résultent en des structures distribuées à plusieurs échelles s'apparentant à celles décrites par des modèles fractals, tel qu'illustré au début de cet ouvrage (fig. 6). Il est probable que cette distribution des sites de liaisons entre le hRuO_2 et les protons de l'électrolyte s'étende des structures macroscopiques aux structures microscopiques constituées par les agrégats précipités de quelques dizaines de nanomètres. C'est cette distribution de la pseudocapacité au travers du matériau qui justifie l'emploi d'un ÉPC dans le circuit équivalent. Cette dispersion reste néanmoins limitée compte tenu de l'épaisseur limitée de la couche de hRuO_2 . Évidemment, celui-ci reste simple, et ne permet pas une modélisation parfaite des données. Les techniques employées dans ce projet ne permettent pas non plus une étude complète de la structure à cette échelle. Néanmoins, le fait que le modèle puisse reproduire correctement l'allure des courbes acquises en SIÉ pour des fréquences plus faibles que 500 Hz (fig. 44) renforce sa validité. Pour les fréquences dépassant les 500 Hz, lors des mesures en SIÉ à trois électrodes sur les dépôts du protocole #1, le demi-cercle visible à la figure 44-c n'est pas observé. Tirer des conclusions fiables sur la nature de ce comportement à moyenne et hautes fréquences serait hasardeux. Certes, il est connu que les modèles possédant des ÉPC conviennent à plusieurs réalités expérimentales et sont particulièrement appropriés pour les électrodes rugueuses comme celles à l'étude. Une telle morphologie se répercute nécessairement sur les paramètres des équations modèles, comme la dimension fractale (éq. 37). Ceci pousse à inclure dans l'analyse par circuit équivalent davantage d'éléments pour tenir compte de la dispersion dans l'espace des propriétés en fonction de la plage de fréquence couverte. Par exemple, remplacer l'élément capacitif de la branche supérieure du circuit (fig.12 et 44) associée à la double-couche par un ÉPC permet une meilleure modélisation des données expérimentales. Cette idée peut être appuyée par les observations faites sur l'adsorption de précurseurs sur les interespaces, casant de possibles fuites de charges entre les deux électrodes des microdispositifs au travers des interespaces les séparant. Un tel phénomène couplé à la distribution dans l'espace de cette capacité de double-couche rendrait imparfaite cette dernière, éloignant le facteur de forme de 1 et expliquant les limites du modèle à un seul ÉPC à décrire les résultats expérimentaux. Une autre qui peut justifier le choix d'un modèle comportant des ÉPC vient de Tribollet [146]. Ce dernier et ces collègues ont démontré qu'une distribution non homogène des densités de courant au sein du

matériau actif pouvait altérer le paramètre α de l'équation 29, comme précédemment avancé dans cette discussion. Il a identifié les «effets de bords» et le courant non normal à la surface de l'électrode comme étant potentiellement responsables de ceci. Il est probable, compte tenu de la présence accrue des rebords versus la surface des doigts et de la proximité de ces derniers les uns par rapport aux autres, que la géométrie fractale et les effets de bords (admettant leur existence dans le présent contexte expérimental) soient amplifiés par l'utilisation des microdispositifs. Finalement, pour des régimes transitoires à des fréquences moyennes, l'emploi d'élément de Warburg, tenant compte de la diffusion des espèces réactives (les protons), permettrait de raffiner le modèle. L'ajout de divers autres éléments assemblés en autant de configurations différentes est d'ailleurs rapporté [147]. Malgré tout, un circuit équivalent le plus simple possible reste le meilleur gage de succès dans un contexte comme celui de cette étude, ou des conclusions de nature mécanistiques ne sont pas l'objectif visé.

Malgré tout, en associant le terme R_S à la RÉS et le terme R_F à la RÉD, le circuit équivalent ayant servi à modéliser les résultats, aussi simple soit-il, permet d'obtenir des résultats presque identiques à ceux qui auraient été extrapolés géométriquement (tel qu'à la figure 26). Les deux valeurs extraites (RÉS et RÉD) permettent de calculer, tout comme pour le protocole #1, la puissance des différents microdispositifs conçus avec le protocole #2 sur des substrats interdigités de titane. Pech et ses collaborateurs [148] ont mené des simulations basées sur les équations publiées par Olthuis [149] pour évaluer les gains découlant de l'utilisation de la géométrie interdigitée à microéchelle. Ces modèles théoriques prédisent un gain d'un facteur deux en passant d'un interespace de 100 à 10 μm . Dans le cas des microdispositifs de titane de la présente étude, les résultats préliminaires abondent en ce sens. D'une part, la puissance moyenne maximale calculée (tableau 20) pour des microdispositifs de titane identiques réalisés avec le protocole #2 et avec un interespace de 100 μm avoisine les 105 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour ceux avec un interespace de 10 μm dans les mêmes conditions, cette valeur est plutôt de 217 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le facteur deux calculé par les modèles théoriques est alors retrouvé. Ce résultat est aussi confirmé par des mesures d'une collègue du LAAS-CNRS [150]. Néanmoins, il est impossible, tel qu'envisagé au départ, de rejeter l'influence de la RÉD sur la puissance. En fait, la résistance globale est répartie entre la RÉS et la RÉD. Pour la RÉD, si seules la nature même du matériau (structure mésoscopique, taux d'hydratation du RuO_2 , etc.) et sa masse l'influencent, aucune divergence causée par la largeur de l'interespace ne devrait être constatée pour des dépôts de capacités similaires réalisés avec le même protocole. Cela n'est toutefois pas le cas pour les échantillons de la figure 44. La RÉD calculée à partir du modèle de la figure 12 n'est pas la

même pour les deux types de substrats sur titane. Lorsque $i = 10 \mu\text{m}$, celle-ci est environ trois fois moins importante que si l'interespace est de $100 \mu\text{m}$. Au niveau de la RÉS, la diminution de la résistance d'un facteur deux prévue par les modèles n'est toutefois pas observée. Bien que l'interespace plus faible réduise effectivement la RÉS mesurée, le gain est plus modeste, de l'ordre d'environ 20 %. Néanmoins, il faut souligner que davantage d'analyses sur d'autres échantillons devraient être conduites avant de tirer des conclusions fermes de ce côté, car dans d'autres circonstances au cours de ce projet, des réductions de la RÉS de l'ordre de 50 % en passant d'une distance entre les doigts de $100 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$ ont été calculées, conformément aux résultats attendus. Entre autres choses, l'écart peut être explicable par les fuites faradiques décrites plus tôt. Il est possible de penser que sans ces fuites, les RÉD mesurées auraient également été largement plus faibles, et ainsi les puissances plus élevées.

Après la puissance et l'énergie stockée dans le matériau en fonction de son taux d'utilisation (temps de décharge), le dernier paramètre principal établissant les performances électrochimiques et extrait par les données en SIÉ est le temps de décharge caractéristique (τ_0). Tout comme la RÉS et la RÉD, les τ_0 diffèrent aussi en fonction de l'interespace. Pour un écart capacitif de moins de 10 % entre eux, les deux échantillons sur les substrats de titane présentent des taux de réponse de 70 et 330 ms, respectivement pour des interespaces de 10 et $100 \mu\text{m}$. Considérant une capacité avoisinant les $50 \text{ mF} \cdot \text{cm}^2$ pour ceux-ci, l'énergie stockée est comparable à un dépôt de 20 cycles avec le protocole #1 sur les lamelles de titane non patternées de 1 cm^2 de même épaisseur. Pour ces dernières, le τ_0 est d'environ 1 seconde (fig. 29). C'est donc dire que la même quantité d'énergie peut être déchargée typiquement de trois ($i = 100 \mu\text{m}$) à 15 fois ($i = 10 \mu\text{m}$) plus rapidement avec les systèmes interdigités, prouvant clairement la supériorité de cette géométrie quant à la puissance exploitable.

Compte tenu des résultats obtenus en SIÉ présentés dans les derniers paragraphes, il serait hasardeux de tirer davantage de conclusions à ce stade. D'abord, le demi-cercle incliné par rapport à l'abscisse observé à des fréquences plus élevées serait un signe clair de la présence de fuites faradiques, totalement indésirables. Bien que faibles, celles-ci sabotent en partie l'intérêt même d'utiliser des systèmes interdigités en augmentant la RÉD, diminuant par le fait même la puissance. Ensuite, la statistique récoltée sur trois échantillons de chacun des interespaces étudiés gagnerait à en inclure davantage, ce qui permettrait d'effectuer des analyses de résidus et à juger de manière plus éclairée des résultats obtenus. Parallèlement, d'autres techniques d'analyse pourraient consolider les idées avancées. Par exemple, la microscopie électrochimique des doigts

et des interespaces avant la caractérisation pourrait permettre d'imager la concentration de particules électriquement conductrices à la surface de l'interespace, et de vérifier si les fuites faradiques originent bien de là. Aussi, faire varier la concentration en H_2SO_4 des bains de caractérisation et en vérifier les impacts sur les spectres d'impédance permettraient peut être d'associer des phénomènes limités à certaines plages de fréquences aux variations de la concentration des espèces réactives dans le bain de caractérisation. Une étude en SIÉ plus poussée commanderait de trouver avec de nouvelles informations de la sorte un modèle collant encore mieux aux résultats expérimentaux, tout en conservant une signification électrochimique. Certains auteurs y sont allés de propositions de circuits équivalents plutôt complexes [151], dont la grande versatilité à modéliser les situations peut toutefois compromettre la crédibilité. Le professeur Andrej Lasia disait d'ailleurs de ceci [152]: «On pourrait modéliser un éléphant avec suffisamment de composants dans un circuit équivalent».

Outre les résultats satisfaisant les objectifs du projet, certains irritants ont été discutés durant cette section, entre autres les résultats obtenus en SIÉ. Ceux-ci sont suspectés, à cause fuites faradiques probablement dues à de faibles courts-circuits entre les doigts des deux électrodes, d'influencer à la baisse la puissance obtenue. Ainsi, réalisés des dépôts de très grande résolution spatiale est susceptible de bonifier de façon notable les résultats obtenus. De surcroît, toujours dans l'optique de maximiser la puissance, l'utilisation du substrat multicouche ayant fait ses preuves pour le protocole #1 pourrait également être expérimentée. C'est l'union de ces deux aspects qui sera présenté dans la prochaine section, qui traite des performances électrochimiques des meilleurs systèmes produits dans le cadre de ce projet.

5.4.3. Performances électrochimiques des systèmes finaux

Évidemment, avec de tels résultats, il est rapidement devenu souhaitable de transposer le protocole #2 sur des substrats interdigités intégrant la couche titane-or-titane, dont les avantages ne sont plus à démontrer. De plus, les disques de microdispositifs produits pour cette série de tests l'ont été avec la résine de masquage SU8, à la différence des substrats interdigités tout titane de la section précédente masqués avec du SiO_2 . Seuls des substrats multicouche avec un interespace de $100\ \mu m$ ont été utilisés dans cette section, pour des raisons de commodité. D'abord, le tableau 21 montre les données recueillies pour trois échantillons réalisés sur les substrats multicouche Ti (100 nm) / Au (300 nm) / Ti (100 nm) interdigités ($N = 10$, $l = 1000\ \mu m$, $w = 100\ \mu m$, $i = 100\ \mu m$) avec le protocole de déposition #2 pour 500 séquences de déposition.

Pour une C_s moyenne légèrement plus élevée que sur les substrats de titane (500 nm) avec un interespace de 100 μm , une puissance 10 fois supérieure est obtenue. Le τ_0 , lui, passe d'environ 330 ms à 20 ms, soit plus de 15 fois plus rapide. Les valeurs rapportées peuvent être comparées avec le tableau 11 présenté pour le protocole #1.

