

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Ibn Khaldoun – Tiaret*



*Faculté des Sciences de la Matière*  
*Département de Physique*

## **Mémoire**

*Présenté par :*

**M<sup>elle</sup> : Gouti Sarra**

**M<sup>elle</sup> : Mahia Salma**

*Pour obtenir le diplôme de*

## **Master**

**Filière : Physique**

**Spécialité : Physique des matériaux**

**Sujet :**

***Etude des nanostructures (nano-fils et nano-arbres)  
de VN déposées par PVD pour leur application en  
électrochimie.***

**Soutenu le : 27 Octobre 2020**

**Devant le jury composé de :**

<b>• Pr A. Dehbi</b>	<b>Pr</b>	<b>Président</b>
<b>• Dr D. Senouci</b>	<b>MCB</b>	<b>Examineur</b>
<b>• Dr N.Ouldamadouche</b>	<b>MCA</b>	<b>Encadreur</b>



## *Remerciements*

*Nous aimerons tout d'abord remercier, énormément ALLAH, qui nous a donné la patience et la santé.*

*Au terme de ce mémoire, je tiens particulièrement à remercier notre encadreur Monsieur OULD HAMADOUCHE NADIR pour le soutien, l'aide et les conseils précieux qu'il nous a apporté tout au long de ce travail, on lui exprime toute notre gratitude.*

*Nous voudrions remercier Monsieur le Professeur DHEHBI ABD ELKADER, qui a bien voulu présider ce jury, on lui adresse nos plus vifs remerciements Et nous remercierons vivement M. SNOUSI DJAMAL qui a bien voulu examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier tous les enseignants de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret qui ont contribué à notre formation, ainsi que le personnel de l'université pour son aide. Je voudrais adresser mes remerciements à nos parents, à toutes nos familles, à nos ami (e)s et à tous ceux qui nous sont chers, pour leurs encouragements et s'être inquiétés du bon déroulement de nos études.*



## *Dédicace*

*Mes remerciement tout premièrement à DIEU tout puissant pour la volonté ,la santé ,et la patience qu'il m'a donnée pour terminée ce mémoire .*

*Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :  
A mon père (MOHAMED) et ma mère (DENIA) pour leur affection et leur amour, que dieu les garde et le protège.*

*A mon grand-père et grand-mère .*

*A mes sœurs: ( AICHA,DOUAA ,lodjín).*

*A mon frère : (FATHI )*

*A mon marie :( MOHAMED ABD-ELWAHEB) .*

*A toute la famille:( GOUTI).*

*A mes chères amies et mes camarades:*

*(SALMA,AICHA ,AMANI ,fatima , INASS, SOUAD, NADJAT, HAYAT).*

*A toute la promontion « physique des matériaux ».*

*A tous les professeurs qui m'ont enseigné.*

**GOUTI SARRA**

## *Dédicace*

*Je remercie Allah de m'avoir donné le courage, la patience et pardessus de tout la sante de mener à réaliser ce modeste travail*

*Je dédie ce mémoire :*

*A mes très chers parents (ABD EL-KADER et AMINA) qui m'ont couvert d'amour, de soutient qu'ils trouvent dans ce mémoire le fruit de leur travail :*

*Ma Mère qui m'abreuve d'amour et d'affection intarissable source de mon bonheur et ma raison d'être*

*Mon père que je ne remercierai jamais assez pour tout ce qu'il a fait pour moi, que dieu le garde à jamais.*

*Mes grand-mère et grand-père.*

*A mon frère : (MOHAMED, ABD-ELRAHMAN, ISMAIL et IBRAHIM ).*

*A mes sœurs: ( NACIRA, MALIKA, FATIMA, AYA ).*

*A mon oncl :( MOHAMED) .*

*A toute la famille:( MAHIA).*

*A tous ce qui m'ont chers.*

*A mes chères amies et mes camarades:  
(SARRA, AICHA , AMANI ,fatima ).*

*A toute la promontion « physique des matériaux ».*

*A tous les professeurs qui m'ont enseigné.*

**MAHIA SALMA**



An orange scroll graphic with a white border, featuring a rolled-up top edge and a rolled-up bottom edge. The word "Sommaire" is centered on the scroll in a black, italicized serif font.

# *Sommaire*

## Table des matières

---

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I Stockage électrochimique de l'énergie</b>	
I-1 Introduction .....	3
I-2 Caractéristiques des éléments de stockage.....	3
I-3 Les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.....	4
I-3-1 Les condensateurs diélectriques.....	5
I-3-2 Les supercondensateurs électrochimiques.....	7
I-3-3 Propriétés des condensateurs et des supercondensateurs et leurs applications.....	10
I-4 Matériau utilisé dans ce travail.....	11
I-4-1 Le Nitrure de Vanadium.....	11
I-4-2 Application de nitrure de vanadium comme étant une électrode.....	13
Références chapitre I.....	16
<b>Chapitre II Les Techniques de dépôt et de caractérisations</b>	
II-1 Introduction.....	19
II-2 Les techniques de dépôt.....	19
II-2-1 Dépôts par voie chimique.....	20
II-2-2 Dépôts par voie physique.....	20
II-2-2-1 La pulvérisation cathodique.....	21
II-2-2-1-1 Principe de la pulvérisation cathodique.....	21
II-2-2-1-2 Pulvérisation Cathodique Réactive.....	23
II-2-2-1-3 Pulvérisation Cathodique Magnétron.....	24
II-2-2-1-4 Mécanismes physiques de la pulvérisation.....	26
II-2-3 Comparaison des différentes méthodes de dépôt.....	27
II-3 Les Techniques des caractérisations.....	28
II-3-1 Caractérisations structurales, microstructurales et chimiques des films.....	28
II-3-1-1 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X (DRX).....	28

## Table des matières

---

II-3-2	Caractérisations microstructurales.....	31
II-3-2-1	Microscope électronique à balayage (MEB).....	31
II-3-3	Caractérisations chimiques.....	32
II-3-3-1	La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	32
II-3-4	Caractérisation électrochimique.....	34
II-3-4-1	La voltamétrie cyclique.....	34
III-3-4-2	Composants et principes des techniques voltamétriques....	35
	Références chapitre II.....	39
<b>Chapitre III Résultats et interprétation</b>		
III-1	Encapsulation des nanotubes de carbone par le nitrure de vanadium (VN).....	40
III-2	Caractérisation des films minces de (VN) déposés par PVD sur des substrats (NTC).....	41
III-2-1	Caractérisation structurale par DRX.....	41
III-2-2	Analyse structurale par MEB.....	43
III-2-3	Analyse structurale par XPS.....	44
III-3	Caractérisation électrochimique.....	48
a)	Effet de la vitesse de balayage sur la capacité surfacique des électrodes VN/NTC.....	51
b)	Effet de l'épaisseur de VN sur la capacité surfacique des électrodes VN/NTC.....	52
c)	Effet du nombre de cycle sur la capacité surfacique de nos électrodes VN/CNT.....	53
d)	Etude de la structure des films minces de VN déposés sur nanotubes de carbone (NTC) par (XPS) après le cyclage.....	55
e)	Effet de la vitesse de balayage sur les pic de courant anodique et cathodiques de nos électrodes.....	57
	Références chapitre III.....	60
	Conclusion générale .....	63

## Liste des figures

<b>Figures</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>Figure I-1</b>	Diagramme de Ragone simplifié représentant les différents dispositifs de stockage de l'énergie en fonction de leur densité d'énergie et de puissance	5
<b>Figure I-2</b>	Schéma d'une Structure d'un condensateur	5
<b>Figure I-3</b>	Structure et fonctionnement d'un condensateur diélectrique	6
<b>Figure I-4</b>	Schéma d'une Structure d'un supercondensateur	7
<b>Figure I-5</b>	schéma d'un supercondensateur	8
<b>Figure I-6</b>	La maille élémentaire de nitrure de vanadium(VN) les coordinance de sa structure	11
<b>Figure I-7</b>	Diffractogramme d'un film mince de VN comparé avec des pics issus de la base de données PDF (VN) :00-035-0768	12
<b>Figure I-8</b>	Capacité de différents nitrures de métaux de transition	13
<b>Figure II-1</b>	Classification des procédés de dépôt de couches minces.	19
<b>Figure II-2</b>	Enceinte de pulvérisation	22
<b>Figure II-3</b>	Trajet suivi par le gaz réactif et le métal lors d'une pulvérisation cathodique en atmosphère réactive	23
<b>Figure II-4</b>	Principe de la pulvérisation magnétron	24
<b>Figure II-5</b>	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron	25
<b>Figure II-6</b>	Mécanismes de pulvérisation	26
<b>Figure II-7</b>	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.	29
<b>Figure II-8</b>	Diffraction de rayon X, géométrie de détection du diffractomètre $\theta$ - $2\theta$	30
<b>Figure II-9</b>	Images du microscope électronique à balayage (MEB), (a) un JEOL type JSM 6400F, (b) JEOL 7600v	32
<b>Figure II-10</b>	Diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS	34
<b>Figure II-11</b>	Allure générale d'un voltamogramme cyclique	35
<b>Figure II-12</b>	Dispositif expérimental (la cellule et le Voltalab)	35
<b>Figure II-13</b>	Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat	36
<b>FigureII-14</b>	Forme du potentiel en voltamétrie cyclique	37

## Liste des figures

<b>Figure III-1</b>	Schéma représentatif des différentes étapes du procédé utilisé pour l'encapsulation de tapis de nanotubes de carbone par du nitrure de vanadium	40
<b>Figure III-2</b>	Diagramme de diffraction des rayons X des films minces de nitrure de vanadium (VN) déposés sur un substrat de nanotubes de carbone (NTC)	42
<b>Figure III-3</b>	La taille de grain en fonction de l'épaisseur	43
<b>Figure III-4</b>	Images MEB en surface (a,b) et en section (c,d) des différentes épaisseurs du VN déposés sur du nanotube de carbone	44
<b>Figure III-5</b>	Spectre large des films VN d'épaisseur 200 nm .	45
<b>Figure III-6</b>	Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de NTC pour les pics de V2p	46
<b>Figure III-7</b>	Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de NTC pour les pics de N1s	47
<b>Figure III-8</b>	Voltammogrammes d'une électrode de VN cyclé en milieu aqueux de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M avec différentes épaisseurs (a), (b) et (c)	50
<b>Figure III-9</b>	Variation de la capacité surfacique en fonction de la vitesse de balayage des électrodes VN/CNT	51
<b>Figure III-10</b>	Variation de la capacité surfacique en fonction de l'épaisseur des électrodes VN/CNT	52
<b>Figure III-11</b>	Voltammogrammes des électrodes VN/NTC en milieu K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en fonction du nombre de cycle	53
<b>Figure III-12</b>	Variation de la capacité surfacique en fonction du nombre de cycles des électrodes VN/CNT	54
<b>Figure III-13</b>	Variation de la capacité de rétention en fonction des nombres des cycles	55
<b>Figure III-14</b>	Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de NTC pour les pics de V2p avant et après cyclage	56
<b>Figure III-15</b>	Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de NTC pour les pics de N1s avant et après cyclage.	56
<b>Figure III-16</b>	Détermination des pics de courant anodique et cathodique à partir d'un voltammogramme.	58
<b>Figure III-17</b>	Variation des pics de courant anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage.	59
<b>Figure III-18</b>	Variation du logarithme des pics de courant cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse.	59

## Liste des Tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>Tableau I-1</b>	Différentes propriétés d'un condensateur et d'un supercondensateur et leur domaine d'application.	10
<b>Tableau I-2</b>	Caractéristiques de plusieurs métaux et nitrures de métaux	12
<b>Tableau I-3</b>	Capacité massique obtenue dans la littérature dans du KOH 1M	15
<b>Tableau II-1</b>	Comparaison des différentes méthodes de dépôt.	27
<b>Tableau III-1</b>	Description des matrices NTC + VN réalisées et les techniques de caractérisation utilisées.	40
<b>Tableau III-2</b>	Position en $2\theta$ des différents pics de VN suivant référence (VN) : 00-035-0768	41

## Liste d'abréviation et symbole

<b>Symboles et abréviation</b>	<b>Désignation / signification</b>
<b>V</b>	Vanadium
<b>N</b>	Nitrogène (Azote)
<b>VN</b>	Nitruure de vanadium
<b>NTC</b>	Nanotube de carbone
<b>Ar</b>	Argon
<b>Pd</b>	Puissance disponible
<b>P<sub>max</sub></b>	Puissance maximum
<b>Q<sub>c</sub></b>	Charge de condensateur
<b>C</b>	La capacité de condensateur
<b>E</b>	Le différent de potentiel
<b>ε<sub>0</sub></b>	Permittivité de vide
<b>ε<sub>r</sub></b>	Permittivité relative
<b>e</b>	Épaisseur
<b>ESR</b>	Résistance interne du supercondensateur
<b>U</b>	Tension au borne de supercondensateur
<b>VC</b>	Voltamétrié cyclique
<b>I<sub>pa</sub></b>	Courent de pic anodique
<b>I<sub>pc</sub></b>	Courent de pic cathodique
<b>E<sub>pa</sub></b>	Potentiel de pic anodique
<b>E<sub>pc</sub></b>	Potentiel de pic cathodique
<b>C<sub>R</sub></b>	Capacité de rétention
<b>PVD</b>	Physical vapor desposition
<b>CVD</b>	Chemical vapor desposition
<b>PLD</b>	Plasma laser desposition
<b>CSD</b>	Chemical solution desposition
<b>ev</b>	Électron volt
<b>DC</b>	Courent continue

## Liste d'abréviation et symbole

<b>RF</b>	Radiofréquence
<b>DRX</b>	Diffraction de rayon X
<b><math>d_{hkl}</math></b>	Distance inter réticulaire
<b><math>\theta</math></b>	Angle d'incidence
<b>n</b>	Ordre de réfraction
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>MET</b>	Microscope électronique à transmission
<b>XPS</b>	Spectroscopie de photon X
<b><math>h\nu</math></b>	Energie de photon X
<b><math>E_c</math></b>	Energie cinétique
<b><math>E_{liaison}</math></b>	Energie de liaison
<b>SSE</b>	System de stockage électrochimie

An orange scroll graphic with a white background, featuring a rolled-up top edge and a rolled-up bottom edge. The text is centered on the scroll.

***Introduction  
générale***

## Introduction générale

---

Nous sommes récemment entrés dans une ère où, pour des raisons environnementales et géopolitiques, on cherche à minimiser l'utilisation d'énergies fossiles pour la génération d'électricité et pour les moyens de transport. Cette orientation conduit à la prolifération d'énergies renouvelables, de type solaire ou éolien, entre autres. Cependant, le caractère intermittent de ces sources d'énergie pose des problèmes en termes de stabilité, de qualité ou encore de sûreté de fonctionnement des réseaux électriques auxquels elles sont connectées. Pour pallier au problème de disponibilité de l'énergie, on a recours à des systèmes de stockage qui emmagasinent l'énergie produite par ces sources dites « à faible émission de gaz à effet de serre » et la restituent lorsque les utilisateurs en expriment la demande.

De plus en plus d'applications requièrent une autonomie énergétique. Afin de permettre cette autonomie, l'énergie issue de l'environnement (photovoltaïque, thermique, mécanique, ...) doit être stockée dans différents types de dispositifs, l'un d'eux étant donc les super condensateurs. A l'heure actuelle, de nombreuses expérimentations sont menées dans le but d'améliorer la capacité des dispositifs à stocker l'énergie par l'étude des matériaux composants les supercondensateurs (électrodes et électrolytes).

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électrochimiques d'une électrode à base de nitrure de vanadium (VN) dans un supercondensateur. Nous avons utilisé une technique de dépôt issues de la microélectronique notamment la pulvérisation cathodique sur substrat de nanotube de carbone.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

**Le premier chapitre** définit le contexte de ce mémoire. Les différents dispositifs de stockage électrochimiques y sont exposés. Un état de l'art sur les condensateurs et supercondensateurs est présenté ensuite on expose les différents résultats obtenus dans la littérature concernant le nitrure de vanadium en tant qu'électrode dans un super condensateur.

**Le deuxième chapitre** décrit les différentes étapes expérimentales suivies dans l'élaboration et la caractérisation des couches minces de VN. En premier lieu, nous décrivons la technique utilisée pour les dépôts des structures hybrides à base de VN. La technique de dépôt par pulvérisation magnétron a été choisie dans cette étude pour sa compatibilité avec les procédés de la microélectronique.

Nous présenterons également de manière synthétique, les techniques d'élaboration de films minces en général. En fin du chapitre, nous exposons les techniques d'analyses des couches minces, les

## Introduction générale

---

informations issues de ces analyses et le type d'appareillage utilisé pour évaluer les différentes propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés. En effet, les propriétés structurales, morphologiques des couches minces ont été étudiées en détail par différentes techniques : DRX, MEB, XPS et les caractérisations électrochimiques.

**Le troisième chapitre** est consacré à la présentation et à la discussion des principaux résultats obtenus à partir des couches minces d'oxydes de Nickel déposées sur des nanotubes de carbone obtenues par pulvérisation réactive assistée d'un magnétron. Les propriétés électrochimiques remarquables obtenues en fonction de la vitesse de balayage et l'épaisseur des films de VN/CNT sont étudiées en détail dans cette partie.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui fait un rappel des principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail de mémoire ainsi que sur les perspectives qu'ouvrent cette étude.