Substrats & # échantillon	$C_{\text{SPÉCIFIQUE}}$ ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R.E.S. ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R.E.D. ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	P_{MAX} ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	τ_0 (s)	
Ti 100 nm / Au 300 nm / Ti 100 nm $i = 100 \mu\text{m}$	# 1	63	0,2	0,1	833	0,02
	# 2	58	0,1	0,1	1250	0,02
	# 3	53	0,1	0,1	1250	0,02
	Moyenne	58 ± 5	$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0$	1111 ± 241	$0,02 \pm 0$

Tableau 21: Données et résultats électrochimiques collectés à partir de 3 échantillons réalisés avec le protocole #2 sur des substrats multicouche Ti (100 nm) / Au (300 nm) / Ti (100 nm) avec un interespace de 100 μm . Les capacités ont été mesurées dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C et à 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

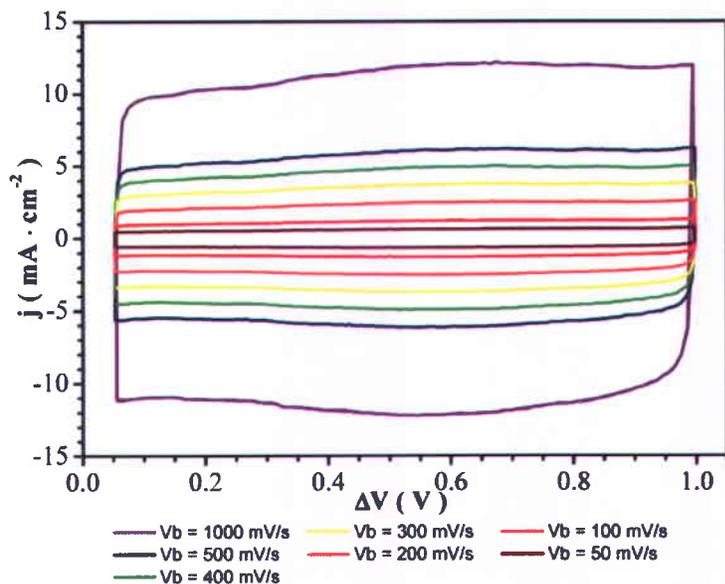


Figure 45: Voltammogrammes de caractérisation (configuration deux électrodes dans H_2SO_4 0,5M à 25°C) d'un dépôt de 500 séquences avec le protocole #2 sur un substrat multicouche Ti/Au/Ti avec $i = 100 \mu\text{m}$ à différentes v_b .

On voit à la figure 45 les voltammogrammes acquis à différentes v_b dans l'acide sulfurique 0,5 M à 25 °C. Ceux-ci ne présentent quasiment aucune caractéristique faradique sur les tracés, adoptent une forme rectangulaire et sont symétriques les uns par rapport aux autres. La figure 46-a montre que la réponse obtenue en voltampérométrie cyclique à 1 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ est davantage idéale que sur les substrats interdigités tout titane présentés plus tôt, en plus d'atteindre des densités de courant plus

élevées d'environ 20 %. Les pertes capacitives sont également très limitées, et ce même à $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ tel que le démontre la figure 46-b. La perte par rapport à la valeur initiale est alors environ deux fois moindre par rapport aux substrats interdigités tout titane.

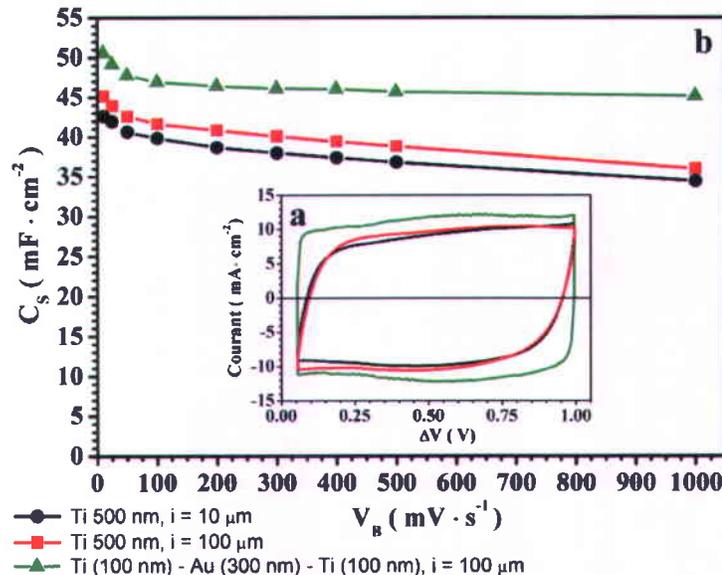


Figure 46: (a) Voltammogrammes en configuration deux électrodes (à $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 $0,5\text{M}$ à 25°C) de dépôt de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur les trois types de substrats à l'étude. (b) C_s calculées en fonction de la v_B pour ces mêmes dépôts.

La figure 47 expose les résultats obtenus en SIÉ avec les échantillons sur les substrats multicouche, et ce en incluant aussi ceux de la figure 44 pour être en mesure de les comparer d'un simple coup d'œil. En regardant les réponses en SIÉ sous la représentation de Bode (fig. 47-b), l'augmentation exponentielle de la C_s survient sur une plage de fréquences donnée variable en fonction des substrats. Pour une gamme de fréquences élargie par rapport aux substrats tout titane (jusqu'à environ 1000 Hz au lieu de 500 Hz), le système fournit une réponse (pseudo)capacitive (fig. 47-a). La RÉS et la RÉD calculées avec le circuit équivalent utilisé plus tôt et les données de la figure 51 sont toutes deux de d'environ $0,1 \Omega\cdot\text{cm}^2$ (respectivement $0,12$ et $0,08 \Omega\cdot\text{cm}^2$). Le facteur de forme $\alpha\text{-ÉPC}_F$ est de $0,97$, comme pour les microdispositifs sur titane. Cependant, le tracé en SIÉ ne génère en aucun temps un demi-cercle incliné à des fréquences plus élevées que 500 Hz (fig. 47-c). Selon les hypothèses posées, ceci pourrait être expliqué par un interespace dépourvu de matière électriquement conductrice, empêchant les fuites de courant observées précédemment. Davantage d'expérimentations devraient en ce sens être conduites pour en identifier correctement l'origine.

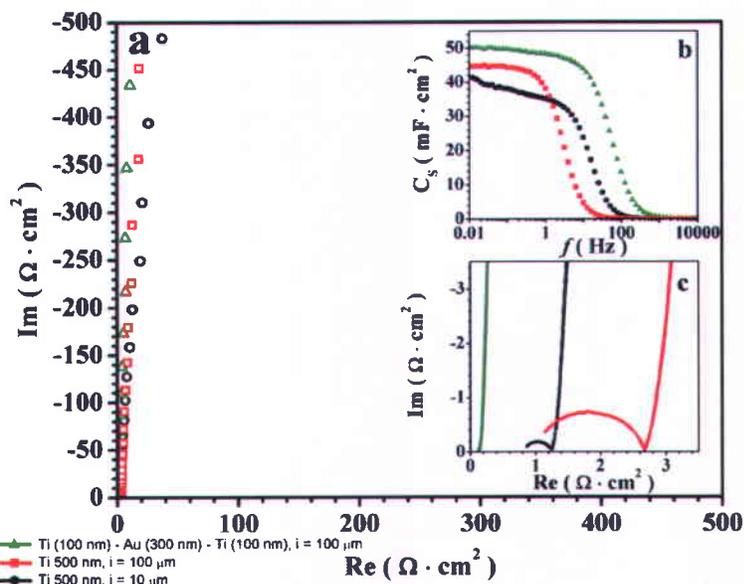


Figure 47 : Spectroscopie d'impédance électrochimique de dépôts de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur les trois types de substrats à l'étude (en configuration 2 électrodes dans H_2SO_4 0,5M à 25°C). Représentation de Nyquist (a), représentation de Bode (b) et zone à haute fréquence élargie de (a).

Basée sur les observations effectuées, la piste retenue reste les deux double-couches des électrodes mises en contact électrique, permettant des transferts indésirables des charges stockées ne pouvant pas produire de travail dans un circuit externe.

Pour terminer avec la caractérisation des microdispositifs et confirmer que ceux-ci permettent bien d'atteindre les objectifs initiaux, la figure 48 montre la variation de la C_s au fur et à mesure du cyclage répété à $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de dépôts de 500 séquences d'impulsion avec le protocole #2, l'un sur un substrat interdigité tout titane et l'autre sur un substrat multicouche titane-or-titane. Tous deux possèdent les mêmes paramètres géométriques ($i=100 \mu\text{m}$, $L = 1000 \mu\text{m}$, $w = 100 \mu\text{m}$ et $N = 10$). Même après 10^5 cycles de charge et de décharge dans l'acide sulfurique 0,5 M à 25°C, le dépôt sur le substrat tout titane retient encore plus de 90 % de sa C_s initiale. Il en va de même sur le substrat multicouche jusqu'à 25 000 cycles¹⁶. Sur chacune d'elle, une augmentation de la C_s d'environ 10% dans les 1000 premiers cycles a lieu, après quoi elle ne cesse de décroître légèrement. Cette conservation de 90 % après des dizaines de milliers de cycles cadre bien dans le cahier des charges de ce projet, par rapport à la visée d'employer les microdispositifs fabriqués comme source énergétique de capteurs autonomes sans-fil installés à bord d'un aéronef.

¹⁶ Les résultats n'ont pas été recueillis faute de temps, mais rien ne porte à croire que les microdispositifs sur des substrats multicouche ne puissent pas supporter 100 000 cycles comme sur les substrats interdigités tout titane.

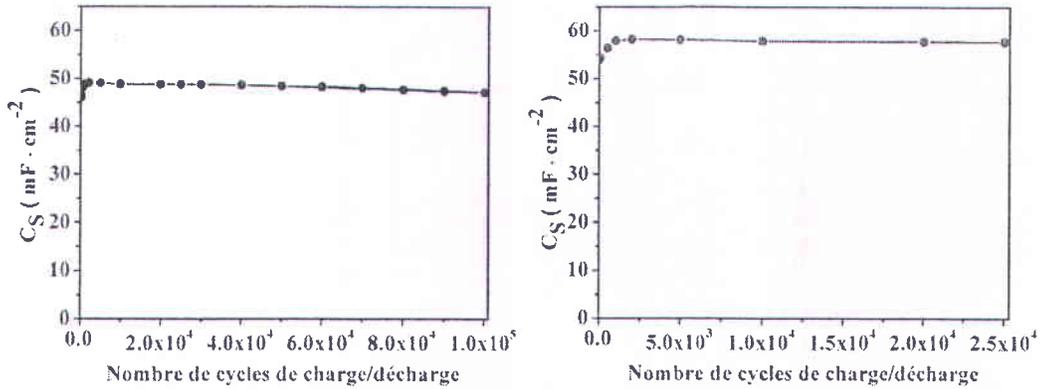


Figure 48 : Variation de la capacité spécifique d'un dépôt de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 en fonction du nombre de cycles de caractérisation à 500 mV·s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M pour un substrat (a) tout titane (Ti (500 nm), i = 100 μm) et (b) multicouche (Ti (100 nm)/Au (300 nm)/Ti (100 nm), i = 100 μm).

En complément, le tableau 22 présente les deux paramètres électrochimiques clés moyennés (énergie et puissance) pour les dépôts de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur les substrats multicouche avec un interespace de 100 μm, mais cette fois normalisés par le volume (densités d'énergie et de puissance) et la surface réelle occupée (énergie et puissance spécifiques). Ce volume est estimé avec les clichés en MÉB et leurs échelles (fig. 50¹⁷). À partir de ceux-ci, une épaisseur maximale de 1 μm a été choisie, une valeur jugée conservatrice. L'aire couverte par le microdispositif (anglais : «footprinted area»), incluant les interespaces, est de 0.025 cm² pour ceux possédant une distance entre les doigts de 100 μm. Il faut ici souligner que contrairement à tout le reste de cet ouvrage et pour le tableau 23 seulement, les valeurs qui y sont rapportées sont normalisées par rapport à l'empreinte du dispositif en entier et en configuration deux électrodes.

$E_{\text{SURFACIQUE, CELLULE}}$ (mJ · cm ⁻²) @ 50 mV·s ⁻¹	$E_{\text{VOLUMIQUE, CELLULE}}$ (Wh · cm ⁻³) @ 50 mV·s ⁻¹	$P_{\text{SURFACIQUE, CELLULE}}$ (mW · cm ⁻²)	$P_{\text{VOLUMIQUE, CELLULE}}$ (W · cm ⁻³)
4,1	1,1 x 10 ⁻²	3,1 x 10 ²	3,1 x 10 ³

Tableau 22 : Résultats moyens normalisés par rapport à l'empreinte géométrique pour les dépôts de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur les substrats multicouche de Ti-Au-Ti (i = 100 μm, l = 1000 μm, w = 100 μm, N = 10). La caractérisation a été effectuée en configuration deux électrodes dans H₂SO₄ 0,5M à 25°C. Pour les résultats volumiques, une épaisseur de 1 μm a été estimée pour calculs.

L'utilisation d'une épaisseur hypothétique de 1 μm a été volontairement exagérée par rapport aux mesures qu'il est possible de faire sur les clichés (couche active aux environs de 200 nm

¹⁷ Le cliché de droite (b) sur cette figure a été acquis pour un dépôt de 500 séquences d'impulsions avec le protocole #2 réalisé au LAAS-CNRS par une collègue, et s'avérait 4 fois moins capacitif que ceux rapportés dans cette étude.

d'épaisseur), de sorte de ne pas surestimer les performances. Cette conversion des valeurs normalisées par rapport à la surface active des électrodes vers celles de l'empreinte de la cellule a été faite pour pouvoir comparer ces dernières avec littérature. Les figures 49 et 50 de la page suivante proposent deux graphiques compilant l'énergie et de la puissance pour différents dispositifs qui y sont retrouvés. Sur le premier (fig. 49) celles-ci sont normalisées par rapport à la surface et sur l'autre (fig. 50), par rapport au volume du dispositif. Il est possible de constater que les microdispositifs conçus avec le protocole de déposition #2 offrent des performances rivalisant avec les meilleures présentées à ce jour dans la littérature, dans l'optique que doivent être optimisées autant l'énergie stockée que la puissance admissible. Une réserve doit cependant être émise au niveau des valeurs des densités d'énergie et de puissance, car aucune mesure directe de l'épaisseur des microdispositifs de cette étude n'a à proprement parler été conduite sur les échantillons. Malgré tout, le choix d'une épaisseur surestimée conforte les comparaisons qui sont faites.

Ces performances de haut niveau confirment la justesse du choix de substrats interdigités afin de concevoir des microdispositifs de stockage énergétique avant-gardistes. Évidemment, une énergie stockée plus faible amène de facto un temps de réponse caractéristique plus faible et facilite l'atteinte de puissances plus élevée. Toutefois, les gains constatés, comme il a été démontré à partir de la théorie sous-jacente et des résultats obtenus, ne peuvent être expliqués uniquement par la quantité plus faible d'énergie stockée dans le hRuO_2 . Pour cité Conway [153] : «Un design performant nécessite une aire active de faible masse envahie par l'électrolyte dans des volumes restreints». C'est exactement les conditions que permet de réunir le protocole #2 appliqué aux substrats interdigités du LAAS-CNRS. L'utilisation de la VI pour la déposition de hRuO_2 , une méthodologie jusqu'ici jamais rapportée dans la littérature par d'autres auteurs, a fait ses preuves en termes de résolutions spatiales et de rapidité d'exécution. Son contrôle pour obtenir la C_S souhaitée est aussi simple qu'en VC, bien que la valeur maximale de capacité présentement atteinte soit environ 10 fois moins grande qu'avec le protocole #1. La réponse en courant en fonction des potentiels appliqués s'approche de l'idéalité (fig. 45), et se maintient jusqu'à 100 000 cycles (fig. 48), une des exigences pour les systèmes embarqués. En conclusions, les microdispositifs élaborés dans le cadre de ce projet se positionnent avantageusement par rapport à de nombreux autres systèmes rapportés dans la littérature.

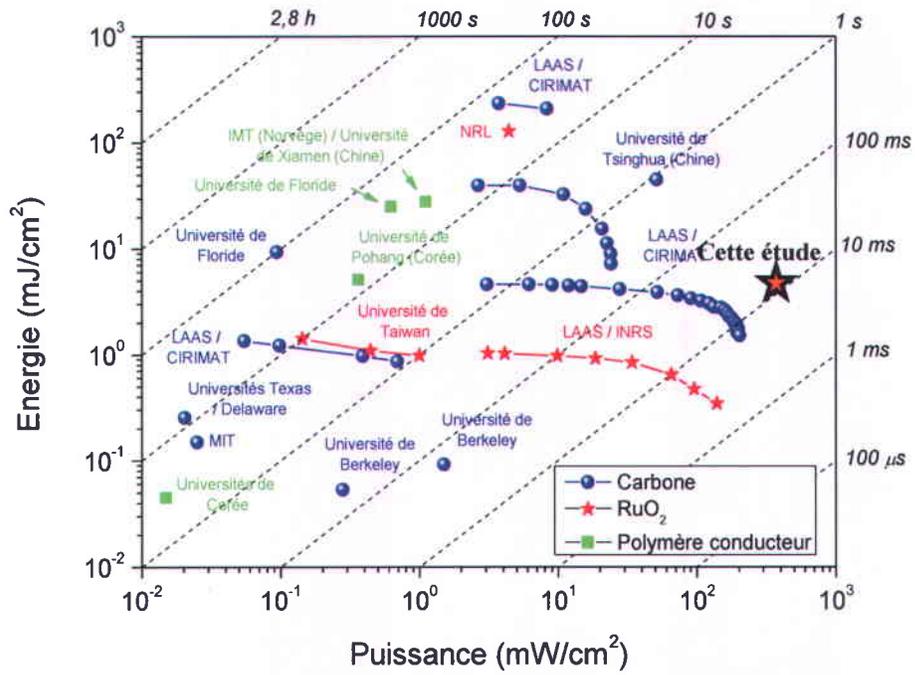


Figure 49 : Comparatif des énergies et des puissances spécifiques de microdispositifs rapportées dans la littérature pour trois grandes classes de matériaux actifs [154]

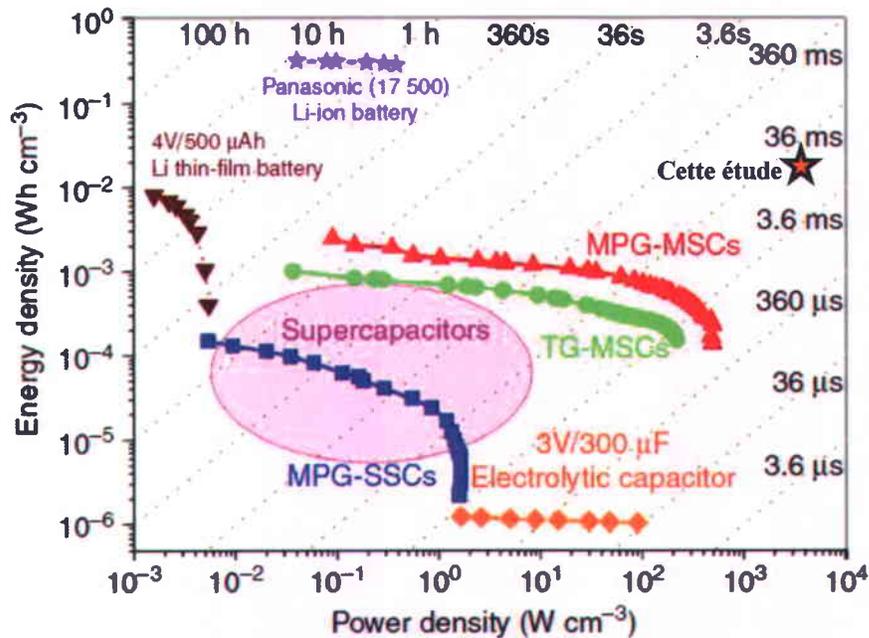


Figure 50: Comparatif des énergies et des puissances volumiques de microdispositifs rapportées dans la littérature pour trois grandes classes de matériaux actifs [155]

5.5. Limites du protocole #2

Pour terminer ce chapitre portant sur les résultats obtenus avec les systèmes interdigités, le volet des limites de l'adhérence et de la cohésion mécanique du matériau énergétique électrodéposé avec le protocole #2 sera couvert. Il en ira de même pour la résolution spatiale. Au travers de ces deux aspects, des pistes expérimentales qui permettraient de compléter l'analyse proposée dans cet ouvrage seront étayées. Celles-ci s'inscrivent dans l'idée de transposer les connaissances acquises pour concevoir des systèmes embarqués fonctionnels, toujours plus performants et s'intégrant à l'ensemble que constituent les différentes composantes des capteurs autonomes sans-fil, tel que défini initialement.

5.5.1. Stabilité mécanique de la couche active : vers une capacité spécifique maximale

Dans un premier temps, la figure 51 montre deux clichés en MÉB d'un dépôt de 700 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur un substrat interdigité tout titane. Tel que déjà abordé et établi, des pertes d'adhérence se manifestent par des sections d'une couche de matière s'enroulant sur elles-mêmes (fig. 51-a). Celles-ci sont alors susceptibles de se décrocher, entraînant des pertes capacitives ou des courts-circuits si elles se logent entre deux. Le cliché de droite (fig. 51-b) expose quant à lui la tranche d'un des doigts d'un dépôt de 500 séquences. La distinction entre les couches est indiquée. Dans le même ordre d'idée, la figure 52 permet de faire un corolaire avec le protocole #1 en montrant deux autres clichés en MÉB d'un dépôt de 120 cycles sur un substrat de platine, dont on sait que l'adhérence avec le matériau actif n'est pas aussi bonne que sur le titane. À gauche (fig. 52-a), les forces de cohésion ne sont pas suffisantes pour maintenir le film tel que déposé. La délimitation est nette et en l'examinant, il est possible de distinguer les mêmes deux couches dans le matériau actif; une première plus dense, à l'interface avec le platine, et l'autre plus granulaire et poreuse, ayant crû sur la première. À droite (fig. 52-b), un phénomène similaire à celui des microdispositifs est observé, alors que l'adhérence entre plusieurs couches superposées n'est pas suffisante pour résister aux contraintes.

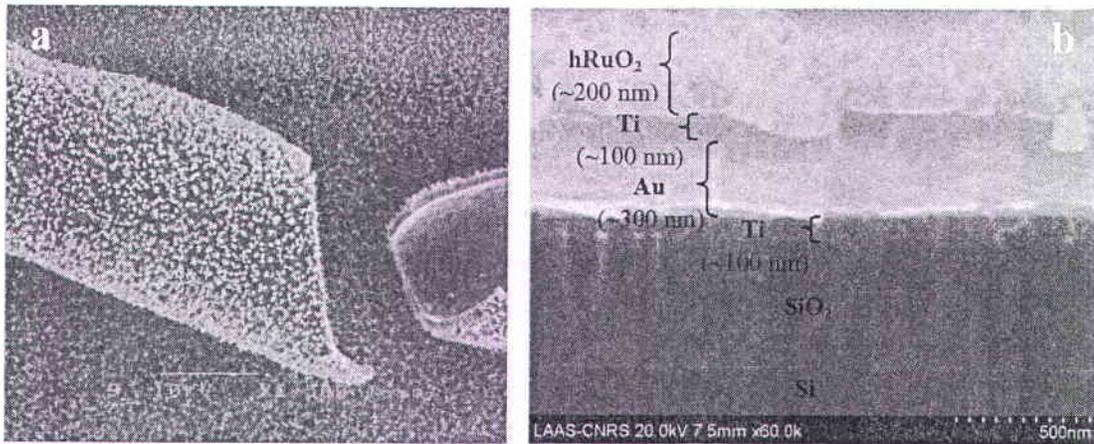


Figure 51: Microscopies électroniques à balayages de dépôts de (a) de 700 séquences d'impulsions avec le protocole #2 sur un substrat interdigité de Ti (500 nm) avec $G = 2500 X$ et de (b) la tranche d'un dépôt de 500 séquences d'impulsions réalisées par Dinh [156] sur un substrat Ti (100 nm) / Au (300 nm) / Ti (100 nm), $G = 60\ 000 X$.

Les résultats qui viennent d'être présentés sont relativement conservateurs et devraient sans problème être répétés par un autre expérimentateur. La justification à ceci est que l'avancement de la déposition (60 cycles avec le protocole #1 et 500 séquences avec le protocole #2) n'est pas pousser à outrance, trop près des limites en termes d'adhérence. Lorsque le recouvrement de surface atteint un seuil critique (environ 90 cycles avec le protocole #1 et autour de 700 séquences avec le protocole #2), des soulèvements de matière commencent à apparaître.

Dans cette discussion sur les limites des deux protocoles de déposition par rapport à l'adhérence du matériau actif, un aspect central à considérer est que tout processus de retrait de l'eau physisorbée et/ou chimisorbée implique une réorganisation du matériau en réponse aux changements structuraux (contractions/dilatations) induits. Premièrement, avec le protocole #2, le passage de l'échantillon dans la chambre à vide expulse une certaine part de l'eau physisorbée au matériau. Ce phénomène, exactement comme l'argile¹⁸ qui s'assèche au soleil, mène à la formation de craquelures et de plaques se recourbant sur elles-mêmes pour relâcher les tensions dans le film. Des observations similaires ont été fréquemment rencontrées avec le protocole #1 pour des quantités importantes de matière déposée. Lorsqu'un dépôt ayant été séché hors du bain est plongé à nouveau en solution aqueuse, il tend à se réhydrater et à reprendre de l'expansion. Dans un même ordre d'idée, les processus de charges et de décharges conduisent également à des changements structuraux à cause de l'insertion des protons.

¹⁸ L'argile est d'ailleurs un colloïde qui floccule en présence de cations, à la manière du matériau actif de cette étude.