***Chapitre I:  
Stockage  
électrochimique  
de l'énergie***

## I-1 Introduction

Ce premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du stockage électrochimique de l'énergie électrique.

Dans un premier temps, une description des différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie seront présentés ainsi que les raisons qui ont poussées leurs développements.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à une présentation plus approfondie des supercondensateurs avec une description des différents éléments composant les supercondensateurs.

## I-2 Caractéristiques des éléments de stockage

Il existe de nombreuses façons de stocker l'énergie : hydraulique, mécanique, hydrogène, ... Parmi toutes ces solutions, le stockage électrochimique semble être une voie séduisante. Alessandro Volta présenta en 1800 la première pile composée de tissus imbibés de chlorure de sodium (NaCl) séparant des disques de zinc et de cuivre, montrant pour la première fois la possibilité de créer des dispositifs de stockage de l'énergie utilisant des procédés électrochimiques. Depuis, de nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre ce type de stockage et d'en améliorer d'efficacité [1]. Il est nécessaire de définir les caractéristiques remarquables d'un Système de Stockage de l'Energie [2] et d'établir celles qui seront retenues comme critère de comparaison.

Tout d'abord, un Systèmes de Stockage de l'Energie (SSE) est caractérisé par deux grandeurs fondamentales que sont l'énergie et la puissance.

- a) **L' Energie :** L'énergie stockée est la quantité d'énergie disponible dans le système de stockage. L'énergie s'exprime en Wh ou en  $J^1$ . on distingue l'énergie maximum stockée  $W_{stockée}$  [Wh] obtenue après la charge complète du système, et l'énergie utile  $W_{utile}$  [Wh] qui est fonction de la profondeur de décharge applicable au dispositif de stockage. La densité énergétique, appelée également énergie spécifique, est l'énergie stockée ramenée à la masse ou au volume de l'élément de stockage. On distingue donc la densité énergétique massique en  $Wh.kg^{-1}$  et la densité énergétique volumique en  $Wh.L^{-1}$  ou  $Wh.dm^{-3}$ .
- b) **La Puissance :** La puissance disponible  $P_d$  (en W) est la puissance qu'un système de stockage d'énergie peut fournir lors de sa décharge. On détermine généralement une puissance moyenne  $P_{moy}$  [W] et/ou une puissance maximum  $P_{max}$  [W]. La densité de puissance, ou puissance spécifique, est la puissance disponible rapportée à la masse ou au volume de l'élément de stockage. Elle s'exprime en  $W.kg^{-1}$ ,  $W.L^{-1}$  ou  $W.dm^{-3}$ .

D'autres caractéristiques techniques, souvent liées aux deux grandeurs citées précédemment, sont également à prendre en compte :

**Capacité de stockage** : Il s'agit de l'aptitude d'un système à emmagasiner de l'énergie, à la conserver pendant un certain temps et à la restituer dans des conditions données.

**Temps de décharge et Temps de charge** : Pour un SSE, la durée ou le temps de décharge est un critère important, puisqu'elle qualifie son aptitude à restituer rapidement son énergie stockée. On définit la durée de décharge comme étant, le temps de restitution de l'énergie stockée par le système, à puissance maximum, tel que :  $T_{dech} = W_{stockée} / P_{max}$ .

**Durée de vie (cyclage)** ; La durée de vie ou durabilité définit l'aptitude d'un élément de stockage à délivrer, de manière récurrente, son énergie après recharge. Elle s'exprime en nombre de cycles, un cycle comprenant une charge et une décharge

### I-3 Les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie

Il existe plusieurs types de dispositifs de stockage de l'énergie, dont les performances peuvent être comparées sur un diagramme appelé diagramme de Ragone (**Figure I-2**) sur lequel les axes représentent la densité de puissance et la densité d'énergie [3] normalisée par unité de masse.

Nous pouvons voir les trois familles de dispositifs :

- les batteries, possédants une densité de puissance faible mais une grande densité d'énergie.
- les condensateurs diélectriques, à l'inverse ont une grande densité de puissance pour une faible densité d'énergie.
- les supercondensateurs, démontrant des performances intermédiaires.

Sur ce graphique présenté sur **la figure I-1** ont été ajoutés les temps de décharge des dispositifs où nous voyons que plus le composant aura une densité de puissance élevée, plus les temps de charge/décharge seront faibles.

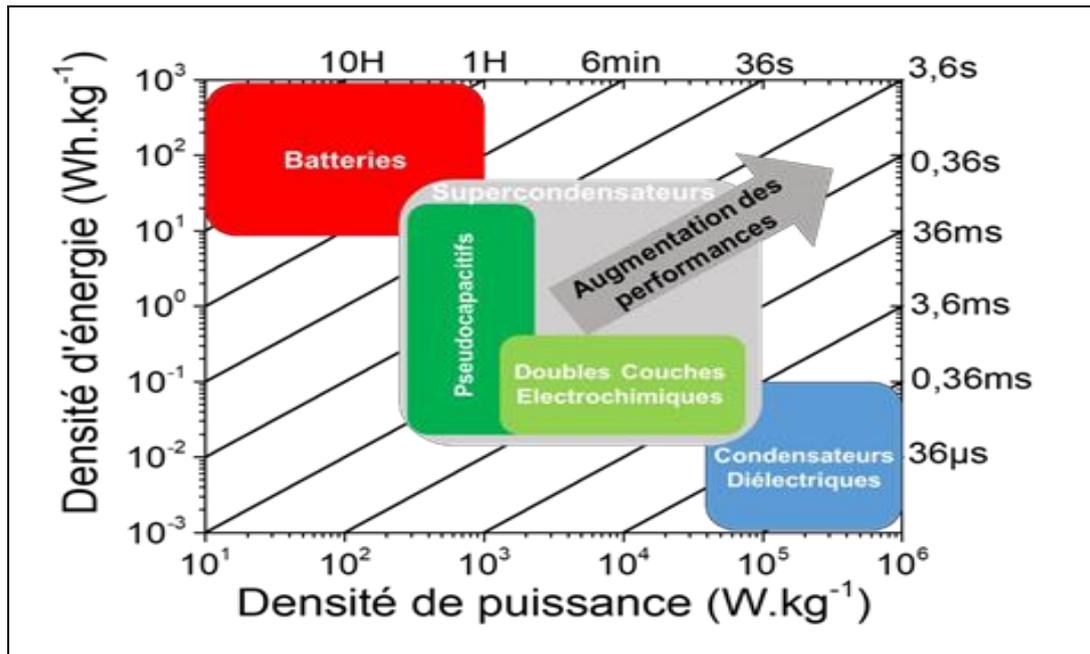


Figure I-1 Diagramme de Ragone simplifié représentant les différents dispositifs de stockage de l'énergie en fonction de leur densité d'énergie et de puissance

Dans ce qui suit on va essayer de donner quelques informations concernant les condensateurs, les supercondensateurs ainsi que leurs caractéristiques

### I-3-1 Les condensateurs diélectriques

Les condensateurs sont des composants de stockage électrostatique, direct, considérés comme une source de puissance dans une certaine mesure, compte tenu de leur grande puissance spécifique et leur densité d'énergie relativement faible.

- **Le principe de fonctionnement d'un condensateur :**

Les condensateurs diélectriques sont des dispositifs composés de deux électrodes séparées par un diélectrique comme schématisé sur la figure I-2.

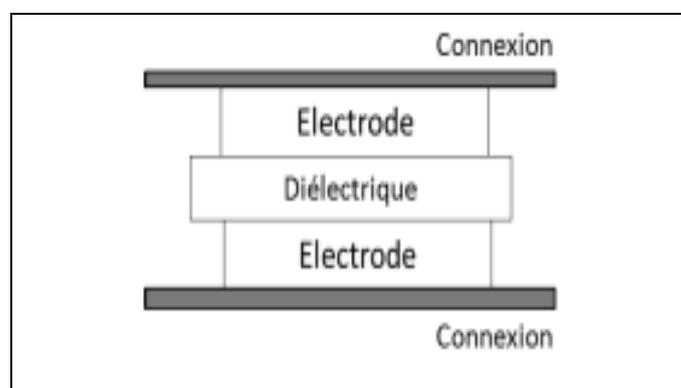
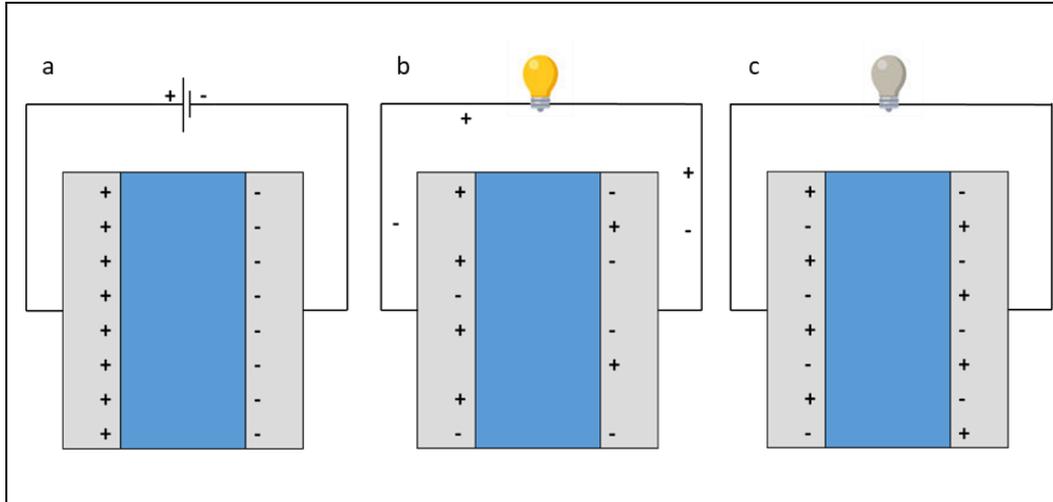


Figure I-2: Schéma d'une Structure d'un condensateur

Le stockage de l'énergie dans ce type de dispositif est dit électrostatique car l'application d'une différence de potentiel sur les électrodes permet l'accumulation de charges à l'interface électrode/diélectrique et n'implique pas de réactions chimiques comme montré sur **la figure I-3(a)**. Durant la décharge, les charges vont se déplacer vers l'électrode opposée **Figure I-3(b)** jusqu'à obtenir un équilibre à la décharge totale du condensateur diélectrique voir **Figure I-3(c)**.



**Figure I-3 Structure et fonctionnement d'un condensateur diélectrique, (a) condensateur diélectrique complètement chargé, (b) condensateur se déchargeant et (c) condensateur complètement déchargé**

- **Grandeurs caractéristiques**

Dans ce paragraphe, sont définies les grandeurs caractéristiques d'un condensateur. Elles sont relatives aux performances électriques du composant. On retrouve généralement ces caractéristiques dans les fiches des constructeurs.

- La charge d'un condensateur est donnée par la relation suivante :

$$Q_c = C \cdot E \tag{I-1}$$

Avec : **Q<sub>c</sub>** : charge du condensateur [C]  
**C** : la capacité dans le condensateur [Farad]  
**E** : la différence de potentiel [Volt]

- La capacité d'un condensateur est donnée par la relation suivante :

$$C_c = Q_c / U \tag{I-2}$$

Avec : **C<sub>c</sub>** : capacité du condensateur [F]  
**Q<sub>c</sub>** : charge du condensateur [C]  
**U** : tension aux bornes du condensateur [V]

La capacité est également fonction de la structure du condensateur (condensateur plan, cylindrique, sphérique,...). En effet, la capacité dépend de l'épaisseur (distance entre les deux électrodes) et de la nature (permittivité) de l'isolant et de la géométrie des électrodes. Pour un condensateur plan, la capacité s'exprime comme suit :

$$C_c = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S / e \tag{I-3}$$

- Avec :  $C_c$  : capacité du condensateur [F]
- $\epsilon_0$  : permittivité du vide  $^2$  [F.m<sup>-1</sup>]
- $\epsilon_r$  : permittivité relative du diélectrique ou constante
- $S$  : diélectrique surface en regard des électrodes [m<sup>2</sup>]
- $e$  : épaisseur de l'isolant [m]

- L'énergie stockée dans un condensateur est proportionnelle à sa capacité, suivant la relation :

$$W_c = C_c \cdot U^2 / 2 \tag{I-4}$$

- Avec :  $W_c$  : énergie stockée dans le condensateur [J]
- $C_c$  : capacité du condensateur [F]
- $U$  : tension aux bornes du condensateur [V]

### I-3-2 Les supercondensateurs électrochimiques

Les supercondensateurs sont des moyens de stockage direct, électrostatique (et électrochimique), considérés comme des sources de puissance de par leur grande densité de puissance.

- **Le principe de fonctionnement d'un supercondensateur**

Un supercondensateur se compose de deux collecteurs métalliques (généralement en aluminium), deux électrodes carbonées poreuses imprégnées d'électrolyte et d'une membrane poreuse isolante (pour assurer la conduction ionique et séparer électriquement les électrodes).

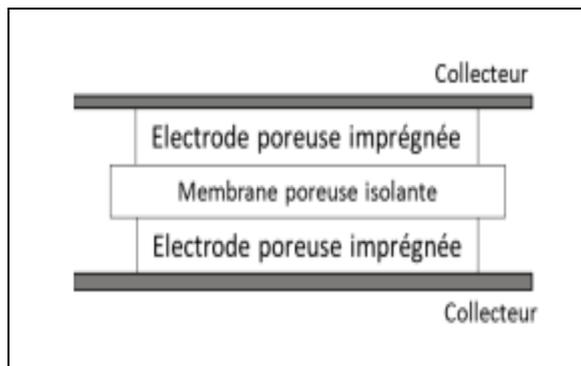


Figure I-4 : Schéma d'une Structure d'un supercondensateur

Le stockage d'énergie dans un supercondensateur est fait sous forme de champ électrostatique entre deux électrodes [2], [4]. Il ne s'agit donc pas d'un stockage électrochimique comme pour un accumulateur, mais bien d'un stockage électrostatique, comme pour un condensateur. Dans ce cas l'isolant diélectrique remplacé par un électrolyte conducteur d'ions.

Lorsque l'on applique une tension entre deux électrodes immergées dans une solution électrolytique (l'électrolyte étant conducteur ionique et isolant électronique), une double couche électrique se forme à l'interface séparant les deux corps. La dissymétrie moléculaire de l'électrolyte et de l'électrode conduit à l'apparition de charges à l'interface électrolyte / électrode (effet de Helmholtz). Ainsi les charges accumulées à la surface de l'électrode sont équilibrées par celles, de nature ionique, qui s'accumulent dans l'électrolyte. On a alors des charges opposées, séparées par une distance infinitésimale, que l'on appelle double couche électrique. Les deux couches électriques ainsi formées se comportent comme un condensateur dont la capacité dépend de la surface effective de contact.

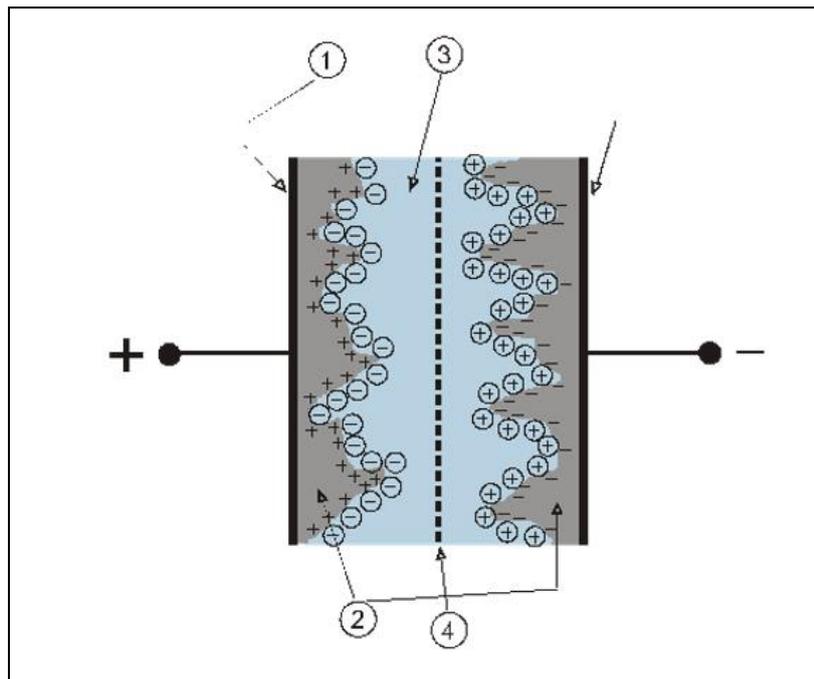


Figure I-5 schéma d'un supercondensateur

Un supercondensateur est constitué de quatre éléments principaux:

1. les collecteurs de courant.
2. le charbon actif des plaques.
3. L'électrolyte.
4. Le séparateur microporeux. Les charges encadrées représentent des ions de l'électrolyte, les charges du charbon actif un défaut ou un excès d'électrons.