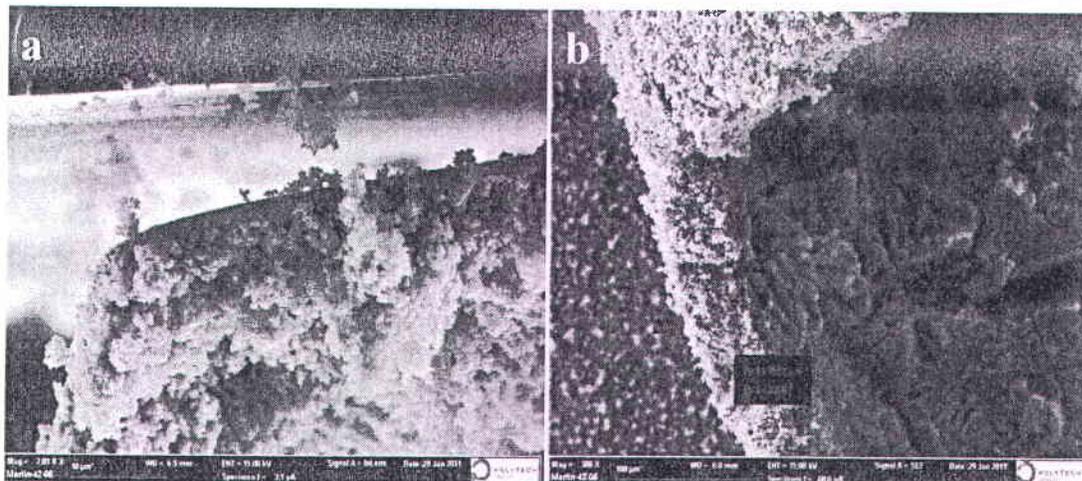


Figure 52: Microscopies électroniques à balayage d'un dépôt de 120 cycles réalisé avec le protocole #1 sur une lamelle de Pt (120 nm) à un grossissement de (A) 3000 X et de (B) 300 X.

Ceci est décelable au début de la caractérisation dans le H_2SO_4 0,5 M, lorsque les systèmes effectuent leurs premiers cycles. La C_s augmente progressivement (fig. 48), alors que la forme des voltammogrammes tend de plus en plus vers l'idéalité à mesure l'ensemble du matériau atteint un état plus stable et se réorganisant sous l'effet de l'absorption et la désorption de nombreux protons. Cet équilibre du matériau actif lors de la caractérisation à deux électrodes semble d'ailleurs compromis si les bornes de celles-ci sont interverties suite au conditionnement de plusieurs centaines de cycles, se traduisant par des pertes importantes de matière active. Dans une configuration à deux électrodes, seul l'équivalent de la moitié de la fenêtre de potentiel est couvert par une électrode, ce qui fait en sorte qu'elles évoluent toutes deux dans des régimes distincts. Pour appuyer cette observation, il est à noter que lors d'essais de stabilité à des potentiels près des limites (à 1,2 V par exemple), même en ne changeant pas la position des pôles durant les mesures, une des deux électrodes se détériore à un rythme beaucoup plus rapide que l'autre.

Si un matériau actif plus épais accroît la C_s , les risques de provoquer des pertes d'adhérence sont d'autant augmentés. Un bon contrôle de l'électrodéposition et des traitements subséquents vis-à-vis la morphologie du matériau qui en résulte est donc requis. Plus celui-ci est maîtrisé, plus il sera possible de faire croître des couches épaisses sans engendrer de contraintes menant à des détachements de matière. Tel que mentionné à plusieurs reprises déjà, le traitement post-déposition du substrat mériterait plus d'attention dans des études ultérieures, et ce pour mieux définir les conditions permettant une stabilité optimale du matériau. Pour améliorer celle-ci, la connaissance de la quantité d'eau structurale présente suite à divers traitements par des

analyses thermogravimétriques serait un atout majeur. Par la suite, une panoplie d'autres avenues sont possibles pour changer la morphologie de la couche active en vue de bonifier sa tenue mécanique. Par exemple, il a été avancé que diminuer t_A et t_C mène à des couches actives plus compactes, alors que les augmenter provoque l'effet inverse. Si des connaissances plus détaillées de ces phénomènes étaient acquises, il serait tentant d'envisager des dépôts «hybrides», pour lesquels les temps passés aux bornes ne seraient pas identiques pour toute la durée de la déposition. Ceux-ci seraient plutôt variés de telles sortes de construire une architecture robuste mais tout aussi performante que celle générée avec le protocole #2, permettant d'augmenter le volume de la couche de hRuO_2 . Finalement, une dernière hypothèse soulevée pour augmenter la stabilité mécanique serait de limiter la présence d'atomes étrangers dans la couche active, comme le chlore ou le potassium. Ceux-ci sont soupçonnés de nuire à sa stabilité de même qu'au stockage de charges et à leur restitution. Pour la mettre à l'essai, les microdispositifs pourraient subir différents types de rinçage (dans du HCl concentré par exemple, pour éliminer le possible potassium présent) puis être soumis à des analyses chimiques quantitatives via des techniques comme la spectroscopie des électrons Auger ou encore la spectroscopie de rayons-x dispersive en énergie. Les performances seraient ensuite comparées suite à une caractérisation électrochimique, et le nombre maximal de séquences de déposition réalisables, identifié.

5.5.2. Résolution spatiale sur les microdispositifs : vers une puissance spécifique maximale

Le problème des pertes de matière dues à une déposition excessive avec le protocole #2 réside dans le fait que la matière se loge souvent dans l'interespace et court-circuite les systèmes. C'est pour cette raison qu'une figure similaire à la figure 32 n'a pas été tracée pour les microdispositifs. Rester dans une zone sans perte d'adhérence en déposition a également permis de travailler avec des microdispositifs de $10\ \mu\text{m}$ sans les court-circuités complètement. Bien que la résolution spatiale obtenue soit satisfaisante, les spectres d'impédance montrent des signes clairs de fuites de courant. Certes, réaliser plusieurs dépositions dans des conditions optimales (interespace de $100\ \mu\text{m}$, substrats de qualité et suivi rigoureux du protocole de déposition) mène à des microdispositifs qui exhibent peu, voire aucunement un tel comportement. Néanmoins, le taux de succès serait trop bas pour être transposé au niveau industriel par exemple; travailler avec un interspace de $10\ \mu\text{m}$ continu de poser des défis expérimentaux, surtout en déposant par voie électrochimique uniquement en exposant les interespaces de SiO_2 au bain de déposition. C'est la raison expliquant pourquoi aucun résultat sur des substrats multicouche avec un interspace de 10

μm n'ont été présentés. En effet, des particules sur l'interespace ont été observées à maintes reprises, et se forment à proximité des doigts de titane, à l'interface avec le SiO_2 . De même, toute particule externe ou aspérité dans l'interespace semble favoriser la croissance d'îlots de précurseurs ruthéniques. Comme il a été montré par Makino et al. récemment [157], l'utilisation d'un bipotentiostat pour contrôler individuellement chacune des électrodes des microdispositifs lors de la déposition pourrait donner de meilleurs résultats encore en termes de résolution spatiale. Tout comme eux, il serait possible de polariser une des deux électrodes de telle sorte d'inhiber les réactions avec le bain, la protégeant elle-même ainsi qu'une partie de l'interespace d'éventuels dépôts indésirables. Dans un même ordre d'idée, les collègues du LAAS-CNRS ont récemment développé un protocole expérimental permettant de laisser l'interespace masqué avant la déposition, de déposer dans ce cas deux matériaux capacitifs distincts (un sur chacune des électrodes) puis de retirer la résine masquant l'interespace. Cette façon de faire permet de créer des microscondensateurs asymétriques nanotubes de carbone / hRuO_2 avec un des plus petits interespaces rapportés dans la littérature jusqu'ici pour de tels systèmes, soit $5 \mu\text{m}$. Une si faible distance entre les électrodes permet d'atteindre des puissances de cellule plus élevées que celles de la présente étude, dépassant les $1.3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Réussir à déposer de manière spatialement résolue avec le protocole #2 sur des substrats multicouche avec un interespace de $10 \mu\text{m}$ et moins permettrait sans aucun doute d'atteindre des puissances supérieures. Pour se faire, compléter la déposition électrochimique directement en salle blanche, sans avoir à manipuler le substrat interdigité ou à le protéger pour le transport et risquer d'en modifier les propriétés, pourrait peut-être mener à des interespaces dépourvus de composés ruthéniques. De surcroît, une solution idéale serait de créer des interespaces dont la surface exposée au bain n'est pas du SiO_2 , limitant les interactions avec les espèces chimiques présentes en solution. La rapidité et la facilité d'intégration aux procédés de microfabrication du protocole #2 pourraient alors être mises à profit pour produire des microdispositifs résolus, énergétiquement denses et puissants, et ce sans avoir recours aux étapes expérimentales supplémentaires qui nécessitent le masquage et le démasquage des interespaces. Finalement, en gardant en tête les objectifs initiaux, est-il utile de rappeler que les substrats interdigités multicouche peuvent encore être améliorés en diminuant l'épaisseur du titane et en augmentant celle de l'or, augmentant la puissance déjà intéressante des microdispositifs de stockage énergétique élaborés dans cette étude.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

À la lumière des résultats exposés et analysés au cours de ce travail, il est possible d'affirmer que les objectifs fixés initialement ont été pour la plupart atteints. Un protocole maximisant la C_S (protocole #1) a d'abord été développé, donnant les performances rapportées au tableau 23. L'optimisation des conditions de déposition, à savoir celles ayant trait au bain de déposition (t_{BAIN} , pH et T_{BAIN}) et au signal électrique appliqué (U_A , U_C et v_B) a permis une compréhension plus approfondie des dynamiques de déposition, faisant ressortir l'importance centrale du régime cathodique pour l'électrodéposition via la coagulation des précurseurs ruthéniques polymérisés. Aussi, l'adhérence et la conductivité du substrat sont apparues comme deux aspects importants pour les performances finales des dispositifs, négligés au départ. Le titane doit être conservé comme couche d'interface avec le hRuO_2 , celui-ci offrant une adhérence inégalée par l'or ou le platine. La conductivité de la couche métallique se doit quant à elle d'être la plus élevée possible. Les substrats multicouche avec le titane en surface permettent de joindre ces deux aspects au sein d'un seul et même substrat. Le protocole #1 ayant montré sa faiblesse à promulguer une résolution spatiale suffisante, celui-ci n'a pu être transposé aux microdispositifs tel que prévu. Néanmoins, la multitude d'expériences conduites ont permis de cerner un nouveau lot de paramètres de déposition, celui-là mieux adapté à ces substrats tout à fait particuliers. Les observations faites tout au long de sa conception, de même que les problèmes à amorcer les dépositions par VC sur les substrats interdigités, ont conduit à se tourner vers une méthodologie novatrice. Une technique utilisant des impulsions répétées en séquences à trois potentiels d'intérêts, encore jamais relatée dans la littérature, permet d'enrayer les problématiques d'amorce et de résolution spatiale rencontrées. Ce second protocole a permis dans les meilleurs cas d'électrodéposer du hRuO_2 de manière spatialement résolue sur les substrats interdigités avec un espacement minimal de $10 \mu\text{m}$, deux fois plus large néanmoins que celui visé initialement. À la connaissance de l'auteur, cet espacement est tout le plus petit utilisé jusqu'à ce jour dans la littérature pour des systèmes interdigités à base de RuO_2 comme matériau actif et déposé uniquement par voie électrochimique, sans devoir passer par des étapes supplémentaires en photolithographie. Les microdispositifs réalisés sur ceux-ci, bien que présentant des fuites de charges stockées lorsque soumis à des régimes de charges et de décharge très rapides ($> 500 \text{ Hz}$), conservent une isolation électrique supérieure à $4\text{M}\Omega$ entre leurs deux électrodes. Lorsque cette déposition par VI est appliquée aux substrats multicouche titane-or-titane imaginés et conçus dans la foulée de l'élaboration du protocole #1, des systèmes miniaturisés se positionnant

avantageusement par rapport à ceux retrouvés dans la littérature sont créés. Leurs performances en termes d'énergie et de puissance sont parmi les meilleurs rapportés à ce jour. Ce dernier paramètre est bel et bien bonifié par l'emploi de substrats interdigités, bien que la résistance intrinsèque au hRuO₂ (RÉD) lors des processus de charges et de décharges ne puisse être écartée. Ces gains se répercutent sur leur temps de décharge caractéristique (τ_0), passant de plus d'une seconde pour des dépôts du protocole #1 à environ 20 ms pour les microdispositifs du protocole #2. Cet aspect témoigne de la réponse rapide du système, nécessaire aux communications sans-fil. Les systèmes interdigités finaux montrent des voltammogrammes quasi idéaux à 1 V·s⁻¹, et une rétention de plus de 90% de leur capacité initiale après 25 000 cycles de charge et de décharge, voire même 100 000. Une fois les substrats conçus, le protocole de déposition #2 requière peu de temps, est relativement simple et s'intègre parfaitement aux procédés de microfabrication en salle blanche. Tout ceci confirme que le protocole de déposition #2 pourrait avantageusement être exploité, après encore quelques améliorations, pour électrodéposer sur les substrats du LAAS-CNRS du hRuO₂ et générer des dispositifs de microstockage énergétique satisfaisant les besoins des capteurs autonomes sans fil.