- **Grandeurs caractéristiques**

Les caractéristiques d'un supercondensateur définies ci-après sont relatives à leurs performances électriques.

- La charge d'un supercondensateur est donnée par la relation suivante :

$$Q_{sc} = \int I. dt \quad (\text{I-5})$$

Avec : **Q<sub>sc</sub>** : charge du supercondensateur [C]  
**I** : intensité dans le supercondensateur [A]  
**t** : temps [s]

- La capacité d'un supercondensateur est donnée par la relation suivante :

$$C_{sc} = Q_{sc}/U \quad (\text{I-6})$$

Avec : **C<sub>sc</sub>** : capacité du supercondensateur [F]  
**Q<sub>sc</sub>** : charge du supercondensateur [C]  
**U** : tension aux bornes du supercondensateur [V]

- L'énergie stockée dans un supercondensateur est proportionnelle à sa capacité, suivant la relation :

$$W_{sc} = C_{sc} .U^2 /2 \quad (\text{I-7})$$

Avec : **W<sub>sc</sub>** : énergie stockée dans le supercondensateur [J]  
**C<sub>sc</sub>** : capacité du supercondensateur [F]  
**U** : tension aux bornes du supercondensateur [V]

La puissance maximale restituée par un supercondensateur est donnée par la relation suivante :

$$P_{sc,max} = \frac{U^2}{4. ESR} \quad (\text{I-8})$$

Avec : **P<sub>sc,max</sub>** : puissance maximale dans le supercondensateur [W]  
**ESR** : résistance interne du supercondensateur [ $\Omega$ ]  
**U** : tension aux bornes du supercondensateur [V]

Les supercondensateurs pseudocapacitifs sont un autre genre de supercondensateurs qui, en plus d'utiliser la double couche électrochimique, subissent des réactions d'oxydo-réduction rapides et réversibles à la surface des électrodes appelée pseudocapacité.

Les réactions d'oxydo-réduction expriment un transfert d'électrons entre deux molécules. Ce type de réaction est très utilisé en électrochimie pour la formation de matériaux ou en dépôt

électrolytique. Lors d'une oxydation, un élément va perdre des électrons, augmentant ainsi sa charge. A l'inverse un élément qui va capter un électron va voir sa charge diminuer et donc subir une réduction.

### I-3-3 Propriétés des condensateurs et des supercondensateurs et leurs applications :

Dans le tableau I-1, on donne les différentes propriétés des condensateurs et des supercondensateurs, on répertorie également les différents domaines d'applications.

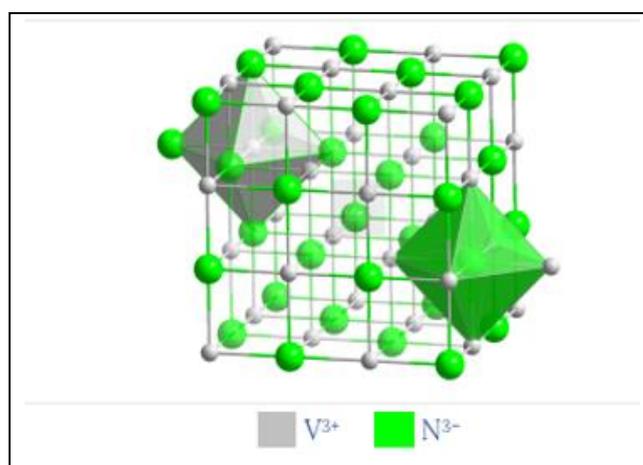
	Condensateur	Supercondensateur
<b>Propriétés</b>	Une capacité de stockage très faible	Une capacité élevée
	Une tenue en tension jusqu'à $300\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ pour les condensateurs films [5]	Une tenue en tension faible limitée par la présence d'un électrolyte [7]
	Une densité énergétique volumique de l'ordre de $0,1$ à $0,2\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ [5], [6]	Une densité énergétique volumique comprise entre $1$ et $10\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ [5]
	une constante de temps très faible [5].	une constante de temps pour la décharge faible [2], [5]
		Une densité énergétique massique supérieure à celle des condensateurs et [2]
<b>Application</b>	-Le stockage de l'énergie -L'électronique -Télécommunications -Informatique -Automobile -Spatial, ...	-Une source de puissance ou d'énergie

Tableau I-1 Différentes propriétés d'un condensateur et d'un supercondensateur et leur domaine d'application.

## I-4 Matériau utilisé dans ce travail

### I-4-1 Le Nitrure de Vanadium

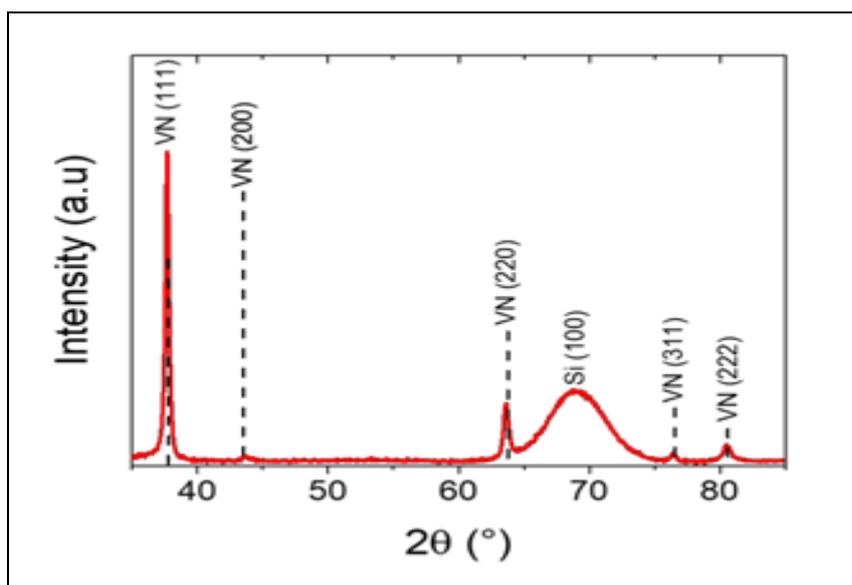
Le nitrure de vanadium est un composé chimique de formule VN. Il s'agit d'un solide gris-noir [8] partiellement métallique, est un cristal ionique qui possède une structure de type NaCl. La maille est constituée d'un réseau cubique à faces centrées de  $N^{3-}$ , les ions  $V^{3+}$  occupant tous les sites octaédriques. La structure est de coordination [6/6] : chaque ion occupe un site octaédrique formé par six ions de signe opposé.



**Figure I-6 La maille élémentaire de nitrure de vanadium(VN) les coordinance de sa structure**

Dans la majorité des études, le VN est synthétisé via une calcination à haute température d'un précurseur de vanadium sous ammoniac ( $NH_3$ ) ou azote ( $N_2$ ). Le précurseur de vanadium le plus utilisé est l'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  sous forme de poudre [9, 10, 11, 12,13] ou oxerogel [14,15] pouvant favoriser la formation d'oxynitrure. Ainsi, le VN n'a jamais la même composition ( $VN_xO_y$ ) ou le nitrure de vanadium peut être déposé en couche mince via les techniques de pulvérisations assisté d'un magnétron comme il est le cas dans ce travail.

Le diagramme de diffraction d'une couche mince de VN est présenté sur la figure I-7 où nous constatons la présence des trois orientations principales associées aux plans réticulaires (111), (200) et (220), respectivement. Leur intensité relative dépend de la stœchiométrie du matériau. On constate également la présence des autres plans notamment(311) et (222).



**Figure I-7** Diffractogramme d'un film mince de VN comparé avec des pics issus de la base de données PDF (VN) :00-035-0768

Les électrodes des supercondensateurs pseudocapacitifs sont en général composées de polymères conducteurs voire d'oxydes de métaux nobles ou de transition. Plus récemment, les nitrures de métaux de transition ont été étudiés et montrent des capacités comparables aux oxydes.

Le **tableau I-2** présente les caractéristiques de plusieurs métaux et leurs nitrures.

Matériau	Conductivité électrique ( $\mu\Omega.cm$ )	Température de fusion (K)	Capacité thermique ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
Ti - TiN	39 - 25	1933 - 3220	25 - 37
V - VN	20.1 - 85	2190 - 2619	24.9 - 38
Mo -	5.47 - 19.8	2883 - 2223	24.1 - 62.2

**Tableau I-2** Caractéristiques de plusieurs métaux et nitrures de métaux [16]

Depuis 2006 l'engouement pour les nitrures de métaux de transition dans le domaine du stockage de l'énergie prend de l'ampleur par la publication de Choi dans laquelle il rapporte une capacité massique de  $1340 F.g^{-1}$  d'une électrode de nitrure de vanadium (VN) cyclée dans du KOH 1M entre -1.2 et 0 V vs Hg/HgO.

La **figure I-8** [17] rapporte la capacité surfacique de quelques nitrures de métaux de transition mesuré à une vitesse de cyclage de  $100 mV.s^{-1}$ . D'après ces résultats, nous pouvons voir que le nitrure de vanadium se démarque des autres nitrures de métaux de transition par sa grande capacité surfacique.

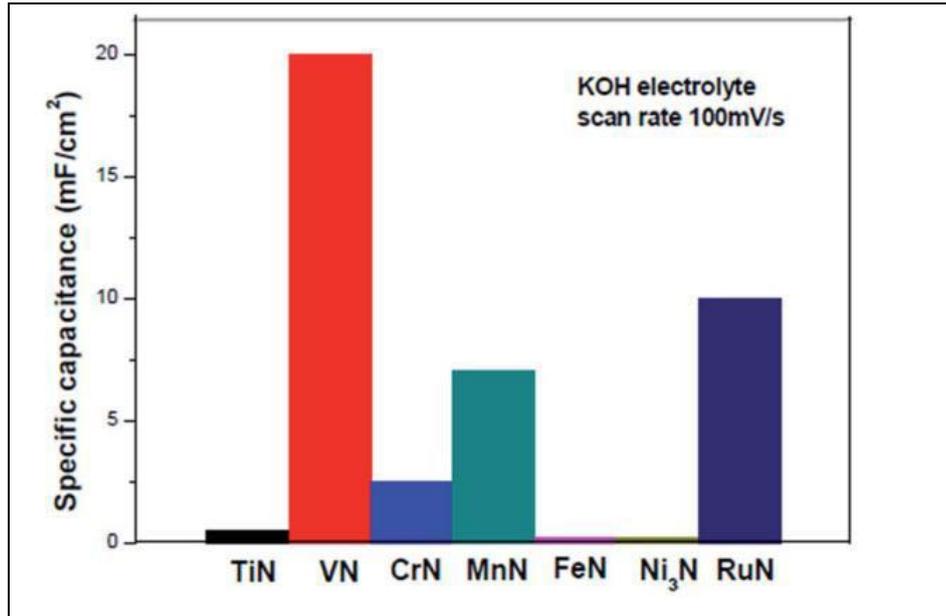


Figure I-8 Capacité de différents nitrures de métaux de transition

#### I-4-2 Application de nitrure de vanadium comme étant une électrode :

les métaux dit nitrures de transitions notés (TMNs) tels que le nitrure de vanadium [18, 19,20], TiN [19-21], RuN [22] et TiVN [23] sont élargis comme des nouveaux candidats pour les applications comme super condensateurs , en raison de leurs plusieurs intéressantes propriétés incluant ainsi une bonne conductivité électrique , une bonne stabilité thermique , une grande densité et une grande capacité spécifique de charge [19-22].

Parmi les différentes études évaluant les nitrures, Choi *et al.* [24] ont trouvé que les nanostructures de nitrure de vanadium (VN) délivrent une capacité spécifique aussi élevée de 1340  $\text{Fg}^{-1}$  à  $2 \text{ mV S}^{-1}$  dans une solution électrolyte de KOH. Cette capacité exceptionnelle de charge a été attribuée à la combinaison de deux types capacités. Capacité de charge et pseudo capacité .Plus fréquemment rencontrées dans les surfaces des nitrures.

Ils y a plusieurs études de stabilités cycliques et de capacités de charge spécifiques des films de VN avec des valeurs données dans la plage de 30 à  $1000 \text{ Fg}^{-1}$  [25].

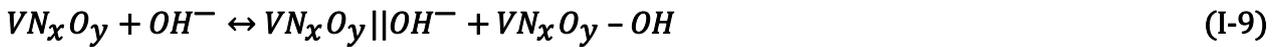
Le nitrure de vanadium VN est de loin le meilleur des nitrure étudiés, dus à sa grande capacité ( $150\text{-}300 \text{ Fg}^{-1}$ ),sa grande conductivité électrique ( $1.18 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ ) et sa grande densité ( $6.13 \text{ g/cm}^3$ )[18-19].

Cette large différence de performance de stockage de charge dans les films de nitrure de vanadium est due en fait que la capacité de charge est trop sensible par rapport à la technique de dépôt des films de nitrure de vanadium, qui a son tour permet la détermination de la taille des

cristallite, de la surface et de son contenu en oxygène ainsi que de la surface des états d'oxydation dans les films [18, 24, 25].

Le dépôt des films de nitrure de vanadium par la technique de pulvérisation assisté d'un magnétron permet le contrôle de la stœchiométrie des films, de leur épaisseur et de leur morphologie [21, 26]. Par exemple, Lucio- Porto *et al.* [27] produit des films de nitrure de vanadium par DC- sputtering avec des valeurs d'épaisseurs allant dans la plage de 25 à 594 nm et la capacité de charge reportée est de la valeur de  $60 \text{ mf.cm}^{-2}$  dans une solution électrolyte de KOH pour des films minces avec une vitesse de dépôt de 1nm.

Dans la plupart des revues consacrées à l'utilisation d'électrodes de VN en milieu basique (souvent KOH) pour supercondensateur, le mécanisme de stockage de charges est expliqué selon l'équation suivante proposée par Choi et al [28] :



D'après cette équation la grande capacité de VN serait principalement due à des réactions d'oxydoréductions de surface entre les ions hydroxydes  $OH^-$  et l'oxynitrure de vanadium couplé à une capacité de double couche. Dans le **tableau I-3**, on indique les différentes capacités massiques obtenue en utilisant une électrode de VN dans un milieu basique données dans la littérature

Fenêtre de potentiel (V vs Hg/HgO)	Capacité massique (F.g <sup>-1</sup> )
[- 1.2 ; 0]	850
	430
	120
	150
	105
	89
	60
[- 1.1 ; 0.1]	225
[- 1.1 ; 0]	413
	273
[- 1 ; 0.1]	170
[- 1 ; 0]	360
	289
[- 0.95 ; 0.15]	161
[- 0.9 ; 0.1]	47
[- 1.2 ; -0.3]	400
[-1 ; -0.4]	319

Tableau I-3 Capacité massique obtenue dans la littérature dans du KOH 1M [29]

## Références du chapitre I

---

- [1] Thèse de doctorat Kévin Robert « Vers la fabrication collective de micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées à base de nitrure de vanadium déposé en technologie couche mince » 03/12/18 ,07.
- [2] H. Ibrahim, A. Ilinca et J. Perron, «Energy storage systems - Characteristics and comparisons», *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 12, pp. 1221-1250, 2008.
- [3] Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mat.* 7, 845–854 (2008).
- [4] S. Raël, B. Davat et F. Belhachemi, «Supercondensateurs à couche double électrique: principes de fonctionnement et comportement électrique», *Journées Electrotechniques du Club EEA, Cachan, 21-22 mars 2002*.
- [5] A. Marquet, C. Levillain, A. Davriu, S. Laurent et P. Jaud, «Stockage d'électricité dans les systèmes électriques», *Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie Electrique*, vol. D4030, 1998.
- [6] A. Beauger, J. Haussonne et J. Niepce, «Condensateurs», *Techniques de l'Ingénieur*, vol. E1925, 2007.
- [7] J. Lassègues, «Supercondensateurs», *Techniques de l'Ingénieur*, vol. D3334, p. 25, 2001.
- [8] S. Iijima, *Nature (London)*, 354 (1991) 56-58
- [9] Gao, Z. H., Zhang, H., Cao, G. P., Han, M. F. & Yang, Y. S. Spherical porous VN and NiOx as electrode materials for asymmetric supercapacitor. *Electrochim. Acta* 87, 375–380 (2013).
- [10] Caicedo, J. C., Zambrano, G., Aperador, W., Escobar-Alarcon, L. & Camps, E. Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin films. *Appl. Surf. Sci.* 258, 312– 320 (2011).
- [11] Hanumantha, P. J. et al. A Simple Low Temperature Synthesis of Nanostructured Vanadium Nitride for Supercapacitor Applications. *J. Electrochem. Soc.* 160, A2195–A2206 (2013).

## Références du chapitre I

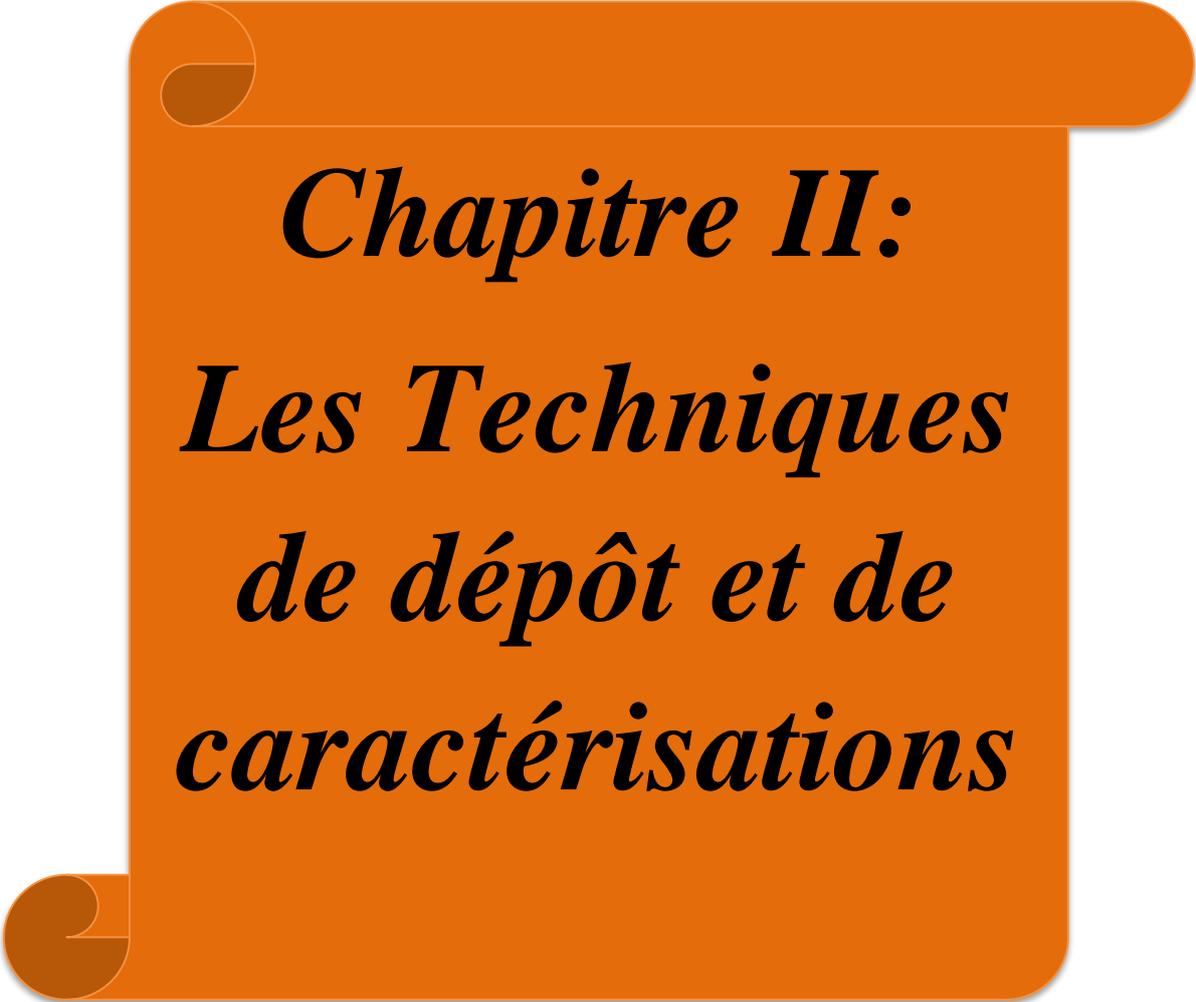
---

- [12] Guo, J. et al. Direct growth of vanadium nitride nanosheets on carbon nanotube fibers as novel negative electrodes for high-energy-density wearable fiber-shaped asymmetric supercapacitors. *J. Power Sources* 382, 122–127 (2018).
- [13] Porto, R. L. et al. Titanium and vanadium oxynitride powders as pseudo-capacitive materials for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* 82, 257–262 (2012).
- [14] Zhou, X., Chen, H., Shu, D., He, C. & Nan, J. Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material. *J. Phys. Chem. Solids* 70, 495–500 (2009).
- [15] Shu, D. et al. Enhanced capacitance and rate capability of nanocrystalline VN as electrode materials for supercapacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 1209–1225 (2013).
- [16] Oyama S.Ted. *The chemistry of transition metal carbides and nitrides.* (Blackie Academic & Professional, 1996).
- [17] S. Bouhtiyaa, R. Lucio-Porto, J.B. Ducros, P. Boulet, F. Capon, T. Brousse, J. F. P. Transition metal nitrides thin films for supercapacitor applications. *Electrochem. Soc.* 2012 (2012).
- [18] P. Simon, Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*, *Nature materials*, 7 (2008) 845-854.
- [19] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge storage mechanism of MnO<sub>2</sub> electrode used in aqueous electrochemical capacitor, *Chemistry of Materials* 16 (2004), 3184-3190
- [20] A. A. Yadav, Influence of electrode mass-loading on the properties of spray deposited Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films for electrochemical supercapacitors, *Thin Solid Films* 608 (2016) 88–96
- [21] L. Y. Chen , Y. Hou , J. L. Kang , A. Hirata , T. Fujita , M. W. Chen, Toward the Theoretical Capacitance of RuO<sub>2</sub> Reinforced by Highly Conductive Nanoporous Gold, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 851-856.
- [22] R. Lucio-Porto, R. Frappier, J.B. Ducros, C. Aucher, H. Mosqueda, S. Chenu, B. Chavillon, F. Tessier, F. Chevire, T. Brousse, Titanium and vanadium oxynitride powders as pseudo-capacitive materials for electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 82 (2012) 257-262.

## Références du chapitre I

---

- [23] O. Bondarchuk, A. Morel, D. Bélanger, E. Goikolea, T. Brousse, R. Mysyk, Thin films of pure vanadium nitride: Evidence for anomalous non faradaic capacitance, *Journal of Power Sources* 324 (2016) 439-446.
- [24] A. Achour, J.B. Ducros, R.L. Porto, M. Boujtita, E. Gautron, L. Le Brizoual, M.A. Djouadi, T. Brousse, Hierarchical nanocomposite electrodes based on titanium nitride and carbon nanotubes for micro-supercapacitors, *Nano Energy*, 7 (2014) 104-113.13
- [25] A. Achour, R.L. Porto, M.-A. Soussou, M. Islam, M. Boujtita, K.A. Aissa, L. Le Brizoual, A. Djouadi, T. Brousse, Titanium nitride films for micro-supercapacitors: Effect of surface chemistry and film morphology on the capacitance, *Journal of Power Sources*, 300 (2015) 525-532.
- [26] S. Bouhtiyya, R.L. Porto, B. Laïk, P. Boulet, F. Capon, J.P. Pereira-Ramos, T. Brousse, J.F. Pierson, Application of sputtered ruthenium nitride thin films as electrode material for energy-storage devices, *Scripta Materialia*, 68 (2013) 659-662.
- [27] A. Achour, R. Lucio-Porto, M. Chaker, A. Arman, A. Ahmadpourian, M. A. Soussou, M. Boujtita, L. LeBrizoual, M. A. Djouadi, T. Brousse, Titanium vanadium nitride electrode for micro-supercapacitors, *Electrochemistry Communications*, 77 (2017) 40-43
- [28] Choi, D., Blomgren, G. E. & Kumta, P. N. Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors. *Adv. Mater.* 18, 1178–1182 (2006).
- [29] Thèse de doctorat, Kévin Robert, 41 ,(2018).

An orange scroll graphic with a white border and a shadow, featuring a rolled-up top edge and a rolled-up bottom edge. The text is centered on the scroll.

***Chapitre II:***  
***Les Techniques***  
***de dépôt et de***  
***caractérisations***

**II-1 Introduction**

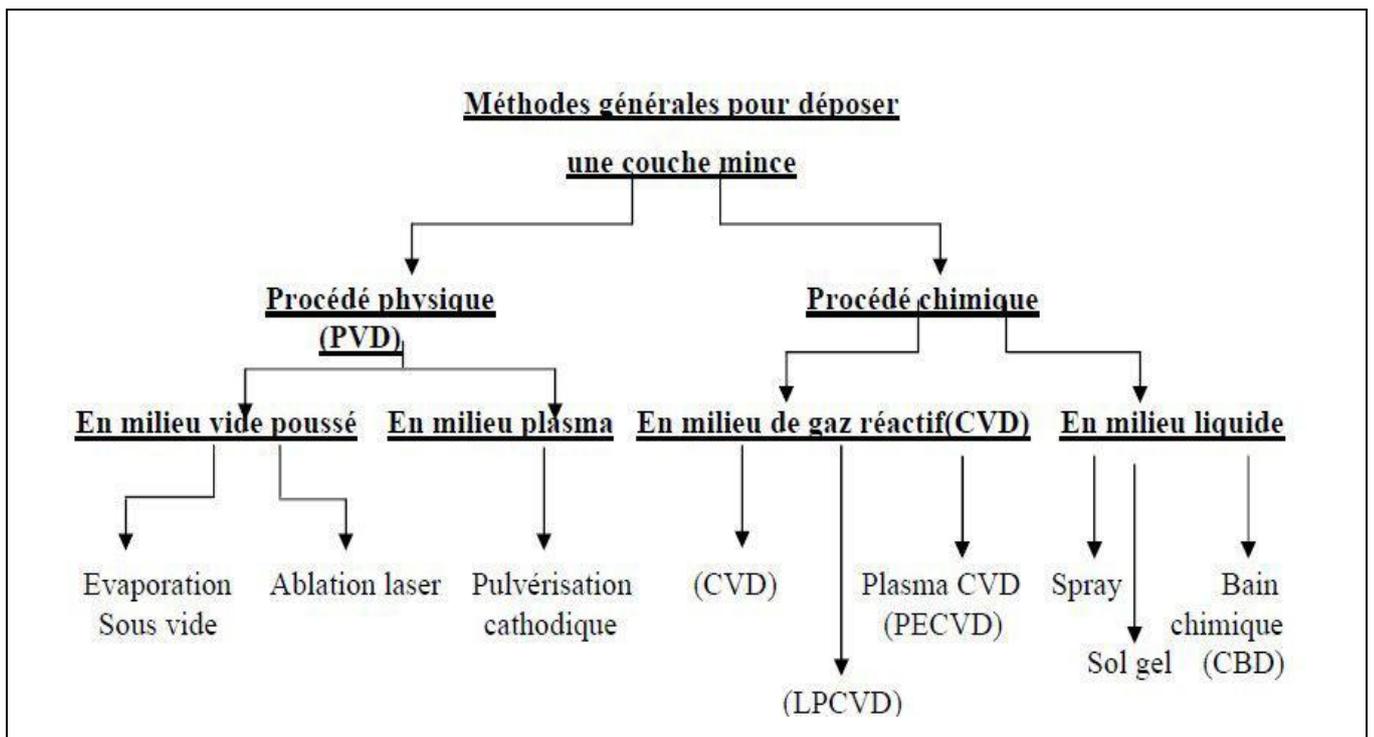
Dans Ce chapitre nous présentons de manière concise la déférente technique expérimentale utilisée pour réaliser les couches minces , puis nous décrivons la technique de dépôt par pulvérisation (PVD). Dans ce projet nous avons réalisé notre couche mince de nitrure de vanadium par la pulvérisation cathodique.

Ensuite, nous abordons les méthodes de caractérisation utilisées lors de ce travail de mémoire et surtout leur intérêt spécifique pour la mesure des différentes propriétés des matériaux.

**II-2 Les techniques de dépôt**

Dans cette partie nous présentons les méthodes les plus communément utilisées pour réaliser le dépôt de films minces. Cette partie n’a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement de faire une synthèse générale des principaux procédés de dépôt de couches minces.

La réalisation de couches minces consiste à déposer un matériau sur un substrat à partir d’un ou plusieurs précurseurs. L’état physique dans lequel le précurseur se trouve et la manière dont il est transféré sur le substrat permet de différencier les divers procédés. Les dépôts en couches minces sont ainsi classés suivant deux grands groupes, à savoir les dépôts par voie chimique et les dépôts par voie physique (**figure II-1**) [1].



**Figure II-1 Classification des procédés de dépôt de couches minces.**

### II-2-1 Dépôts par voie chimique

Les dépôts par voie chimique font intervenir des réactions en phase liquide ou gazeuse, telles que la technique CSD (*Chemical Solution Deposition*) ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*)[2].

- **Les procédés CSD** désignent les techniques d'élaboration de couches minces à partir de matériaux en solution, la méthode la plus couramment utilisée étant la voie sol-gel. Cette technique consiste à obtenir une phase solide à partir de précurseurs liquides. Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc.) en solution, soit des composés moléculaires (acétates, etc.) dissous dans un solvant approprié. On obtient soit une suspension colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse complète du sol mène à un gel qui après dessiccation conduit à un film solide, qui peut ensuite être transformé par un traitement thermique approprié. La solution hydrolysée est déposée par *dip* ou *spin coating* à la surface d'un substrat .

- **La technique CVD** permet le dépôt d'un film solide sur un substrat chauffé via une ou plusieurs réactions chimiques en phase gazeuse. Le principe de la méthode est assez simple : les précurseurs liquides sont vaporisés puis transportés par un gaz porteur (azote, argon...), les précurseurs gazeux directement injectés dans la chambre de réaction où sont réalisées la décomposition des précurseurs et la recombinaison des atomes pour former le dépôt à la surface du substrat. La synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance.

### II-2-2 Dépôts par voie physique

Les dépôts par voie physique font tous intervenir des précurseurs solides qui sont transférés en phase vapeur sur le substrat. Les principales techniques sont la PLD (*Pulsed Laser Deposition : Ablation laser en français*) et la PVD (*Physical Vapor Deposition*).

- **La technique PLD** consiste à irradier le matériau-cible par un faisceau laser focalisé : une plume du matériau vaporisé est formée et va ensuite se condenser à la surface d'un substrat chauffé. Cette technique de dépôt de couches minces est de plus en plus utilisée pour le dépôt de céramiques. Elle permet la réalisation de couches minces d'un grand nombre de matériaux complexes à plusieurs éléments (ferroélectriques, semi-conducteurs, etc.) avec une bonne maîtrise de leur composition chimique. Le laser le plus utilisé est de type KrF à 248 nm.

- **La technique PVD** consiste à abraiser avec des ions une cible constituée du matériau ou d'un ou plusieurs éléments du matériau que l'on souhaite déposer. Les particules ainsi détachées de la cible vont former le dépôt ou le film. Les ions (généralement  $\text{Ar}^+$ ) sont issus d'un plasma basse pression généré par une tension appliquée entre la cible et le substrat .

## II-2-2-1 La pulvérisation cathodique

### II-2-2-1-1 Principe de la pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique repose sur l'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau, présent sous forme d'une cible solide, sous l'effet du bombardement par les ions d'un gaz neutre, généralement des ions argon ( $\text{Ar}^+$ ). L'ionisation des atomes de gaz est obtenue par chocs des atomes avec les électrons libres présents dans le gaz.

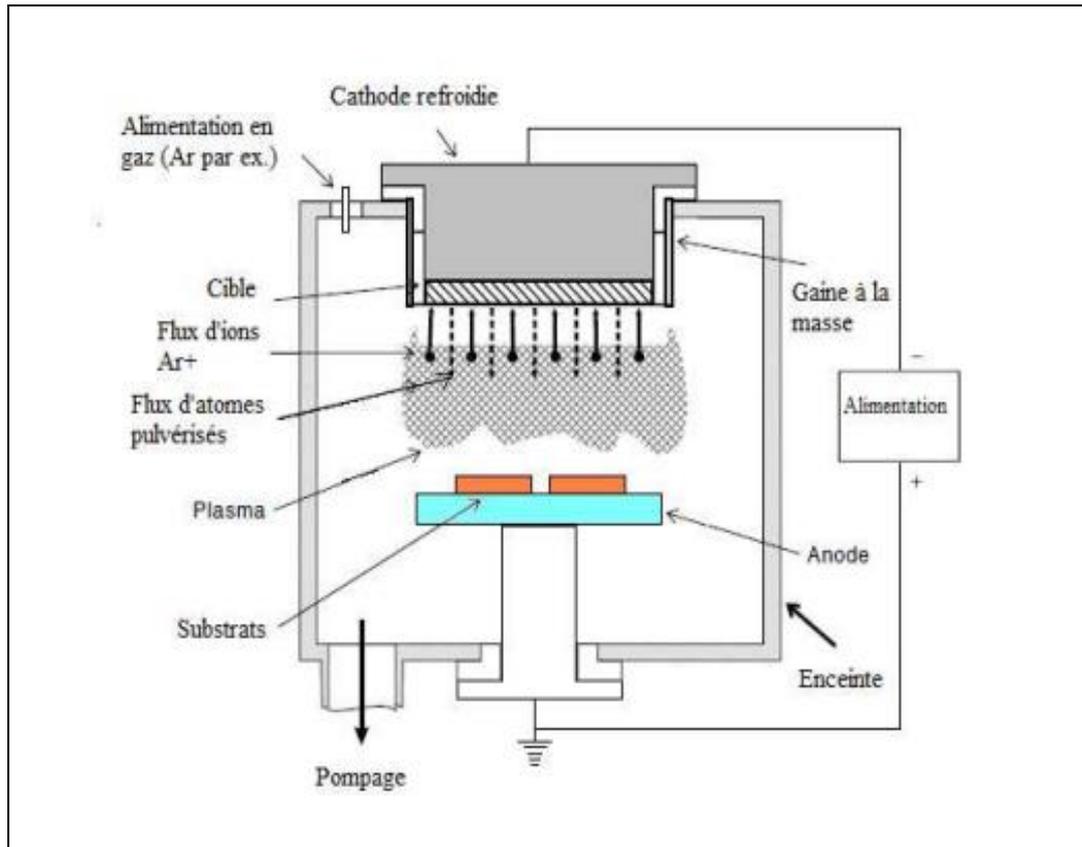
Il en résulte un plasma visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions du gaz, lorsqu'ils récupèrent un électron. Une fois les atomes ionisés positivement, ils sont accélérés vers la cathode où est fixée la cible. Lors de l'impact, ces ions pulvérisent des atomes de la cible. Ceux-ci diffusent alors dans toute l'enceinte sous vide préalable selon leur libre parcours moyen avec une énergie cinétique moyenne de quelque électrons-volts (eV). Un certain nombre d'entre eux sont recueillis sur le substrat, placé en face de la cible, conduisant ainsi à la formation d'une couche mince.