	$E_{\text{SURFACIQUE, ÉLECTRODE}}$ ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ @ 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	$P_{\text{SURFACIQUE, ÉLECTRODE}}$ ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	T_0 (ms)
Protocole # 1	289 ± 11	235 ± 13	3,89 ± 0,96
Protocole # 2	29 ± 2,5	1111 ± 241	0,02

Tableau 23 : Tableau compilant les trois paramètres clés des performances électrochimiques obtenues avec les deux protocoles de dépositions élaborés au cours du projet. Les résultats sont rapportés pour des substrats multicouche Ti (100 nm) / Au(300 nm) / Ti (100 nm) de 1 cm²(protocole #1) et interdigité ($i = 100 \mu\text{m}$, $L = 1000 \mu\text{m}$, $w = 100 \mu\text{m}$ et $N = 10$) (protocole #2). Les caractérisations ont eu lieu dans une solution de H₂SO₄ de 0,5 M à 25°C.

La présente étude a ouvert la porte à de nombreuses perspectives expérimentales cadrant bien dans les objectifs initiaux de la recherche. Plusieurs avenues ont été proposées au fil de la discussion pour optimiser les paramètres de déposition, et dont il est approprié de tenir compte pour clore cet ouvrage. Ainsi, les prochains paragraphes présentent des avenues à court terme, dont les retombées positives estimées sont les plus importantes. Celles-ci s'inscrivent dans l'optique de pousser cette recherche vers des applications industrielles, qui passent par l'encapsulation des microsystèmes et leur intégration comme source énergétique sur des circuits imprimés. Ces microdispositifs permettront par conséquent des progrès dans le développement des microsystèmes intégrant la récupération et le stockage d'énergie alternative et renouvelable, tout en relevant le défi ultime d'un microdispositif de transmission sans-fil dépourvu de batterie.

Liquides ioniques et gels protiques

Il est connu que l'énergie et la puissance des microsupercondensateurs dépendent de la capacité des matériaux d'électrodes et du carré de la différence de potentiel sur laquelle ils sont opérés (éq. 10 et 11). La fenêtre de potentiel des électrolytes aqueux est limitée à environ 1.2 V en raison de la décomposition de l'eau accompagnée de dégagements d'hydrogène et d'oxygène. Dépassé cette valeur, le dioxyde de ruthénium est susceptible d'être transformé en un autre oxyde, celui-là instable et n'ayant aucun comportement pseudocapacitif, le RuO_4^{2-} . Les sulfates présents dans l'électrolyte protique utilisé pour opérer le supercondensateur peuvent également former des composés solubles avec ces espèces de valences supérieures, menant à une détérioration progressive du hRuO_2 à des potentiels plus élevés. Dans le cas des matériaux carbonés, stables à plus haut potentiel, ce problème n'est pas rencontré. Il alors est avantageux d'accroître la différence de potentiel possible en ayant recours à des solvants organiques protiques, dont le domaine de stabilité peut atteindre 2 V. Ceux-ci possèdent également un autre atout majeur pour des microdispositifs à base de hRuO_2 que les solutions aqueuses n'offrent pas : le point de fusion de ceux-ci est souvent inférieur à $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, pour des systèmes installés à bord d'un avion, la plage de températures admissibles doit nécessairement être plus grande que celle vécue lors des vols, soit entre $-40\text{ }^\circ\text{C}$ et $100\text{ }^\circ\text{C}$. Malgré cet avantage de taille sur les solutions aqueuses, la conductivité protique dans ces solvants organiques est généralement faible, ce qui limite la puissance. Des solvants organiques ayant une bonne mobilité protique seraient de ce fait un atout majeur pour continuer l'optimisation des microsupercondensateurs réalisés avec le protocole #2. Les liquides ioniques protiques (LIP), des sels fondus à température ambiante et entièrement ionisés, offrent des perspectives qui méritent certainement d'être étudiées. Ils possèdent normalement une conductivité protique acceptable, une pression de vapeur négligeable, sont non inflammables et surtout, démontrent une excellente stabilité électrochimique (fenêtre de différence de potentiel $> 3\text{ V}$), chimique et thermique. Les LIP sont considérés comme des solvants « sur mesure » dans le cadre de ce projet, car leurs propriétés (miscibilité, polarisation, viscosité, habilité à dissoudre des sels métalliques, etc.) sont régies par la nature du cation et de l'anion qui les composent. Il est estimé qu'environ un million de LIP différents peuvent être préparés, et bon nombre sont disponibles commercialement. Avec les microsupercondensateurs du protocole #2, des études préliminaires ont été entamées dans le but de vérifier les possibilités offertes par les LIP. Ces recherches ont été menées en suivant les plus récents travaux du P^R Rochefort. Théoriquement, ces sels à l'état fondu présentent des avantages certains au niveau de la fenêtre de travail en termes de différence de potentiels électriques et de

températures. Reste à savoir de façon empirique si le développement de tels électrolytes est assez avancé pour servir au niveau des supercondensateurs électrochimiques de type hRuO_2 . Les premiers résultats obtenus sont très encourageants, dépassant ceux déjà publiés dans un article traitant précisément de ce sujet [158]. Leurs squelettes sont basés sur des pyridines alkylées en position meta, ortho ou para, ainsi que sur des structures comme le 1-ethyl-3-methylimidazolium, ou le contre ion est le tétrafluoroborate ou le bis-[(trifluorométhyl)sulfonyl]amide. À ces molécules organiques est ajouté de l'acide trifluoroacétique en différentes proportions pour conférer au liquide sa nature protique, nécessaire aux stockages énergétiques avec le hRuO_2 . L'avantage principal ciblé est pour l'instant circonscrit à la plage de températures admissibles. Comme le matériau synthétisé dans cette étude est hydraté, il est fort possible que sa stabilité en potentiel se rapproche davantage de celle de l'eau que celle des LIP, ce qui limite les gains espérés en terme de fenêtre de potentiel. Conway avait d'ailleurs établi la limite d'opération du hRuO_2 à environ 1,4 V [159], et Lockhande [160] à 1,35 V. L'élargissement de la plage de température est malgré tout un atout inestimable compte tenu du cahier des charges des systèmes énergétiques embarqués à bord d'aéronefs. À l'opposé, si les LIP permettent de relever ce défi, ils présentent des inconvénients qui devront être surmontés. D'abord, ils limitent la vitesse d'opération (charge et décharge) des dispositifs, en majeure partie dû au fait que le transport des protons se fait de façon véhiculaire. Comme ces liquides sont assez visqueux, leur mobilité n'est pas optimale, et les charges ne voyagent pas aussi vite que dans les milieux aqueux où interviennent des mécanismes de Grotthuss. Ceci donne lieu à un affaissement des voltammogrammes lors du cyclage à plus hautes v_B . De surcroît, si la plage de différence de potentiel des liquides ioniques aprotiques peut atteindre 5 V, il n'en est pas de même avec ceux protiques, qui la situent davantage autour de 2 V. Finalement, ces liquides ne doivent pas être mis en contact avec l'eau, puisque même de faibles concentrations affectent radicalement leur conductivité en interférant avec les mécanismes de transport. Il y a donc là des défis à prévoir avant l'encapsulation des microdispositifs en utilisant ceux-ci, en plus que le travail doit être effectué sous atmosphère contrôlée. Malgré ces contraintes, la nécessité dans le cahier des charges d'utiliser un électrolyte organique vers l'atteinte des objectifs finaux obligera à éventuellement faire le saut vers des électrolytes non aqueux. Pour faciliter l'utilisation des LIP et l'encapsulation éventuelle, des gels ioniques protiques sont également disponibles, avec l'avantage que ceux-ci possèdent une tenue mécanique que n'offrent pas des composés à l'état liquide.

Autres substrats

Finalement, d'autres substrats pourraient être mis à contribution pour valider les explications dans cet ouvrage. C'est le cas par exemple des substrats nanostructurés comme des nanofils ou des nanotubes d'un matériau fortement conducteur électriquement, qui peuvent être créés *in situ* à partir de membranes poreuses d'aluminium. Si le protocole #2 peut être appliqué à ceux-ci, une distinction claire entre le matériau électrodéposé et son substrat pourra être faite. La spécificité présagée de ce protocole pour des systèmes de faibles dimensions et pour des géométries particulières comme celle interdigitée laisse entrevoir l'obtention de résultats intéressants. Vu la quantité impressionnante de techniques développées dans les dernières années pour concevoir des nanostructures toujours plus performantes, les pistes envisageables sont nombreuses. Par exemple, tout le volet des supercondensateurs hybrides, composés de substrats de carbone nanostructurés (nanotubes, nanomurs et nanomatériaux présentant de grande surface active électrochimiquement) demeure un champ très prometteur [161]. Par exemple, il est possible d'envisager la réalisation de structures nanométriques tridimensionnelles directement sur les doigts d'un système interdigité, permettant ultimement l'utilisation de la quasi-totalité du pouvoir théorique de stockage du matériau en plus de le rendre puissant. Il a aussi été démontré que le volet de l'adhérence est un élément qui ne doit pas être négligé afin d'obtenir des dispositifs performants; il en va de même pour celui de la conductivité électronique des substrats. Ceux composés de multicouche titane-or-titane ont permis de réunir ces deux qualités, et des travaux sont en cours afin de rendre des surfaces d'or de substrats interdigités plus poreuses via des techniques électrochimiques [162]. Ces cavités pourraient ainsi améliorer la tenue mécanique des dépôts sur l'or, et la couche superficielle de titane moins conductrice pourrait alors être retirée.

Déposer avec l'un ou l'autre des deux protocoles développés dans cet ouvrage, en fonction des besoins (énergie maximale pour le protocole #1 ou résolution spatiale en électrodéposition conduisant à une puissance maximale pour le protocole #2) permettrait d'exploiter au maximum de nouveaux substrats mis à l'étude. Ceux-ci devraient être élaborés de telle sorte de maximiser les surfaces actives par unité de volume, conduisant à des performances supérieures lorsque adjoints du hRuO_2 comme couche active. Ces idées pavent la voie à des systèmes de microstockage énergétique de prochaine génération.

Appendice A

Fabrication des microdispositifs par photolithographie

ÉTAPES INITIALES

Nature du substrat

Le substrat utilisé est un disque de quatre pouces de diamètre de silicium orienté (100) dopé au bore (dopage de type P). La nomenclature utilisée pour ce matériau est (100)P(Bore). La résistivité de celui-ci est de $8-12 \Omega \cdot \text{cm}$ pour une épaisseur de $525 \pm 25 \mu\text{m}$.

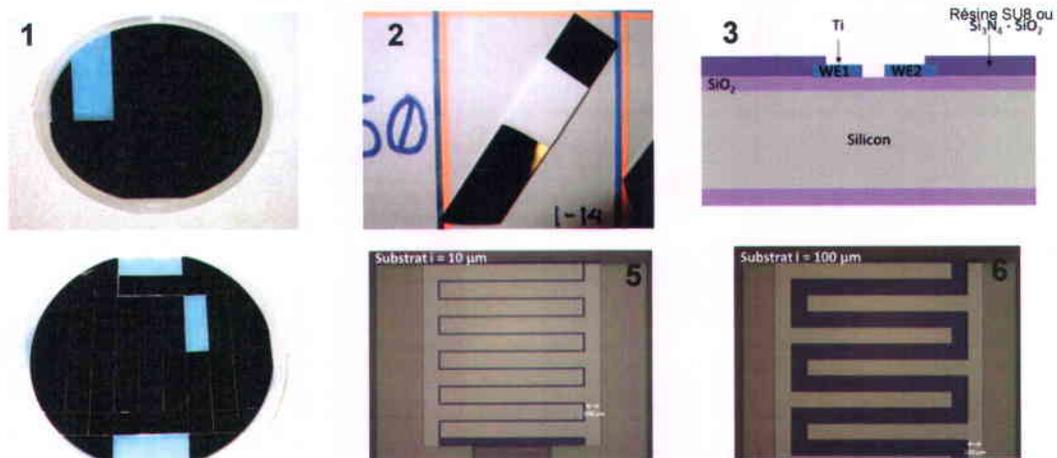


Figure 1 : Clichés (1) d'un disque de lamelles recouvertes de résine de découpe; (2) d'une lamelle pleine ayant servi à un dépôt du protocole #1; (3) d'un schéma d'un substrat interdigité (avec WE1 et WE2 les électrodes métalliques sur lesquelles est déposé le hRuO_2); (4) d'un disque de lamelles de microdispositifs (3 sur chacune) recouvertes de résine de découpe; (5) un des trois substrats interdigités retrouvés sur une même lamelle ($i = 10 \mu\text{m}$) et nettoyé de sa résine de découpe; (6) un des trois substrats interdigités retrouvés sur une même lamelle ($i = 100 \mu\text{m}$) et nettoyé de sa résine de découpe.