Il existe deux types de pulvérisation cathodique :

- La pulvérisation cathodique simple ou le plasma est créé dans un gaz neutre (Généralement l'argon).
- La pulvérisation cathodique réactive où l'un des éléments de la phase gaz intervient dans la formation du film, par exemple un mélange d'argon et oxygène pour déposer des oxydes ou argon et azote pour déposer des nitrures à partir d'une cible métallique.

Les équipements de pulvérisation sont constitués d'une enceinte sous vide poussé où règne une pression résiduelle inférieure à  $10^{-5}$  Pa ( $10^{-7}$  mbar), dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes (cathode et anode) distantes de quelques centimètres. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques centaines de volts à quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle est posé le substrat, est reliée à la masse mais peut également être polarisée pour assister le dépôt par augmentation du flux d'ions.

Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celle du substrat à recouvrir (**figure II-2**).



**Figure II-2 : Enceinte de pulvérisation**

Le matériau cible est fixé sur une électrode refroidie (la cathode) portée à une tension négative de -3 à -5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée à quelques centimètres de distance de la cathode. Dans de nombreux cas, cette anode sert de porte-substrats; elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 10 mTorr et 100 mTorr, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel (généralement de l'argon neutre). C'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- des électrons qui sont attirés par l'anode.
- des ions positifs  $\text{Ar}^+$  qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on constate que cette pièce se recouvre petit à petit du même matériau que celui constituant la cible. Ce dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact des ions  $\text{Ar}^+$  contenus dans la gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

### II-2-2-1-2 Pulvérisation Cathodique Réactive

Afin de déposer des matériaux composites, deux méthodes peuvent être utilisées : la pulvérisation cathodique à partir d'une cible du matériau composite, ou l'utilisation d'un gaz réactif avec une cible métallique.

La pulvérisation à partir une cible formée d'un matériau composite permet une pulvérisation simple. Mais elle présente l'inconvénient de ne pas permettre le contrôle de la stœchiométrie du film mince déposé. On pourrait penser que pour une cible d'une stœchiométrie définie, un film mince de même stœchiométrie serait déposé. Or, chaque matériau présente un taux de pulvérisation différent, ce qui entraîne une sous-stœchiométrie du film mince. Dans certains cas, le matériau composite étant isolant, l'utilisation d'une alimentation RF est requise, réduisant la vitesse de dépôt.

La deuxième solution est celle utilisée dans la majorité des cas. Lorsque l'on introduit un gaz réactif dans un bâti de pulvérisation cathodique, une partie du gaz va interagir sur les parois ainsi qu'à la surface de la cible et du substrat, le reste du gaz sera alors évacué par le pompage (**Figure II-3**). Les molécules du gaz restantes vont alors permettre la formation d'un film composite.

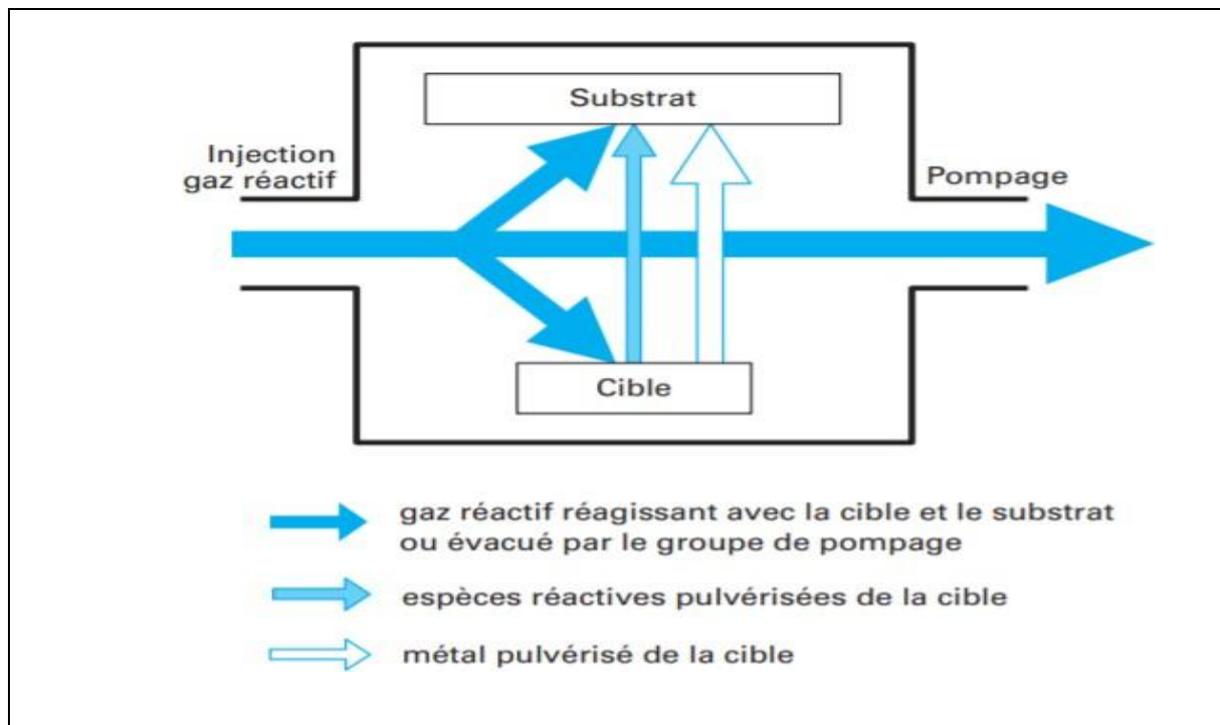


Figure II-3 Trajet suivi par le gaz réactif et le métal lors d'une pulvérisation cathodique en atmosphère réactive [3]

Le gaz réactif à introduire dans le réacteur dépend du matériau composite que l'on souhaite former :

- Pour un oxyde, de l'oxygène ( $O_2$ ) est introduit
- On utilisera de l'azote ( $N_2$ ) pour former un nitrure.
- Les sulfures seront formés par de l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ )
- Le méthane ( $CH_4$ ) servira pour le dépôt de carbures

### II-2-2-1-3 Pulvérisation Cathodique Magnétron

Le procédé magnétron est un perfectionnement du procédé de pulvérisation classique, où le champ électrique créé au niveau de la cathode et parallèle à la cible est associé à un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique, généré par un ou plusieurs aimants permanents placés derrière la cible. La Figure II-4, présente le principe d'une pulvérisation cathodique magnétron [4].

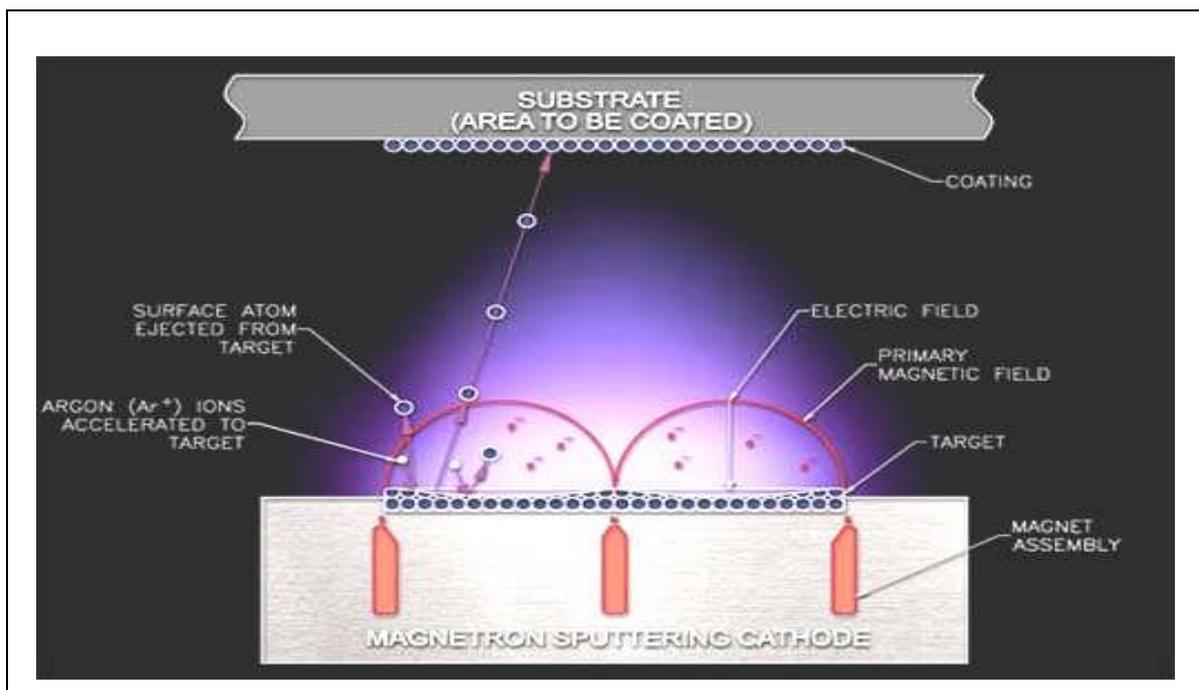


Figure II-4 Principe de la pulvérisation magnétron

Dans le procédé magnétron, [5] les électrons qui ne rencontrent pas d'atomes de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et se dirigent vers l'anode où ils sont neutralisés. Si on superpose au champ électrique  $E$  un champ magnétique  $B$  perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode (cible), les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cible.

Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte, une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression nécessaire au maintien de la décharge plasma. L'énergie des ions arrivant sur la cible n'est pas modifiée, c'est la densité des espèces qui est accrue pour une tension de polarisation de cible donnée.

La pulvérisation magnétron peut être DC (*courant continu*) ou RF (*pour radiofréquence*) selon le matériau de la cible : une alimentation DC est utilisée pour les matériaux conducteurs (métaux) et une alimentation RF est nécessaire pour entretenir la décharge, dans le cas d'un matériau de cible isolant. En effet, dans ce cas, les charges électriques liées aux ions projectiles s'accumulent à la surface de la cible, et le champ créé par cette charge surfacique finit par repousser les ions, entraînant l'arrêt de la pulvérisation. Il est donc nécessaire d'utiliser une tension alternative, afin de neutraliser cette charge. Pendant l'alternance négative, la cathode magnétron attire les ions et permet de maintenir la pulvérisation de la cible. Au cours de l'alternance positive, la cathode magnétron attire les électrons qui neutralisent les charges. La pulvérisation magnétron RF fonctionne à une fréquence de 13,56 MHz.

Un dispositif magnétron (**Figure II-5**) est constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses, est placé autour de la cible amagnétique. Cela a pour effet de générer des lignes de champs au-dessus de la cible qui piègent les électrons secondaires arrachés à la cible lors de la pulvérisation pour permettre la génération d'un plasma plus dense à proximité de la cible. Grâce à l'effet magnétron, la pression de maintien du plasma peut être diminuée aux alentours de  $10^{-3}$  mbar pour former des films plus denses et contenant moins de contamination, mais permet aussi l'augmentation significative de la vitesse de dépôt pouvant atteindre  $10 \mu\text{m.h}^{-1}$  selon les paramètres de dépôt et le matériau à déposer [3].

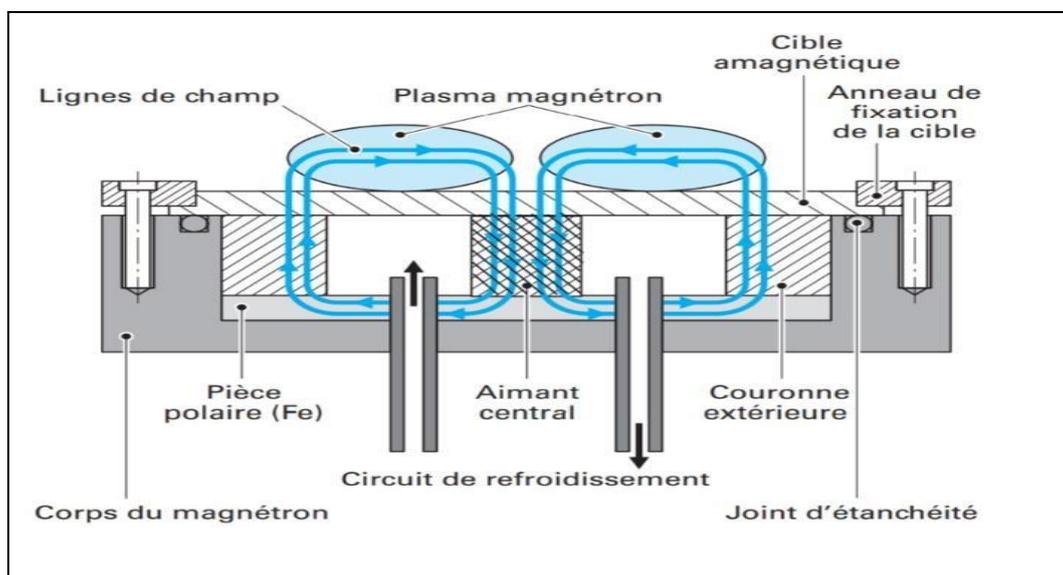
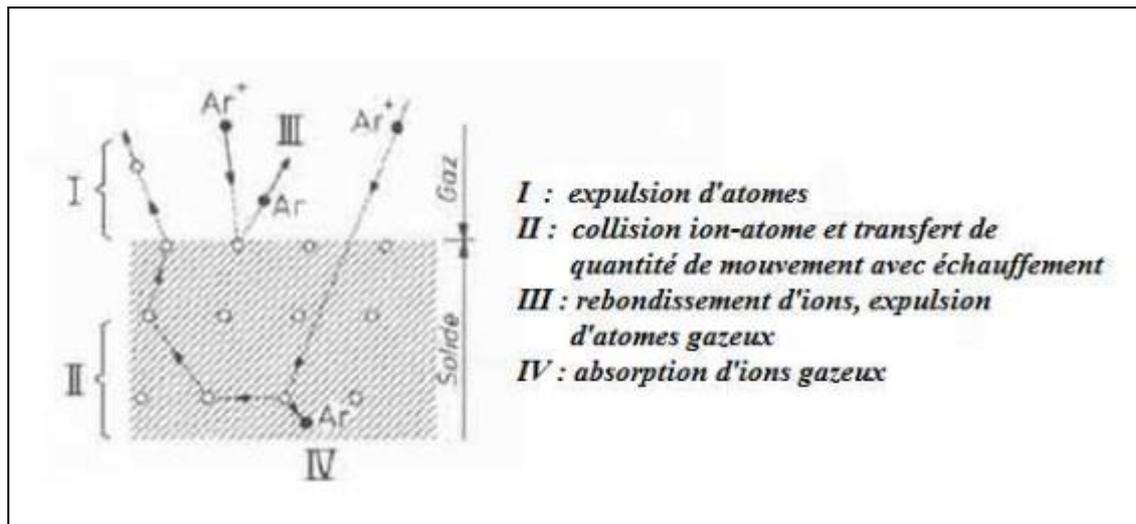


Figure II-5 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron [3]

### II-2-2-1-4 Mécanismes physiques de la pulvérisation

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû aux chocs des ions sur le matériau cible. Alors que dans le cas de l'évaporation, on communique une énergie thermique aux atomes du matériau, c'est-à-dire qu'on amplifie leurs mouvements vibratoires dans le matériau, ici on leur communique une énergie mécanique par transmission de la quantité de mouvement de l'ion attiré par la cathode (**figure II-6**).



**Figure II-6 : Mécanismes de pulvérisation**

Le phénomène est comparable, à l'échelle atomique, au choc entre deux boules de billard, l'une est l'ion incident bombardant le matériau cible, et l'autre boule est l'un des atomes du solide que l'ion va rencontrer. Cet atome soumis à un choc va communiquer sa quantité de mouvement aux atomes environnants et ainsi de proche en proche, jusqu'à éjecter les atomes de surface.

Ce mécanisme entraîne trois caractéristiques importantes :

- a) le processus étant purement mécanique, la source de dépôt reste en principe froide (c'est-à-dire qu'elle n'est pas chauffée volontairement), on peut donc la monter dans toutes les positions, ou lui donner une forme adaptée à celle des substrats. Dans la pratique, la cible s'échauffe du fait du bombardement ionique et on est obligé de la refroidir car une forte proportion de l'énergie des ions se transforme en chaleur.
- b) le caractère mécanique du processus d'éjection fait qu'un matériau cible composé de plusieurs éléments se pulvérise aussi bien qu'un corps simple. Il arrive même assez souvent que l'alliage se dépose dans la même composition que celle du matériau cible (exemple : cas de l'alliage Ni-Cr).
- c) l'énergie des particules pulvérisées (atomes) est considérablement plus élevée qu'en évaporation. L'énergie moyenne est de 1 à 10 eV, ce qui correspondrait à des températures

d'évaporation supérieures à 10000 °C. Une quantité non négligeable d'atomes est expulsée avec des énergies supérieures à 10 eV. Ces atomes sont alors capables de pulvériser le substrat ou la couche pendant le dépôt.

Cette propriété donne aux couches pulvérisées une meilleure adhérence au substrat que les couches évaporées .

### II-2-3 Comparaison des différentes méthodes de dépôt

Le **Tableau II.1** présente les avantages et les inconvénients des principales techniques de dépôt de couches minces, ainsi que leur domaine d'application.

Procédé	Méthode	Avantages	Inconvénients	Application
Chimique	CSD	Contrôle de la stœchiométrie Mise en ouvre simple Faible coût	Nécessite plusieurs itérations Pas d'applications industrielles	Recherche
	CVD	Dépôt sur des surfaces irrégulières Maîtrise de la stœchiométrie Bonne reproductibilité Compatible CMOS	Très coûteuse Température de dépôt élevée Précurseur difficile à maîtriser	Industrie
Physique	PLD	Bon transfert de la stœchiométrie Mise en œuvre simple Cristallisation des dépôts in-situ	Problème d'uniformité en épaisseur Peu d'applications industrielles Vitesse de dépôt faible	Recherche
	PVD	Compatible CMOS Bonne reproductibilité Uniformité en épaisseur	Contrôle de stœchiométrie si Optimisation	Industrie

**Tableau II-1: Comparaison des différentes méthodes de dépôt**

Pour effectuer une évaluation de matériau et des études de faisabilité, toutes les techniques d'élaboration physiques et chimiques sont envisageables. Par contre pour des travaux de recherche et de développement menés sur des équipements industriels et des lignes pilotes compatibles CMOS, les techniques les plus adaptées restent la CVD et la PVD.

Dans le domaine de la microélectronique, la CVD est généralement utilisée pour déposer les matériaux diélectriques, par exemple l'oxyde d'isolation entre les interconnexions métalliques, et la technique PVD est principalement utilisée pour le dépôt de films métalliques. Les lignes d'interconnexions à base d'aluminium sont par exemple élaborées avec cette méthode.

De par la simplicité de sa mise en œuvre, sa flexibilité et son potentiel étendu en termes de composés, la technique PVD a été retenue dans le cadre de cette étude pour déposer les différents films minces nécessaires à la réalisation des résistances et des capacités désirées.

En plus de sa compatibilité avec la microélectronique, d'autres caractéristiques essentielles ont été prises en compte, telle que la vitesse de dépôt, la reproductibilité industrielle des dépôts réalisés, l'homogénéité en composition et l'uniformité en épaisseur sur des tranches de silicium de diamètre 6 pouces (150 mm) [5].

## **II-3 Les Techniques des caractérisations**

### **II-3-1 Caractérisations structurales, microstructurales et chimiques des films**

Plusieurs techniques ont été utilisées durant cette thèse pour caractériser les films minces de nitrure de vanadium. Ainsi, les propriétés structurales, électriques, morphologiques et électrochimiques ont été investiguées dans le cadre de cette thèse.

#### **II-3-1-1 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins) [6]. Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, en donnant accès au paramètre de maille et à l'orientation cristalline, de différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles et la taille des grains.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Cette périodicité est due à un empilement de plans identiques dans un cristal et est décrite par des longueurs associées aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette

distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter-réticulaire ou  $d_{hkl}$  (Figure II-7). Les indices  $(hkl)$  se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg [7] qui est définie par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

Avec :  $d$  : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice  $(hkl)$ .

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la réflexion

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Pour une certaine valeur de  $d_{hkl}$ , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde  $\lambda$  fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles  $2\theta$  bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident.

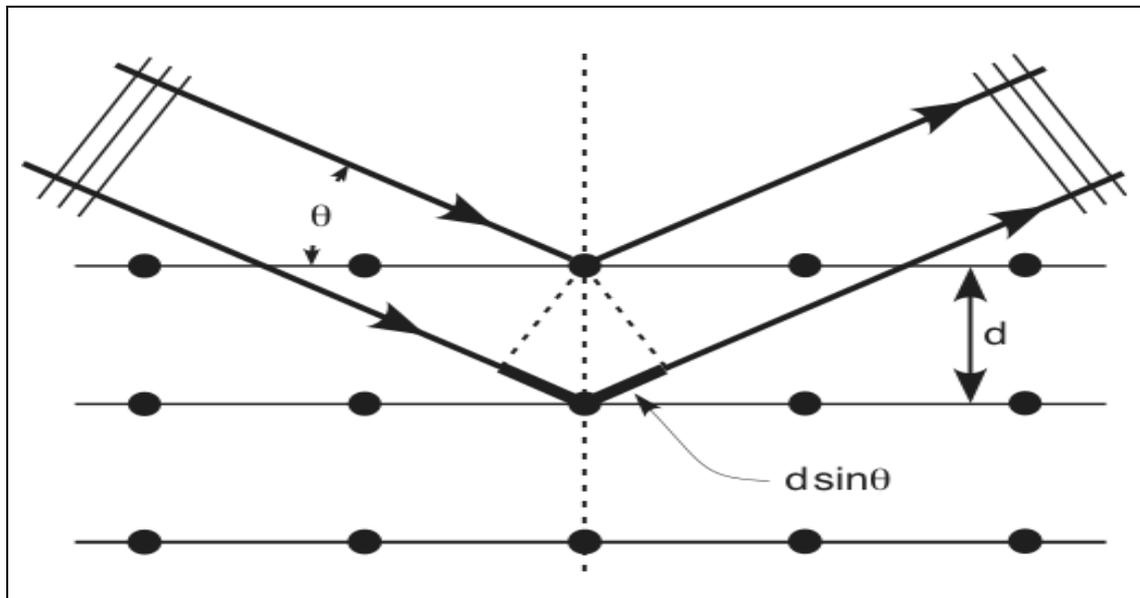


Figure II-7 Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h, k$  et  $l$  [6].

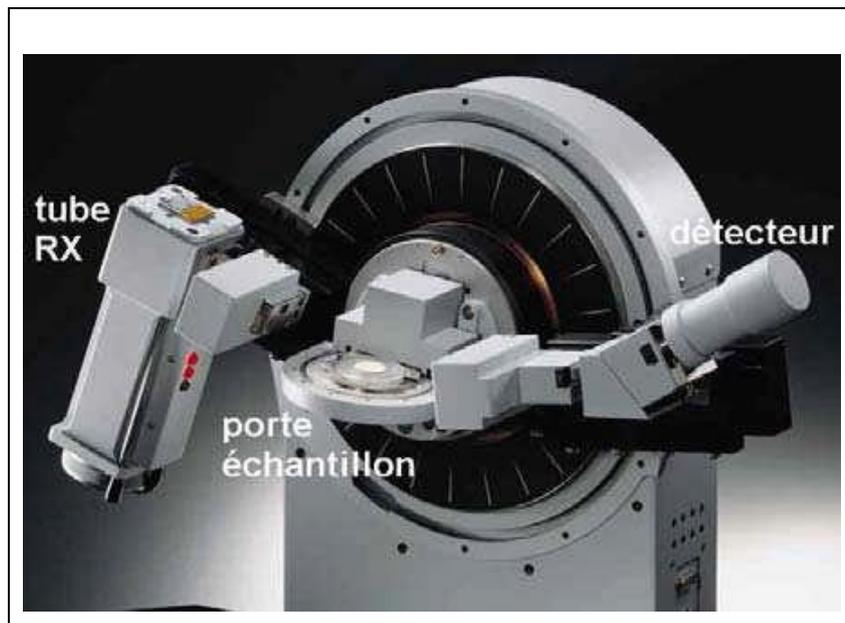
Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D5000, en utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Avec une tension de 40 kV et un courant de 30 mA, la divergence du faisceau est d'environ  $0,4^{\circ}$ . L'épaisseur du faisceau est de l'ordre de 1 mm et sa largeur de l'ordre de 10 mm. Les diagrammes sont acquis dans une gamme d'angles  $2\theta$  comprise entre  $10$  et  $60^{\circ}$ , Une fente de 1 mm a été placée en amont de l'échantillon, et deux fentes de 1 mm et 0.2 mm en aval.

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction, chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice  $(hkl)$ . L'identification

de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux et l'indexation des raies de diffraction a été effectuée en utilisant la base de données (JCPDS). L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Le fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Commette Powder Diffraction Standard) recense à lui seul la plupart de ces informations. Les diagrammes expérimentaux ont été traités avec le logiciel EVA.

### - Mode $\theta$ - $2\theta$

L'échantillon est horizontal et immobile et ce sont le tube et le détecteur de rayons X qui se déplacent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration permet non seulement de mesurer les angles de Bragg, mais également de mettre en évidence d'éventuelles orientations préférentielles et d'analyser quantitativement un mélange de phases [7]. Les diagrammes expérimentaux ont été traités avec le logiciel EVA.



**Figure II-8 Diffraction de rayon X , géométrie de détection du diffractomètre en mode  $\theta$ - $2\theta$**

Le calcul de la taille des grains est obtenu à partir de la méthode de Scherrer [8] basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-2})$$

Avec :

$D$  : taille moyenne des cristallites

$\beta$  : IFWHM (la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction donné)

$\theta$  : angle de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde monochromatique de la raie  $K\alpha$  du Cu.

## II-3-2 Caractérisations microstructurales

### II-3-2-1 Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des couches minces a été observée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, [9] d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface.

Les observations par MEB présentées dans cette étude ont été réalisées sur deux Microscopes Electronique à balayage **Figure II-9 a et (b)**.

- Microscope à émission de champ à cathode froide JEOL-6400 F, permettant d'obtenir des grossissements jusqu'à 200000. La tension d'accélération des électrons est de 7 et 10 kV, et la distance détecteur-échantillon varie de 9 à 14 mm
- Microscope à émission de champ à cathode chaude JEOL-7600 F permettant d'obtenir des grossissements de 25 à 1000000 fois avec des tensions d'accélération des électrons de 7 kV, avec une résolution de 1 nm et une stabilité inégalée, ce qui permet d'observer la morphologie d'une couche fine de nanostructures. [9] Il intègre avec succès une série complète de détecteurs pour les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, EDS (EDX), ....

Les échantillons sont préalablement collés à la laque argent sur des plots métalliques, puis métallisés par évaporation d'un film de platine de 3 nm d'épaisseur afin d'assurer le contact électrique entre l'échantillon et le support et éviter toute accumulation de charge sur l'échantillon pendant l'analyse.



Figure II-9 Images du microscope électronique à balayage (MEB), (a) un JEOL type JSM 6400F, (b) JEOL 7600v

### II-3-3 Caractérisations chimiques

#### II-3-3-1 La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Cette technique permet de mesurer l'énergie des niveaux de cœur des atomes [10]. Les photons utilisés pour cette analyse sont issus de la transition de la raie  $K\alpha$  de l'aluminium (ou du magnésium) leur conférant une énergie de 1486,6 eV (1253,6eV). Ces photons provoquent l'éjection d'un électron provenant des couches profondes (niveau de cœur) vers la surface du matériau avec une énergie cinétique  $E_c$ .

Au cours de sa traversé à travers le matériau, le photoélectron peut atteindre la surface avec son énergie initiale  $E_c$ , comme il peut perdre de l'énergie cinétique s'il interagit avec le solide lors d'une collision inélastique, ou bien ne jamais atteindre la surface si il est absorbé.

D'après la loi de la conservation d'énergie, on peut écrire :

$$h\nu = E_c + E_{\text{Liaison}} \quad (\text{II-3})$$

Avec :  $h\nu$  : l'énergie des photons X incidents (eV)

$E_c$  : l'énergie cinétique acquise par le photoélectron (eV)

$E_{\text{Liaison}}$  : l'énergie de liaison de l'électron avant absorption (eV).

La **figure II-10** présente un diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS, on peut déduire de l'équation de conservation de l'énergie du photon absorbée la relation suivante:

$$h\nu = E_{\text{Liaison}} + E_c = E_c + \Phi_{\text{éch}} + E_{\text{Liaison}} = E_{\text{cin}} + \Phi_{\text{spectro}} + E_{\text{Liaison}} \quad (\text{II-4})$$

$E_{\text{cin}}$  : Energie cinétique mesurée par le spectromètre.

La mesure de  $E_{\text{cin}}$  permet donc d'accéder à l'énergie de liaison du niveau de cœur :

$$E_{\text{Liaison}} = E_{\text{cin}} + \Phi_{\text{spectro}} + h\nu \quad (\text{II-5})$$

L'analyse spectroscopique des énergies inférieures à l'énergie du faisceau incident fournit des informations sur les éléments présents à la surface d'un échantillon (analyse qualitative), la nature des liaisons chimiques et la composition chimique d'une couche (analyse semi-quantitative). La profondeur d'analyse d'un échantillon est au maximum de 10 nm d'épaisseur, [10] ce qui ne permet pas de donner une information sur la structure globale de l'échantillon.

Les analyses XPS des échantillons ont été effectuées sur un Spectromètre *Kratos Axis (Ultra K 98 03)*. Toutes les analyses ont été réalisées avec la raie  $K\alpha$  de l'aluminium en « pass energy » 160 eV et 20 eV, [10] pour les spectres larges et l'analyse des niveaux de cœur respectivement. Les données ont été traitées avec le logiciel Casa XPS, en utilisant le mode *Shirley* pour la soustraction du fond continu et un mélange Gaussien-Lorentzien pour la décomposition des niveaux de cœur en composantes élémentaires.

Pour traiter les pics obtenus par la technique XPS et afin d'avoir une idée sur la structure du matériau étudié, nous mesurons l'aire des pics obtenus qui permet de déterminer les différentes concentrations relatives des espèces présentes dans le matériau. Par la suite, la connaissance du déplacement chimique (écart par rapport à l'énergie de liaison de référence pour l'atome en question) fournit des informations concernant les groupements chimiques présents dans le film (premiers voisins des atomes émetteurs). Enfin, la décomposition d'un pic XPS permet de calculer les concentrations des différents groupements chimiques constituant l'échantillon analysé [10].

La décomposition d'un pic en plusieurs composantes consiste à représenter le spectre expérimental par une fonction théorique, somme de plusieurs composantes décrites par des fonctions analytiques ou expérimentales. Chaque composante est caractérisée par plusieurs

paramètres: position, largeur, intensité... Cependant, il faut souligner que plusieurs hypothèses différentes sur les composantes peuvent conduire à un bon ajustement.

Les résultats doivent donc être analysés de façon critique en examinant la validité physique de certains paramètres comme la largeur des pics.

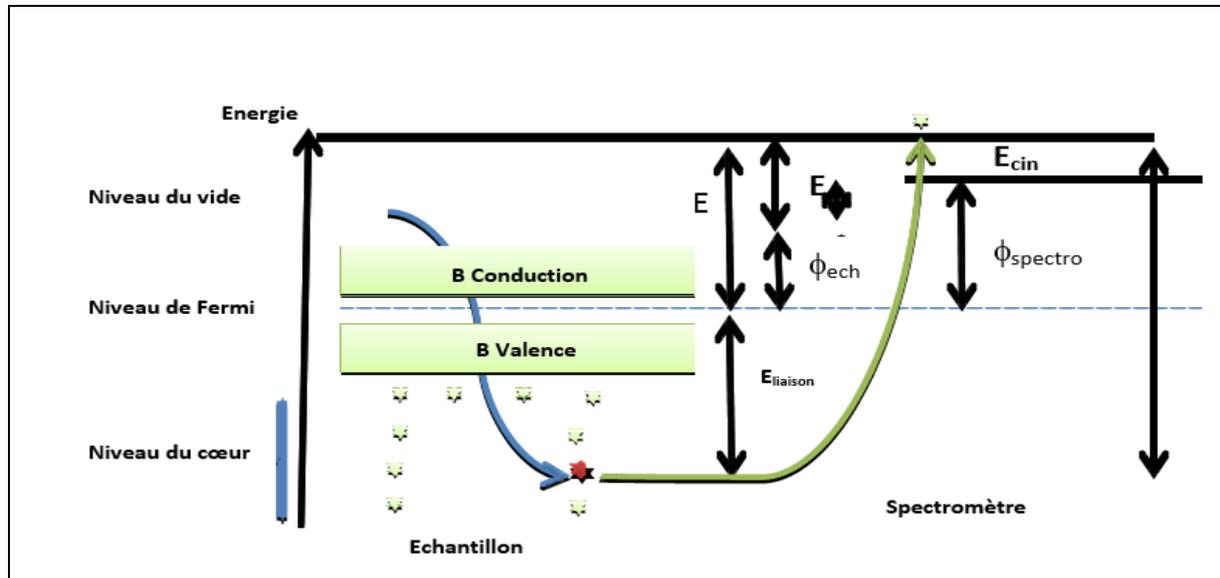


Figure II-10 Diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS

### II-3-4 Caractérisation électrochimique

La méthode électrochimique d'analyse est utilisée pour étudier l'évolution des systèmes chimiques à l'instar des autres méthodes spectroscopiques, telles l'UV-Visible, l'Infrarouge... Les mesures effectuées sur un système chimique par cette technique ont pour objectifs [11].