Conception du masque et nettoyage avant utilisation

Pour fabriquer les masques requis, la photolithographie par écriture directe au laser est employée. Le procédé débute avec une plaque de verre que l'on recouvre d'une couche de chrome bloquant les rayons ultraviolets, puis d'une couche de photorésine positive. L'exposition de la résine est dans ce cas effectuée point par point à l'aide d'un faisceau laser à 442 nm selon un motif défini dans un logiciel graphique en vue d'obtenir la précision souhaitée. Un ordinateur contrôle le déplacement de la plaque de verre et l'intensité lumineuse du rayonnement. Après le retrait de la résine exposée, les régions dégagées de celle-ci subissent une attaque chimique destinée à graver localement le chrome. Dans les endroits maintenant dépourvus de chrome, le verre est découvert. Ces régions deviennent alors transparentes aux rayons ultraviolets, et le masque fabriqué peut être utilisé en photolithographie classique. L'écriture directe au faisceau laser est une méthode très souple, puisque le motif désiré peut être complexe et unique en

fonction de la résolution du laser (résolution optimale d'environ 0,8 μm). Toutefois, le temps d'exposition est beaucoup plus long qu'en photolithographie classique, où toute la surface est exposée simultanément. Il est à souligner que les masques pour résine négative et positive ne sont pas les mêmes pour un même motif.

Une fois le masque prêt, celui-ci peut servir de matrice à de nombreuses reprises. Un nettoyant (RT2) à base d'acide sulfochromique est utilisé pour le nettoyer avant chaque utilisation. Ceci permet de retirer les résidus de résines et les impuretés organiques pouvant y être collées. Un trempage de deux minutes dans la solution RT2 suivi d'un rinçage à l'eau déionisée et finalement d'un séchage à l'azote comprimé suffisent. Pour terminer, le masque est déshydraté à 100 °C dans une étuve sous air pendant 20 minutes, et séché une dernière fois au jet d'azote comprimé.

Oxydation du substrat

Le disque de silicium est inséré à 600°C dans la chambre réactionnelle, puis la température est portée à 1000 °C pour la durée du traitement. Comme les deux faces du silicium sont exposées à la nature oxydante du gaz durant le traitement thermique, une couche d'oxyde se forme (des deux côtés de celui-ci). Afin d'isoler électriquement et de manière adéquate le substrat, une épaisseur de SiO_2 de 480 nm est visée.

PREMIÈRE PHOTOLITHOGRAPHIE

Nettoyage et déshydratation du substrat Si/SiO₂

De façon à éliminer tout résidu organique qui pourrait avoir été adsorbé à la surface de la couche SiO_2 avant l'application de la résine, une étape de nettoyage est requise. Elle consiste à nettoyer le substrat dans le mélange sulfochromique (RT2) pendant 2 minutes. Le substrat est ensuite rincé abondamment à l'eau pendant au moins 30 secondes. Puis, celui-ci séjourne dans l'étuve à 160°C pendant 15 minutes (déshydratation). Une couche hydrophobe de HMDS (hexaméthylsilazane) est ensuite déposée sur le substrat à 150°C. Ces deux dernières étapes rendent la surface hydrophobe de SiO_2 , ce qui donne une meilleure adhérence à la résine sur le SiO_2 . Le substrat est maintenant prêt à être transformé en système interdigité, en y apposant un motif de manière positive ou négative. Dans tous les cas, trois systèmes interdigités comprenant

chacun deux électrodes sont réalisés sur chacune des lamelles, qui seront ultérieurement découpées dans le disque.

Application et enduction de la résine

Pour la fabrication des microdispositifs utilisés dans ce projet, une résine de type négative (les parties exposées au UV vont demeurer après le développement) a été choisie (nLOF 2,5 μm) pour ses bonnes propriétés mécaniques durant la métallisation ainsi que pour faciliter son retrait à l'acétone une fois insolée, le tout suivi d'un lift-off. L'épaisseur (e) de la résine est choisie selon le rapport $e_{\text{résine}} > 3 \text{ fois } e_{\text{métaux}}$ pour assurer un bon lift-off après métallisation. Le substrat doit d'abord être disposé sur une plaque tournante. Un volume de 3 mL de résine doit ensuite être appliqué à la pipette, de sorte que les deux tiers du substrat soient bien recouverts. Si une trop grande quantité de résine est déposée, il y aura formation de stries étoilées indésirables durant l'enduction et son épaisseur n'est pas assurée. Finalement, la rotation du substrat est fixée à 5000 RPM, à une accélération de $5000 \text{ RPM}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un temps d'enduction de 30 secondes.

Recuit de la résine

Une fois la résine enduite, le substrat doit être recuit à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 60 secondes. Ensuite, le détourage doit être réalisé. Ceci est rendu nécessaire car sur le pourtour du substrat, l'épaisseur de résine est plus importante qu'au centre compte tenu de la distribution des forces centrifuges. Le détourage peut être fait manuellement à l'aide d'une seringue remplie d'acétone. La méthode utilisée est la même que pour l'enduction (disque en rotation à 5000 RPM, à une accélération de $5000 \text{ RPM}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 30 secondes) avec un jet d'acétone sur les trois premiers mm extérieurs du substrat. L'omission de procéder au détourage conduit à une mauvaise adhésion entre le substrat et le masque de la résine, due à la non uniformité de la surface en contact des deux disques, et par le fait même à un piètre résultat suite à l'exposition. L'enduction, le recuit et le détourage peuvent être réalisés manuellement, mais le sont de préférence avec le robot *EVG 120* pour plus de reproductibilité et rapidité.

Insolation, post-recuit et développement

Le substrat Si/SiO₂ recouvert de la résine nLOF 2,5 μm est ensuite insolé en l'exposant aux rayons ultraviolets à travers le masque indiqué précédemment. Une fois insolées, toutes les

parties exposées au rayonnement voient leurs caractéristiques modifiées. La plaque subit un post-recuit à 110°C pendant 60 secondes avant d'être développée pour compléter les réactions chimiques entre les composantes de la résine. Les parties exposées au UV seront restées après développement. On obtient donc la résine avec les motifs inversés des électrodes interdigitées.

Déposition de la couche métallique conductrice

Les films conducteurs de couche simple de titane ou de tri-couches titane/or/titane ont été réalisés par déposition physique en phase vapeur. Le LAAS-CNRS possède différentes chambres de déposition permettant d'accueillir un ou plusieurs substrats à la fois. Un creuset rempli de granules du métal (M) à déposer est chauffé à une température supérieure à sa température de sublimation par chauffage résistif. La face de déposition du substrat de Si/SiO₂ est orientée vers le creuset. Le métal est condensé à la surface du substrat qui maintenu à température pièce dans une chambre à vide. Fait important à noter, dans le cas des substrats d'or, il est nécessaire de passer par une pré-couche d'accroche de titane d'environ 100 nm.

Retrait de la résine et de la couche métallique non désirée

Après métallisation, la plaque est trempée dans l'acétone pendant une nuit pour enlever le nLOF et également les métaux qui sont déposés à sa surface. On obtient donc les microdispositifs métalliques déposés sur SiO₂; le substrat est désormais nommé «collecteur de courant.»

Recuit du collecteur de courant (uniquement pour l'or)

Aucun recuit n'a été effectué pour les lamelles de 1 cm² utilisées comme substrats dans le cadre des résultats rapportés dans cet ouvrage. Pour d'autres essais non rapportés, certains d'entre eux ont été recuits durant 20 minutes sous azote et pour des températures de 150, 250 ou 450 °C, mais les contraintes mécaniques trop importantes générées ont conduit à l'abandon de cette étape. Si des substrats plans non patternés sont souhaités, la préparation de ceux-ci est terminée à cette étape. Pour les substrats interdigités, les étapes subséquentes permettent d'obtenir un motif dans la couche métallique. Il n'y avait que le substrat d'Or qui a été recuit à 250°C sous l'azote pendant 20 minutes. Les autres substrats n'ont pas été recuits à cause de la formation à haute température d'une couche passive de l'oxyde à la surface du métal.

Deuxième photolithographie pour la couche passive

Pour définir la surface exacte des électrodes qui seront actives électrochimiquement dans le bain de déposition, les parties souhaitées non actives des du collecteur de courant ont été passivées en déposant soit une couche isolante de Si_3N_4 (40 nm)/ SiO_2 (1 μm), soit une couche de résine négative SU8 du dessus. Une fois ces deux couches passives déposées sur toute la plaque, il faut faire une deuxième photolithographie avec l'alignement de sorte que les doigts interdigités soient correctement exposés au bain de déposition lors du dépôt du matériau actif.

Si la couche passive est Si_3N_4 (40 nm)/ SiO_2 (1 μm), la résine utilisée est une résine positive ECI 1,2 μm , déposée sur le collecteur de courant. Le substrat est préalablement rincé à l'acétone, puis est déposée une couche de 1,2 μm de résine ECI. Le procédé de déposition de cette résine comporte les mêmes étapes que celles de la résine nLOF 2,5 μm . Par contre, un recuit à 115°C pendant 60 secondes est en plus nécessaire après le développement pour assurer une bonne résistance au milieu très corrosif, comme celui de la gravure RIE (Reactive-Ion Etching) en utilisant le CF_4 comme l'agent corrosif. Un alignement du deuxième masque et du substrat de / $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{M}/\text{ECI}$ 1,2 μm , suivi de l'insolation et du développement ont été réalisés. La routine d'alignement / insolation est conduite avec le robot *EVG 620* et le *Stepper FPA-3000iA* de Canon®, offrant une résolution aux dizaines de nm. La première étape consiste à faire le focus sur le masque. L'alignement est ajusté et validé avec les mirettes situées sur le celui-ci, (une vis-à-vis chaque objectif), puis le masque est tourné dans le but d'en ajuster les motifs en latéral. Le substrat / $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{M}$ peut alors être positionné. Dans les cas où le substrat visé est tout titane et sans motif, l'alignement par rapport le masque n'est pas requis. Ensuite, le contact est forcé entre le masque et le substrat par contact par vacuum (ou contact dur). Il est aussi nécessaire de faire un post-recuit à 110°C pendant 60 secondes avant le développement pour compléter les réactions chimiques entre les composantes de la résine. Après le développement, les doigts des électrodes sont maintenant recouverts par la couche $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, les autres parties sont recouvertes par $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ et ECI. La gravure ionique réactive est utilisée pour démasquer les doigts (graver $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$) des électrodes mais laisser masqués les collecteurs de courant de celles-ci.

Si la couche passive est SU8 800 nm, compte tenu des problèmes comme la surgravure (CF_4 grave simultanément $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ et Ti), la couche de titane au-dessous de Si_3N_4 dans le cas des collecteur de courant Ti (500 nm) ou Ti(100nm)/Au(300nm)/Ti(100nm), le masque avec SU8 est privilégié. La résine SU8 est négative, et après être exposé aux rayons UV, elle devient inerte

dans les milieux acides ou basiques peu agressifs, comme le bain de déposition du hRuO_2 . Un autre avantage d'utiliser le SU8 comme couche passive est la simplicité de production, en une seule étape suivant le développement

Découpe

Pour les substrats plans comme pour les systèmes interdigités, les disques sont découpés en 10 lamelles de 0,97 cm x 3 cm. Préalablement à la découpe des lamelles, le disque est recouvert d'une résine de protection empêchant la couche métallique de se désolidariser du reste de l'assemblage au niveau des bordures des traits de découpe.

Appendice B

Batterie de tests d'adhérence réalisée sur des dépôts du protocole #1

Une batterie de tests a été élaborée pour vérifier de manière empirique et qualitative l'adhérence de certains dépôts du protocole #1. Elle se compose de quatre parties distinctes, entrecoupées de mesures de la C_S et de la prise de photos au microscope optique muni d'une caméra intégrée. Les clichés sont acquis avec un objectif de 5 X, un gain 3,5 X et une exposition de 612 ms. La batterie de ces tests se divise donc en quatre tests, qui vont comme suit :

I. TEST «BATTEMENTS-PLONGES»: 50 tapes identiques avec le bout de l'index sur le côté du substrat, à un rythme rapide et régulier, suivies de 50 plongées rapides dans une solution 0,5 M en H_2SO_4 ;

II. TEST DU BAIN À ULTRASONS: Les dépôts sont plongés individuellement dans un bécher contenant une solution 0,5 M en H_2SO_4 pour une durée de 10 secondes, lequel est placé au bain à ultrasons à puissance moyenne et à la fréquence la plus élevée;

III. TEST DES BASSES FRÉQUENCES ET DU RUBAN ADHÉSIF: Toujours dans un bécher contenant une solution 0,5 M en H_2SO_4 , les dépôts sont suspendus simultanément sur un support universel à huit pouces du centre d'un haut-parleur de basses fréquences (25-125 Hz) durant lecture d'une piste sonore d'environ 6 minutes. Des suites d'un séchage à l'air de 30 minutes, un morceau de ruban adhésif est fermement collé en le pressant sur le dépôt et décollé à trois reprises, avec un bout inutilisé de ruban entre chaque essai;

IV. TEST DE STABILITÉ PAR VC: Les dépôts sont plongés dans une cellule contenant une solution 0,5 M en H_2SO_4 , puis 20 000 cycles en voltampérométrie cyclique entre 0,05 et 0,90 V sont réalisés à un v_B de $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Références Bibliographiques