Le mécanisme. Plusieurs méthodes sont utilisées on peut citer : la voltamétrie, la polarographie, la potentiométrie...etc. dans ce qui suit, nous donnerons un bref aperçu sur la voltamétrie cyclique que nous avons utilisé dans ce travail.

#### II-3-4-1 La voltamétrie cyclique

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. On parle de voltamétrie cyclique parce que le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes, appelées "potentiels d'inversion". On appelle "cycle", un aller-retour entre les deux bornes. On montre souvent le résultat en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel. Un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle on fait varier le potentiel, appelée vitesse de balayage (qu'on exprime en V/s).

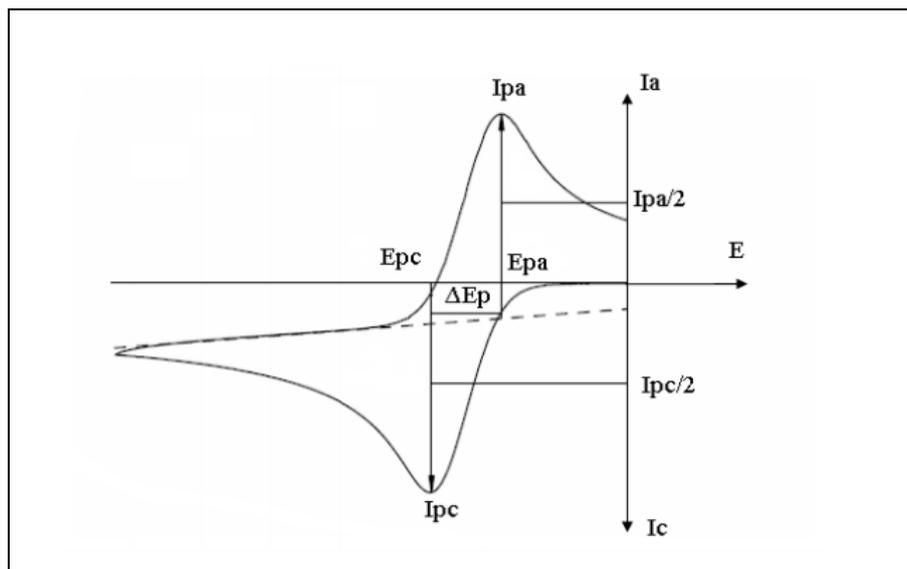


Figure II-11: Allure générale d'un voltamogramme cyclique

### III-3-4-2- Composants et principes des techniques voltamétriques

Un analyseur voltamétrique est constitué de plusieurs unités de base (Figure II-12). Une cellule composée un système à trois électrodes immergées dans la solution à Analyser. Les trois électrodes sont [12]:

1. une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice)
2. une électrode de référence.
3. une électrode auxiliaire. (Parfois aussi appelée contre-électrode)



Figure II-12: Dispositif expérimental (la cellule et le Voltalab)

Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant

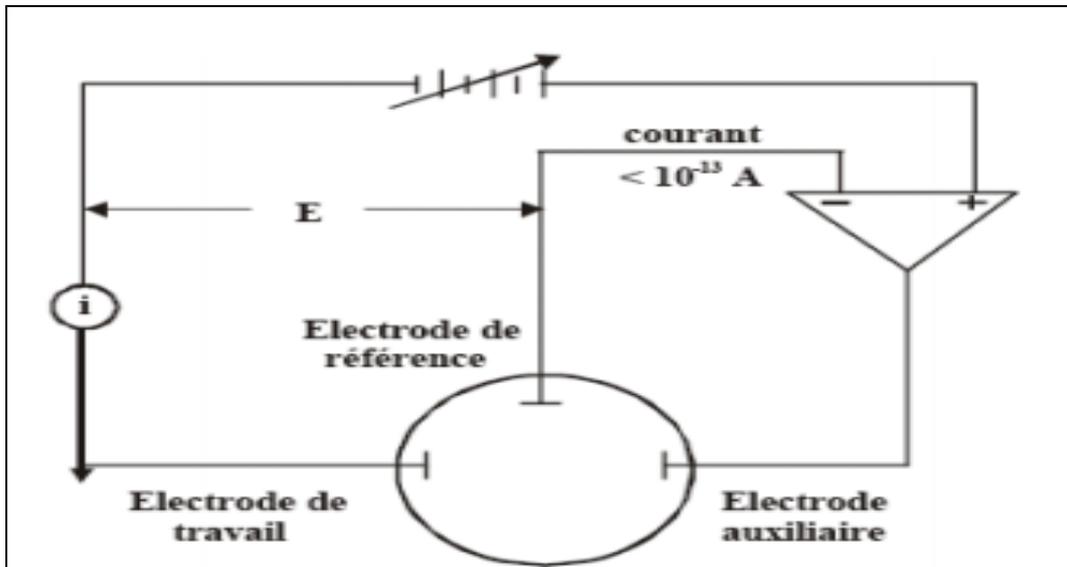


Figure II-13 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat

En voltamétrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme montré ci-contre.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) fonction du potentiel ( $E$ ). Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration en analyte près de la surface de l'électrode diminue. Après que le sens du balayage de potentiel est inversé, le potentiel atteint une valeur où le produit formé lors du balayage précédent est réoxydé, et un courant de signe opposé est observé. Le pic d'oxydation a normalement la même forme que le pic de réduction.

Si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode, et si cette électrode est de suffisamment grande surface, l'intensité du pic de courant est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage (exprimée en  $V/s$ ).

Idéalement, le signal est symétrique et le potentiel rédox de l'analyte est la moyenne des potentiels des pics d'oxydation et de réduction. Un autre type de réponse peut être observé si l'électrode est de très petite surface (voir ultra microélectrode). En revanche, si l'espèce

électroactive étudiée est adsorbée ou greffée sur la surface, l'intensité du pic de courant est proportionnelle à la vitesse de balayage (voir: Voltamétrie de films protéiques (en)).

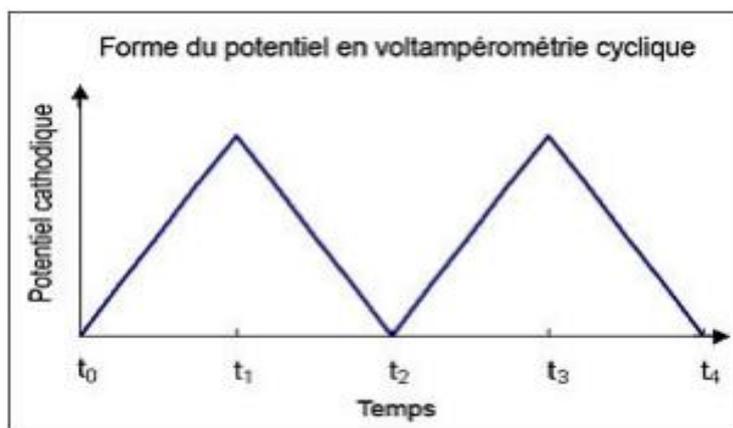


Figure II-14 Forme du potentiel en voltamétrie cyclique

### - Description

Dans une expérience de voltammétrie, comme dans d'autres expériences à potentiel contrôlé, on applique un potentiel à l'électrode de travail et on mesure la réponse en courant. Cette réponse est la somme d'un courant capacitif (dû à la charge de l'électrode) et à un courant faradique, résultant d'un transfert depuis/vers l'électrode d'électrons impliqués dans des réactions d'oxydo-réduction.

L'expérience consiste à explorer une « fenêtre de potentiels », en balayant le potentiel d'électrode linéairement avec le temps entre deux limites, appelées « potentiels d'inversion ». Lorsqu'une limite est atteinte, le sens du balayage change pour revenir vers l'autre potentiel d'inversion. Cela implique que les espèces formées par exemple par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent éventuellement être réduites lors du second balayage (inverse).

Cette technique simple est couramment utilisée pour la caractérisation initiale d'un système redox (analyte). En plus de fournir une estimation du potentiel redox, elle peut aussi donner de l'information sur la vitesse de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte et sur la stabilité de l'analyte dans ses différents états d'oxydation.

Le plus souvent, les espèces électroactives (analytes) sont dissoutes en solution, mais il peut aussi arriver qu'elles soient adsorbées ou greffées volontairement sur l'électrode.

Un dispositif à trois électrodes est utilisé comme montré sur la figure. Il s'agit d'utiliser une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). Le potentiel est imposé entre l'électrode de référence et

l'électrode de travail. Le passage du courant par l'électrode de travail peut perturber la valeur du potentiel appliqué, la contre-électrode permet le passage du courant sans risque de perturbation.

Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante.

## Références du chapitre II

---

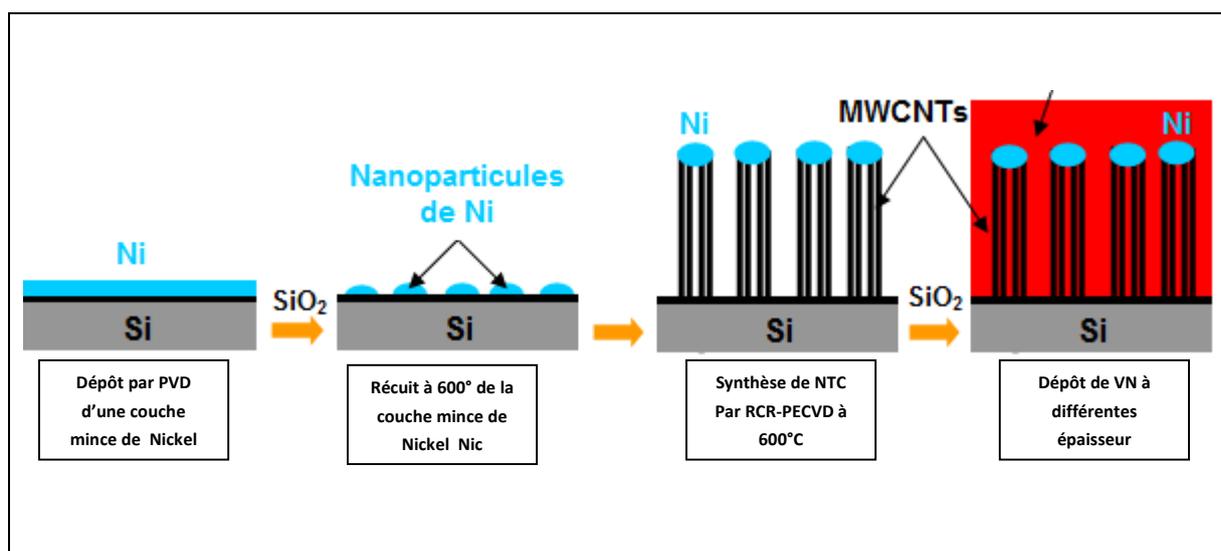
- [1] A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, Tipaza, Algeria, 2004.
- [2] Y. PAULEAU, « Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse », Hermès Science Publications, ISBN-10 : 2746209489, ISBN-13 : 978-2746209480, 2004.
- [3] Billard, A. Pulvérisation cathodique magnétron. Tech. L'ingénieur (2005).
- [4] De La Torre Y Ramos J, "Etudes des propriétés optoélectroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si". Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon –France (2003).
- [5] thèse de mémoire D-A et KH-Dj. master 2015.
- [6] Eaglabs, Diffraction des rayons X, analyse XRD.
- [7] la loi de Bragg, nte.mines-albi.
- [8] E.A. Dalchiele, P. Giorgi, R.E. Marotti, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, R. Ayouci, D. Leinen, Solar Energy Materials and Solar Cells, 70 (2001) 245.
- [9] Définition | Microscope électronique à balayage - MEB - SEM | Futura Santé.
- [10] J. P. Eberhart, "Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides", Doin Editeurs, (1976)
- [11] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), "Instrumental Methods in Electrochemistry ", Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).
- [12] B. Le Gorrec "Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale" Edt. Masson. Paris (2005).

An orange scroll graphic with a white background, featuring a rolled-up top edge and a rolled-up bottom edge. The text is centered on the scroll.

***Chapitre III:  
Résultats et  
discussions***

### III-1 Encapsulation des nanotubes de carbone par le nitrure de vanadium(VN)

Après le dépôt des nanotubes de carbone (NTC) sur des substrats de SiO<sub>2</sub> / Si, les échantillons sont ensuite introduits dans le réacteur de synthèse. Afin que nous puissions les encapsuler à différentes épaisseurs de nitrure de vanadium(VN) notamment 200, 500 et 1000 nm comme montré sur la **figure III-1**. En effet, le dépôt de nitrure de vanadium a été fait en pulvérisation magnétron. Un mélange gazeux constitué de 35 % d'azote et 65 % d'argon, la pression de pulvérisation est de 3 mTorr, la distance cible-substrat de 3 cm, et une puissance appliquée de 150 W.



**Figure III-1** Schéma représentatif des différentes étapes du procédé utilisé pour l'encapsulation de tapis de nanotubes de carbone par du nitrure de vanadium

Les tapis des NTC encapsulés avec différentes épaisseurs de VN sont ensuite caractérisés par DRX, MEB, XPS et par Voltamétrie cycliques pour les mesures électrochimiques. Les résultats de ces différentes caractérisations sont présentés ci-dessous.

Le **Tableau III-1** regroupe les données concernant les différents échantillons réalisés.

Nom d'échantillon	(a)	(b)	(c)
Epaisseur des CNT (nm)	1000	1000	1000
Epaisseur de VN (nm)	200	500	1000
Techniques de caractérisations	MEB, DRX, XPS, Voltamétrie cyclique		

**Tableau III-1** : Description des matrices NTC + VN réalisées et les techniques de caractérisation utilisées.

Il est à noter que l'ensemble des échantillons et caractérisations ont été réalisés à l'institut des matériaux de Nantes, Dans ce travail nous avons traité toutes les données expérimentales issues des différentes caractérisations utilisées.

## III-2 Caractérisation des films minces de nitrure de vanadium (VN) déposés par PVD sur des substrats de nanotube de carbone (NTC)

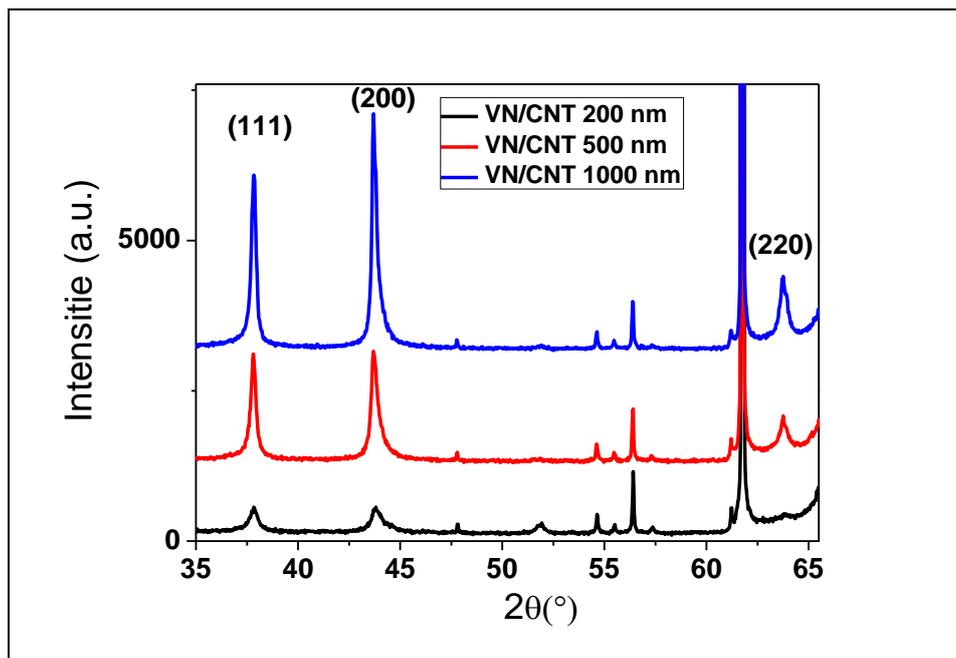
### III-2-1 Caractérisation structurale par DRX

L'étude structurale a été faite par DRX pour des angles  $2\theta$  compris entre  $35^\circ$  et  $65^\circ$  en mode Bragg Brentano, permettant ainsi de détecter plusieurs plans cristallins du VN comme répertorié dans le tableau III-2.