- [1] Agence Internationale de l'Énergie (2012). « Key world energy statistics ». *IEA Publications*, Paris. 80 p.
- [2] Ibid.
- [3] Diagne B (2007). « Étude et modélisation compacte d'un transistor MOS SOI double-grille dédié à la conception ». Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 235 p.
- [4] David Pech et al (2010). « Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon ». *Nature Nanotechnology* 5(9): 651–654.
- [5] Conway BE, Birss V et Wojtowicz J (1997). « The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors ». *J. Power Sources* 66: 1-14.
- [6] Simon P et Gogotsi P (2008). « Materials for Electrochemical Capacitors ». *Nat. Mater.* 7(11): 845–54.
- [7] Lokhande CD, Dubal DP et Joo OS (2011). « Metal oxide thin film based supercapacitors ». *Current Applied Physics* 11(3): 255–270.
- [8] Wikipédia (2013). Terme de recherche : *Accumulateur électrique*. http://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur_%C3%A9lectrique (page visitée le 21 janvier 2013).
- [9] Wikipédia (2013). Terme de recherche : *Condensateur (électricité)*. http://fr.wikipedia.org/wiki/Condensateur_%28%C3%A9lectricit%C3%A9%29 (Visitée le 21 janvier 2013).
- [10] Wikipédia (2013). Terme de recherche : *Condensateur (électricité)*. http://fr.wikipedia.org/wiki/Condensateur_%28%C3%A9lectricit%C3%A9%29 (Visitée le 21 janvier 2013).
- [11] Wu ZS, Parvez K, Feng X et Müllen K (2013). « Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities ». *Nature Communications* 4 (2487): 1-8.
- [12] Hu CC (2001). « Effects of preparation variables on the deposition rate and physicochemical properties of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors ». *Electrochim. Acta* 46(22): 3431-3444.
- [13] Jang JH et al. (2006). « Supercapacitor Performance of hydrous ruthenium oxide electrodes prepared by electrophoretic deposition ». *J. Electrochem. Soc.* 153(2): A321-A328.
- [14] Park S, Kim J et Kim K (2010). « Pseudocapacitive properties of nano-structured anhydrous ruthenium oxide thin film prepared by electrostatic spray deposition and electrochemical lithiation / delithiation ». *Fuel Cells* 5: 865–872.
- [15] Bi RR, Wu XL, Cao FF, Jiang Y, Guo YG et Wan LJ (2010). « Highly dispersed RuO₂ nanoparticules on carbon nanotubes : facile synthesis and enhanced supercapacitance performance ». *J. Phys. Chem.* 114: 2448-2451.
- [16] Sassoie C et al. (2011). « A sustainable aqueous route to highly stable suspensions of monodispersed nano ruthenia ». *Green Chem.* 13: 3230–3237.
- [17] Chang KH et Chi-Chang Hu CC (2006). « Coalescence inhibition of hydrous RuO₂ crystallites prepared by a hydrothermal method ». *Appl. Phys. Lett.* 88(19): 193102.
- [18] Lin Y et al. (2008). « Synthesis of ruthenium dioxide nanoparticles by a two-phase route and their electrochemical properties ». *J. Phys. Chem. C* 112(42): 16219–16224.
- [19] Hu CC, Guo HY, Chang KH et Huang CC (2009). « Anodic composite deposition of RuO₂·xH₂O–TiO₂ for electrochemical supercapacitors ». *Electrochem. Comm.* 11(8): 1631-1634.

-
- [20] Ahn YR, Song MY, Jo SM, Park CR et Kim DY (2006). « Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates ». *Nanotechnology* 17(12): 2865-2869.
- [21] Zhitomirsky I (1998) Cathodic electrosynthesis of titanium and ruthenium oxides ». *Mat. Lett.* 33(5-6): 305-310.
- [22] Susanti D, Tsai DS, Huang YS, Korotcov A et Chung WH (2007). « Structures and electrochemical capacitive properties of RuO₂ vertical nanorods encased in hydrous RuO₂ ». *J. Phys. Chem. C* 111(26): 9530-9537.
- [23] Jow JJ, Lee HJ, Chen HR, Wu MS et Wei TY (2006). « Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl₃ solutions ». *Electrochim. Acta* 52: 2625-2633.
- [24] Hyun TS, Tuller HL, Youn DY, Kim HG et Kim ID (2010). « Facile synthesis and electrochemical properties of RuO₂ nanofibers with ionically conducting hydrous layer ». *J. Mat. Chem.* 20 (41): 9172-9179.
- [25] Chamoulaud G et Belanger D (2007). « Metal Oxide Materials and Collector Efficiency in Electrochemical Supercapacitors : First Annual Report ». DRDC – Atlantic (rapport de contrat 2007-233). 80 p.
- [26] Rard JA (1985). « Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its organic compounds and aqueous species ». *Chem. Rev.* 85(1): 1-39.
- [27] Galizzioli D, Tantardini F et Trasatti S (1974). « Ruthenium dioxide : a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes ». *J. Appl. Electrochem.* 4: 57-67.
- [28] Park BO, Lokhande CD, Park HS, Jung KD et Joo OS (2004). « Electrodeposited ruthenium oxide (RuO₂) films for electrochemical supercapacitors ». *J. Mat. Sci.* 39(13): 4313-4317.
- [29] Kurzweil K (2009). « Metal Oxides and ion-exchanging surfaces as pH sensors in liquids: state-of-the-art and outlook ». *Sensors* 9: 4955-4985.
- [30] Sugimoto W, Kizaki T, Yokoshima K, Murakami Y et Takasu T (2004). « Evaluation of the pseudocapacitance in RuO₂ with a RuO₂/GC thin film electrode ». *Electrochim. Acta* 49: 313-320.
- [31] Fang WC, Huang JH, Chen LC, Oliver SYL et Chen KH (2006). « Effect of temperature annealing on capacitive and structural properties of hydrous ruthenium oxides ». *J. Power Sources* 160, 1506-1510.
- [32] Rochefort D, Dabo P, Guay D et Sherwood PMA (2003). « XPS investigations of thermally prepared RuO₂ electrodes in reductive conditions ». *Electrochim. Acta* 48 (2003): 4245-4252.
- [33] Hu CC, Chen WC et Chang KH (2004). « How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors ». *J. Electrochem. Soc.* 151(2): A281-A290.
- [34] Soudan P, Gaudet J, Guay D, Bélanger D et Schulz R (2002). « Electrochemical properties of ruthenium-based nanocrystalline materials as electrodes for supercapacitors ». *Chem. Mater.* 14: 1210-1215.
- [35] CC et Chang KH (2000). « Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors : effects of codepositing iridium oxide ». *Electrochim. Acta* 45: 2685 – 2696.
- [36] Yoon YS et al (2006). « Characteristics of thin film supercapacitor with ruthenium oxide electrode and Ta₂O_{5+x} solid oxide thin film electrolyte ». *J. Electroceram.* 17 (2-4): 639-643.
- [37] Arnold CB et al. (2003). « Direct-write planar microultracapacitors by laser engineering ». *J. Electrochem. Soc.* 150 (5): A571-A575.

-
- [38] McKeown DA., Hagans PL, Carette LPL, Russell AE, Swider KE et Rolison DR (1999). « Structure of hydrous ruthenium oxides : implications for charge storage ». *J. Phys. Chem. B* 103: 4825-4832.
- [39] Hu CC, Chang KH, Lin MC et Wu YT (2006). « Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors ». *Nano Letters* 6(12): 2690-2695.
- [40] Sugimoto W, Iwata H, Yokoshima K, Murakami Y et Takasu Y (2005). « Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: the origin of large capacitance ». *J. Phys. Chem. B* 109(15): 7330-7338.
- [41] Gaudet J et Brunet M (2010). « Dépôts de RuO₂ sur microélectrodes Si/ SiO₂ / Ti / Au (session conjointe - juillet 2010) ». Rapport interne : 15 p.
- [42] Hu CC et Huang YH (1999). « Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors ». *J. Electrochem. Soc.* 146(7): 2465-2471
- [43] Simon P et Gogotsi P (2008). « Materials for Electrochemical Capacitors ». *Nat. Mater.* 7(11): 845-54.
- [44] Kim IH, Kim JH, and Kim KB (2005). « Electrochemical characterization of electrochemically prepared ruthenium oxide/carbon nanotube electrode for supercapacitor application ». *Electrochemical and Solid-State Letters* 8(7): A369-A372.
- [45] Chervin CN, Lubers AM, Long JW et Rolison DR (2010). « Effect of temperature and atmosphere on the conductivity of single-thick-unit ruthenium dioxide ». *J. Electroanal. Chem.* 644: 155-163.
- [46] Zheng YZ, Ding HY et Zhang ML (2008). « Hydrous ruthenium oxide thin film electrodes prepared by cathodic electrodeposition for supercapacitors ». *Thin Solid Films* 516, 7381-7385.
- [47] Conway BE (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New-York, New-York : Kluwer Academic/Plenum Publishing, 698 p.
- [48] Wikipédia (2013). Terme de recherche : Condensateur (électricité). http://fr.wikipedia.org/wiki/Condensateur_%28%C3%A9lectricit%C3%A9%29 (Visitée le 09 août 2013)
- [49] Conway BE (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New-York, New-York : Kluwer Academic/Plenum Publishing, 698 p.
- [50] Kim IH et Kim KB (2006). « Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications ». *J. Electrochem. Soc.* 153(2): A383-A389.
- [51] Conway BE (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New-York, New-York : Kluwer Academic/Plenum Publishing, 698 p.
- [52] Ibid.
- [53] Ibid.
- [54] Halper MS et Ellenbogen JC (2006). *Supercapacitors: a brief overview*. MITRE Nanosystems Group, McLean: 41 p.
- [55] Naoi K et Morita M (2008). « Advanced polymers as active materials and electrolytes for electrochemical capacitors and hybrid capacitor systems ». *Electrochem. Soc. Interface* 17(1): 44-48.
- [56] Arbizzani C, Mastragostino M et al. (1996). « Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study ». *Electrochim. Acta* 41(1): 21-26.

-
- [57] Arbizzani C, Mastragostino M et al. (2001). « New trends in electrochemical supercapacitors ». *J. Power Sources* 100(1-2): 164-170.
- [58] Conway BE (1991). « Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage ». *J. Electrochem. Soc.* 138(6): 1539-1548.
- [59] Kim IH et Kim KB (2001). « Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors ». *Electrochem. Solid State Lett.* 4(5): A62-A64.
- [60] Lokhande CD, Dubal DP et Joo OS (2011). «Metal oxide thin film based supercapacitors ». *Current Applied Physics* 11(3): 255–270.
- [61] Lokhande CD et al. (2010). « The growth mechanism and supercapacitor study of anodically deposited amorphous ruthenium oxide films ». *Curr. Appl. Phys.* 10: 99–103.
- [62] Hu CC, Chen WC et Chang KH (2004). « How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors ». *J. Electrochem. Soc.* 151(2): A281-A290.
- [63] Conway BE (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New-York , New-York : Kluwer Academic/Plenum Publishing, 698 p.
- [64] Griffith, WP (1967). *The Chemistry of the rarer platinum metals (Os, Ru, Ir and Rh)*. Londres, Royaume-Uni: Wiley-Interscience.
- [65] Emsley J (2003). *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, Royaume-Uni: Oxford University Press, p.368–370.
- [66] Wolfram Research Inc (2013). *Period Table technical datas*.
<http://www.periodictable.com/Elements/079/data.html> (page visitée le 09 août 2013).
- [67] Goodenough JB (1963). « Magnetism and the Chemical Bond ». Dans *Interscience Monograph on Chemistry, Inorganic Chemistry Section, Vol. 1*. Londres, Royaume-Uni: John Willey et Sons, p.
- [68] Goodenough JB (1965) *Bull. Soc. Chim.* 4: 1200.
- [69] Mills B (2013). *Rutile unit cell 3d balls*. Tiré de Wikipédia.
<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rutile-unit-cell-3D-balls.png> (page visitée le 09 août 2013).
- [70] Rogers DB, Shannon RD, Sleight AW et Gillson JL (1969). « Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures ». *Inorg. Chem.* 8(4): 841-849.
- [71] Ibid.
- [72] Long JW, Swider KE, Merbacher CL et Rolison DR (1999). « Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO₂ solids: The nature of capacitance in nanostructured materials ». *Langmuir* 15(3): 780-785.
- [73] Sugimoto W, Iwata H, Yokoshima K, Murakami Y et Takasu Y (2005). « Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: the origin of large capacitance ». *J. Phys. Chem. B* 109(15): 7330–7338.
- [74] Zheng JP, Cygan PJ et Jow TR (1995). « Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors ». *J. Electrochem. Soc.* 142(8): 2699-2703.
- [75] Vuković M et Čukman D (1999). « Electrochemical quartz microbalance study of electrodeposited ruthenium ». *J. Electroanal. Chem.* 474: 167-173.
- [76] Hu CC, Chang KH, Lin MC et Wu YT (2006). « Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors ». *Nano Letters* 6(12): 2690–2695.
- [77] Rogers DB, Shannon RD, Sleight AW et Gillson JL (1969). « Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures ». *Inorg. Chem.* 8(4): 841-849.
- [78] Rard JA (1985). « Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its organic compounds and aqueous species ». *Chem. Rev.* 85(1): 1-39.
- [79] Ibid.

-
- [80] Brémard C et Tridot G (1974). *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 278, 1413.
- [81] Zhitomirsky I (1997). «Ruthenium oxide deposits prepared by cathodic electrosynthesis ». *Materials Letters* 31(1-2): 155-159.
- [82] Zhou Y, Phillips RJ et Switzer JA (1995). « Electrochemical synthesis and sintering of nanocrystalline cerium (IV) oxide powders ». *J. Am. Ceram. Soc.* 78 :981-985.
- [83] Gal-Or L., Silberman I et Chaim R (1991). « Electrolytic ZrO₂ coatings. I. Electrochemical aspects ». *J. Electrochem. Soc.* 138: 1939-1942.
- [84] Zheng YZ, Ding HY et Zhang ML (2008). «Hydrous ruthenium oxide thin film electrodes prepared by cathodic electrodeposition for supercapacitors ». *Thin Solid Films* 516, 7381-7385.
- [85] Jow JJ, Lee HJ, Chen HR, Wu MS et Wei TY (2006). «Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl₃ solutions ». *Electrochim. Acta* 52: 2625-2633.
- [86] Hu CC et al. (2002). « Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursor transformation ». *J. Power Sources* 112: 401-409.
- [87] Ibid.
- [88] Jow JJ, Lee HJ, Chen HR, Wu MS et Wei TY (2006). «Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl₃ solutions ». *Electrochim. Acta* 52: 2625-2633.
- [89] Zhitomirsky I (1997). «Ruthenium oxide deposits prepared by cathodic electrosynthesis ». *Materials Letters* 31(1-2): 155-159.
- [90] Jow JJ, Lee HJ, Chen HR, Wu MS et Wei TY (2006). «Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl₃ solutions ». *Electrochim. Acta* 52: 2625-2633.
- [91] Hu CC et Huang YH (1999) Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 146(7): 2465-2471.
- [92] Lui T, Pell WG et Conway BE (1997) Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes. *Electrochem. Acta* 42 (24): 3541–3552.
- [93] Jow JJ, Lee HJ, Chen HR, Wu MS et Wei TY (2006). «Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl₃ solutions ». *Electrochim. Acta* 52: 2625-2633.
- [94] Hu CC, Liu MJ et Chang KH (2008). « Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors : effects of the AcO – concentration , plating temperature , and oxide loading ». *Electrochim. Acta* 53: 2679–2687.
- [95] Hu CC (2001). « Effects of preparation variables on the deposition rate and physicochemical properties of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors ». *Electrochim. Acta* 46(22): 3431-3444.
- [96] Hu CC et al. (2002). «Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursor transformation ». *J. Power Sources* 112: 401-409.
- [97] Gaudet J et Brunet M (2010) *Dépôts de RuO₂ sur microélectrodes Si / SiO₂ / Ti / Au (session conjointe - juillet 2010)*. Rapport interne. 15 p.
- [98] Hu CC et Huang YH (1999) Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 146(7): 2465-2471
- [99] Roberge PR (1999) *Hanbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, New-York. p. 1031.
- [100] Hu CC et Huang YH (1999). « Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors ». *J. Electrochem. Soc.* 146(7): 2465-2471.

-
- [101] Gaudet J (2010) Rapport sur l'étude de la stabilité des dépôts de RuO₂ suivant les conditions de cyclage électrochimique. Rapport interne, 15 p.
- [102] Hu CC, Chen WC et Chang KH (2004) How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* 151(2): A281-A290.
- [103] Ibid.
- [104] Pech D (2009). *Intégration de Microsupercondensateurs*. Présentation Powerpoint dans le cadre d'une réunion de travail, 27 diapositives.
- [105] Olthuis W, Streekstra W et Bergveld P (1995) Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. *Sensors And Actuators* 25: 252-256.
- [106] Conway BE, Birss V et Wojtowicz J (1997). « The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors ». *J. Power Sources* 66: 1-14.
- [107] Hyun TS, Tuller HL, Youn DY, Kim HG et Kim ID (2010) « Facile synthesis and electrochemical properties of RuO₂ nanofibers with ionically conducting hydrous layer ». *J. Mat. Chem.* 20 (41): 9172-9179.
- [108] Shiller CA et Strunz W (2001). « The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models ». *Electrochim. Acta* 46 (24-25): 3619-3625.
- [109] MacDonald JR et Barsoukov E (2005). *Impedance Spectroscopy - Theory, Experimental and Applications*. New-Jersey, États-Unis: Wiley-Interscience, 606 p.
- [110] Shiller CA et Strunz W (2001). « The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models ». *Electrochim. Acta* 46 (24-25): 3619-3625.
- [111] Sugimoto W, Iwata H, Yokoshima K, Murakami Y et Takasu Y (2005). « Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: the origin of large capacitance ». *J. Phys. Chem. B* 109(15): 7330-7338.
- [112] Conway BE (1999) *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic/Plenum Publishing, New-York. 698 p.
- [113] Vezvaiea M, Noël JJ, Tuna Z et Shoesmith DW. «Hydrogen Absorption into Titanium under Cathodic Polarization: An *In-situ* Neutron Reflectometry and EIS Study.» *J. Electrochem. Soc.* 160 (9): C414-C422.
- [114] Batzill M et Diebold U (2003). « The surface science of titanium dioxide». *Surf. Sci. Rep.* 48(5-8): 53-229.
- [115] Wikipédia (2013). *Terme de recherche : Coagulation-floculation*. http://fr.wikipedia.org/wiki/Coagulation-floculation#Les_particules_collo.C3.AFdales
- [116] Rard JA (1985). « Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its organic compounds and aqueous species ». *Chem. Rev.* 85(1): 1-39.
- [117] Zhitomirsky I (1997). « Ruthenium oxide deposits prepared by cathodic electrosynthesis ». *Materials Letters* 31(1-2): 155-159.
- [118] Vuković M et Čukman D (1999). « Electrochemical quartz microbalance study of electrodeposited ruthenium ». *J. Electroanal. Chem.* 474: 167-173.
- [119] Ahn YR, Song MY, Jo SM, Park CR et Kim DY (2006). « Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates ». *Nanotechnology* 17(12): 2865-2869.
- [120] Gaudet J (2010). *Étude par microbalance de la vitesse d'électrodéposition d'oxyde de ruthénium à partir de solutions de RuCl₃.xH₂O*. Rapport interne, novembre 2010. 11 p.
- [121] Batzill M et Diebold U (2003). « The surface science of titanium dioxide». *Surf. Sci. Rep.* 48(5-8): 53-229.
- [122] Hashimoto K et Sakata T (1984). «Catalytic properties of ruthenium oxide on n-type semiconductors under illumination ». *J. Phys. Chem.* 88 (22): 5214-5221.
- [123] Duonghong D, Borgarello E et Grätzel E (1981). *J. Am. Chem. Soc.* 103: 4665.

- [124] Hu CC et Huang YH (1999). « Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors ». *J. Electrochem. Soc.* 146(7): 2465-2471.
- [125] Vuković M et Čukman D (1999). « Electrochemical quartz microbalance study of electrodeposited ruthenium ». *J. Electroanal. Chem.* 474: 167-173.
- [126] McKeown DA., Hagans PL, Carette LPL, Russell AE, Swider KE et Rolison DR (1999). « Structure of hydrous ruthenium oxides : implications for charge storage ». *J. Phys. Chem. B* 103: 4825-4832.
- [127] Sugimoto W, Iwata H, Yokoshima K, Murakami Y et Takasu Y (2005). « Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: the origin of large capacitance ». *J. Phys. Chem. B* 109(15): 7330-7338.
- [128] Conway BE (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New-York, New-York : Kluwer Academic/Plenum Publishing, 698 p.
- [129] Lui T, Pell WG et Conway BE (1997). « Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes ». *Electrochem. Acta* 42 (24): 3541-3552.
- [130] Gaudet J et Brunet M (2010). *Dépôts de RuO₂ sur microélectrodes Si/SiO₂/Ti/Au (session conjointe - juillet 2010)*. Rapport interne, 15 p.
- [131] Batzill M et Diebold U (2003). « The surface science of titanium dioxide ». *Surf. Sci. Rep.* 48(5-8): 53-229.
- [132] Ibid.
- [133] Zhitomirsky I (1997). « Ruthenium oxide deposits prepared by cathodic electrosynthesis ». *Materials Letters* 31(1-2): 155-159.
- [134] Patil UM et al. (2011). « Chemically synthesized hydrous RuO₂ thin films for supercapacitor application ». *J. Alloys Compd.* 509(5): 1677-1682.
- [135] Dinh TTM (2012). *Rapport de stage de la session conjointe à l'INRS-EMT en septembre 2012*. Rapport interne, Varennes. 17 p.
- [136] Gaudet J et Brunet M (2010). *Dépôts de RuO₂ sur microélectrodes Si/SiO₂/Ti/Au (session conjointe - juillet 2010)*. Rapport interne, 15 p.
- [137] Lokhande CD, Dubal DP et Joo OS (2011). « Metal oxide thin film based supercapacitors ». *Current Applied Physics* 11(3): 255-270.
- [138] Batzill M et Diebold U (2003). « The surface science of titanium dioxide ». *Surf. Sci. Rep.* 48(5-8): 53-229.
- [139] Ibid.
- [140] Hu CC et al. (2002). « Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursor transformation ». *J. Power Sources* 112: 401-409.
- [141] Skoog DA, Donald MW et Holler FJ (1997). *Chimie analytique*. De Boeck Supérieur : 996 p.
- [142] Chandrasekar MS et Pushpavanam M (2008). « Pulse and pulse reverse plating - Conceptual, advantages and applications ». *Electrochim. Acta* 53: 3313-3322.
- [143] Mills A et Worsley D (1990). « Kinetics of redox dissolution of soft-center particles ». *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 86(20): 3405-3411.
- [144] Dinh TTM (2012). *Rapport de stage de la session conjointe à l'INRS-EMT en septembre 2012*. Rapport interne, Varennes. 17 p.
- [145] Mills A et Worsley D (1990) Kinetics of redox dissolution of soft-center particles. *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 86(20): 3405-3411.
- [146] Jorcín JB, Orazem MA, Pébère N et Tribollet B (2006). « CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy ». *Electrochem. Acta* 51: 1473-1479.

-
- [147] Susanti D, Tsai DS, Huang YS, Korotcov A et Chung WH (2007). « Structures and electrochemical capacitive properties of RuO₂ vertical nanorods encased in hydrous RuO₂ ». *J. Phys. Chem. C* 111(26): 9530-9537.
- [148] Pech et al. (2010). « Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon ». *Nat. Nanotech. Lett.* 5 : 651-654.
- [149] Olthuis W, Streekstra W et Bergveld P (1995). « Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors ». *Sensors And Actuators* 25: 252–256.
- [150] Dinh TTM (2012). *Rapport de stage de la session conjointe à l'INRS-EMT en septembre 2012*. Rapport interne, Varennes. 17 p.
- [151] Conway BE, Birss V et Wojtowicz J (1997). « The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors ». *J. Power Sources* 66: 1-14.
- [152] Lasia, A (2010) Communication personnelle avec l'auteur.
- [153] Conway BE (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New-York , New-York : Kluwer Academic/Plenum Publishing, 698 p.
- [154] Pech D et Brunet M (2012). *Tableau récapitulatif des énergies et des puissances surfaciques*. Fichier Excel®, document interne : 1p.
- [155] Wu ZS, Parvez K, Feng X et Müllen K (2013). « Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities ». *Nature Communications* 4 (2487): 1-8.
- [156] Dinh TM (août 2013). *Présentation des dépôts par impulsions réalisés au LAAS*. Présentation Powerpoint®, 10 diapositives.
- [157] Makino S, Yamauchi Y et Sugimoto W (2013). « Synthesis of electro-deposited ordered mesoporous RuO_x lyotropic liquid crystal and application toward micro-supercapacitors ». *J. Power Sources* 227 : 153-160.
- [158] Rochefort, D et Pont, AL (2006). « Pseudocapacitive behaviour of RuO₂ in a proton exchange ionic liquid ». *Electrochem. Comm.* 8: 1539-1543.
- [159] Conway BE (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New-York , New-York : Kluwer Academic/Plenum Publishing, 698 p.
- [160] Lokhande CD, Dubal DP et Joo OS (2011). « Metal oxide thin film based supercapacitors ». *Current Applied Physics* 11(3): 255–270.
- [161] Dinh TM, Pech D, Armstrong K et Guay D (2013). *High-Resolution On-Chip Supercapacitors with Ultrahigh-Power Performances*. Article non publié, 8 p.
- [162] Dinh TM (août 2013). *Communication personnelle avec l'auteur*.