<i>Pic</i>	<i>(111)</i>	<i>(200)</i>	<i>(220)</i>
<i>Position en <math>2\theta</math> (<math>^\circ</math>)</i>	37.75	43.72	63.77

**Tableau III-2 Position en  $2\theta$  des différents pics de VN suivant référence (VN) : 00-035-0768**

Les diffractogrammes des films caractérisés sont reportés sur la **figure III.2** Les diagrammes DRX des dépôts réalisés sont quasiment identiques, montrant que seul les pics (111), (200) et (220) sont visibles. Cela est souvent le cas lors de dépôt de nitrures de métaux de transition par pulvérisation cathodique réactive ( $N_2$  dans Ar) [1],[2]. Au regard de ces différents plans cristallins, nous pourrions conclure que les dépôts de VN présente un caractère polycristallin avec une direction préférentielle de croissance selon (111), corroborant l'apparition de pyramides en surface du film et l'augmentation de la rugosité de surface. Sachant que le VN déposé a une structure cubique à face centrée [3].



**Figure III-2** Diagramme de diffraction des rayons X des films minces de nitrure de vanadium (VN) déposés sur un substrat de nanotubes de carbone (NTC)

L'intensité des pics (111), (200) et (220) augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du VN/NTC. Ce qui indique une bonne structure cristalline de nos échantillons.

Dans le cas de la matrice VN+NTC, les pics de diffraction se décalent vers les grands angles lorsque l'épaisseur de VN augmente.

La variation de la structure de la matrice VN +NTC peut être expliquée par la formation d'une interface entre le nitrure de vanadium et les multi-feuillets de nanotubes de carbone. En fait, l'existence de ces différentes orientations peut être attribuée à l'influence des facteurs de surface et d'interface qui engendrent une différence dans l'énergie de surface, de déformation et de l'énergie électrostatique [4].

La taille des nano-cristallites, calculée à partir de la relation de Scherrer, est estimée entre 20 et 58nm. On constate que la taille des grains augmente au fur et à mesure que l'épaisseur de vanadium augmente, présentée par **la Figure III-3**.

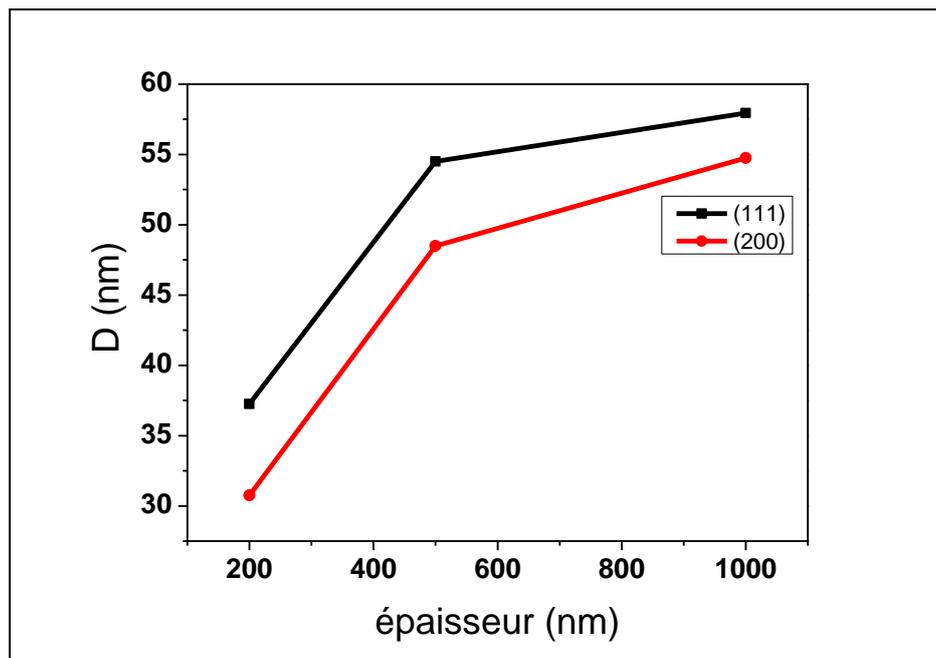


Figure III-3 La taille de grain en fonction de l'épaisseur

### III-2-2 Analyse structurale par MEB

La figure III-4 présente les images MEB en surface (a, b) et en section (c, d) des films de nitrure de vanadium déposés sur des nanotubes de carbone par pulvérisation assisté d'un magnétron.

Nous constatons que la morphologie est dense et inhomogène, engendrant ainsi une différence au niveau de la densité des structures obtenues. La morphologie de la surface des films apparaît comme granulaire avec différentes formes triangulaires pointés vers le haut sur la figure III-4 (c,d), on constate des nanostructures développant une structure de type nano-arbre recouvrant entièrement les extrémités des NTC.

Il faut également noter la présence sur les sommets des MWCNTs de structures de forme convexe (nano cônes bien pointu vers le haut). Par ailleurs, la matrice VN/NTC est composée d'une nanostructure poreuse à multiples facettes.

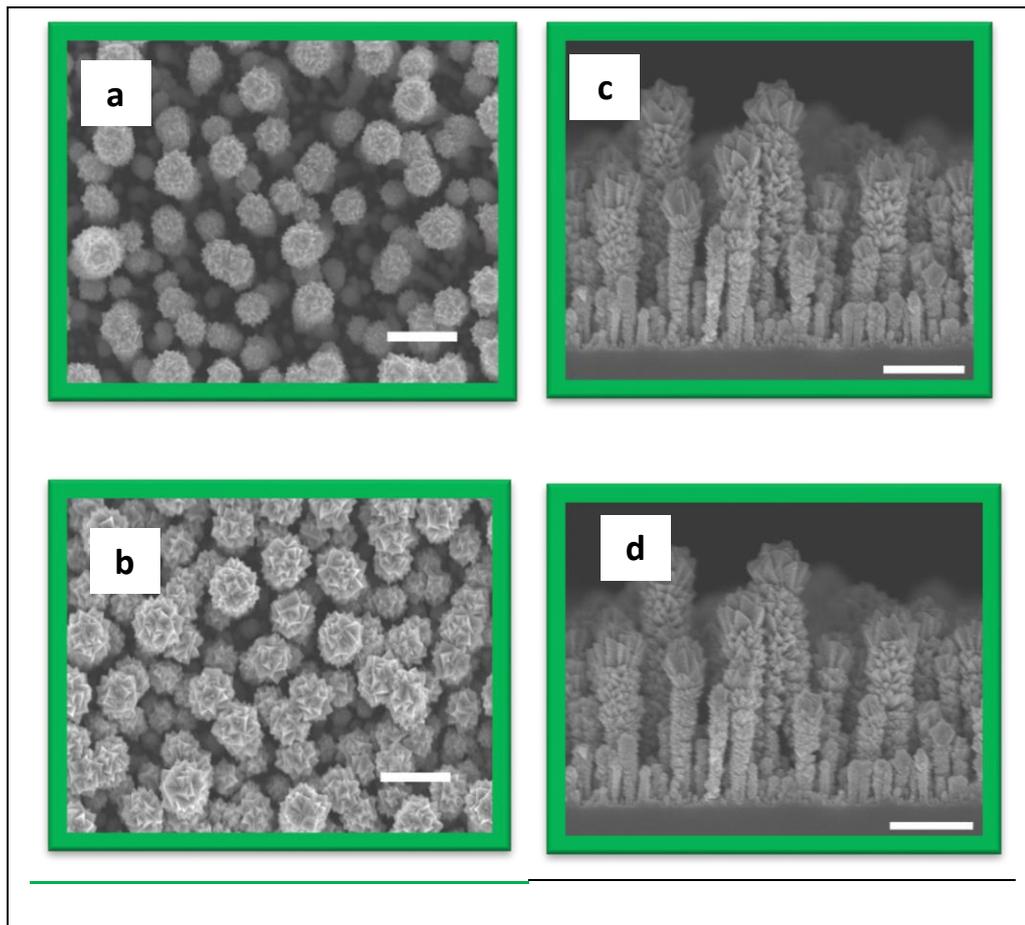


Figure III-4 Images MEB en surface (a,b) et en section (c,d) des différentes épaisseurs du VN déposés sur du nanotube de carbone

### III-2-3 Analyse structurale par XPS

Les analyses XPS ont été effectuées sur un Spectromètre Kratos Axis (Ultra K 98 03) utilisant une source monochromatique. Les photons utilisés pour cette analyse sont issus de la transition de la raie  $K\alpha$  de l'aluminium (ou du magnésium) leur conférant une énergie de 1486,6 eV (1253,6 eV). Les données ont été traitées avec le logiciel Casa XPS [5], en utilisant le mode *Shirley* pour la soustraction du fond continu et un fit en mélange Gaussienne pour la décomposition des niveaux de cœur en composantes élémentaires.

Le spectre large des films VN d'épaisseur 210 nm est présenté sur la **Figure III-5**. L'analyse chimique des films VN a été réalisée à partir des niveaux de cœur des éléments constituant le matériau soit le niveau V2p pour le vanadium, le niveau O1s pour l'Oxygène et le niveau N1s pour l'azote et le niveau C1s pour le carbone. Les analyses étant réalisées ex-situ, le niveau de cœur C1s a permis d'évaluer la contamination des films. Le pic C1s du carbone a été pris comme pic de référence à une énergie de 284,7 eV. Chaque pic de niveau de cœur a été décomposé en une

seule composante élémentaire, correspondant à l'environnement chimique de chacun des deux éléments dans le matériau VN [3].

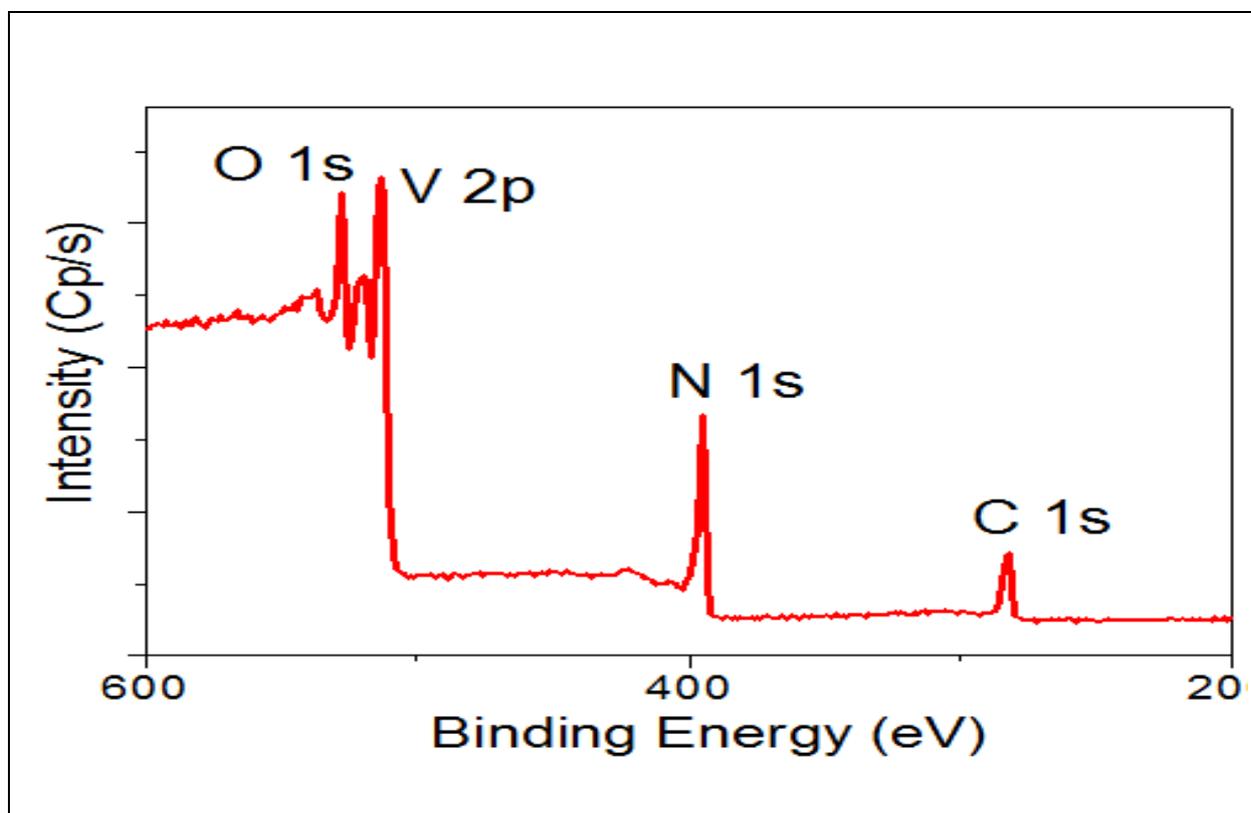


Figure III-5 Spectre large des films VN d'épaisseur 200 nm [3].

Un spectre large de VN a été réalisé dans une gamme d'énergie allant de 600 à 20eV la **Figure III-5** permettant de déterminer les éléments présents à chaque niveau (surface). Les spectres réalisés entre 501 et 556 permettent l'acquisition des pics O 1s, V 2p 1/2 et V 2p 3/2. Des bornes en énergie de 390 à 406 eV ont été utilisées pour analyse les niveaux de cœur N1s, tandis que les pics de cœur C 1s sont analysés dans des gammes d'énergie comprises entre 275 à 294 eV. Chaque spectre a été recalé en énergie sur la position du pic oxydé de l'orbitale O 1s (à 530 eV) comme proposé par Biesinger [7]. La quantification a été effectuée après soustraction d'une ligne de base de type Shirley. Les spectres V 2p ont été décomposés suivant les résultats de Glaser et al [8] en négligeant la présence du pic satellite de VN.

Deux explications sont possibles pour expliquer la présence d'oxydes de vanadium dans la couche :

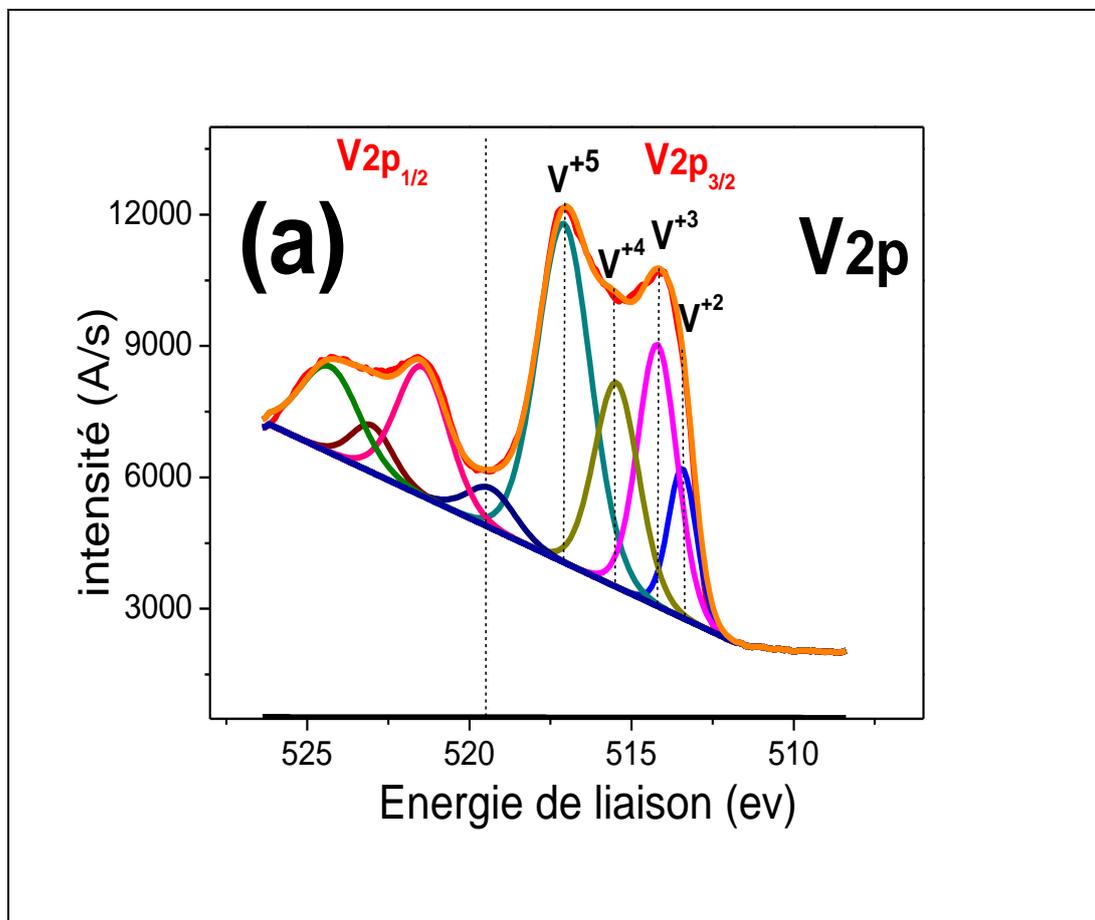
- (i) soit de l'oxygène est présent lors du dépôt de VN dans le bâti de pulvérisation cathodique.
- (ii) soit une couche d'oxyde se forme dans la porosité du VN lors d'exposition à l'air. Les pressions lors du dépôt étant assez basses, une contamination lors du dépôt n'est pas envisageable.

La deuxième hypothèse est plus plausible. Et la présence de carbone peut être expliquée par la contamination des films de VN.

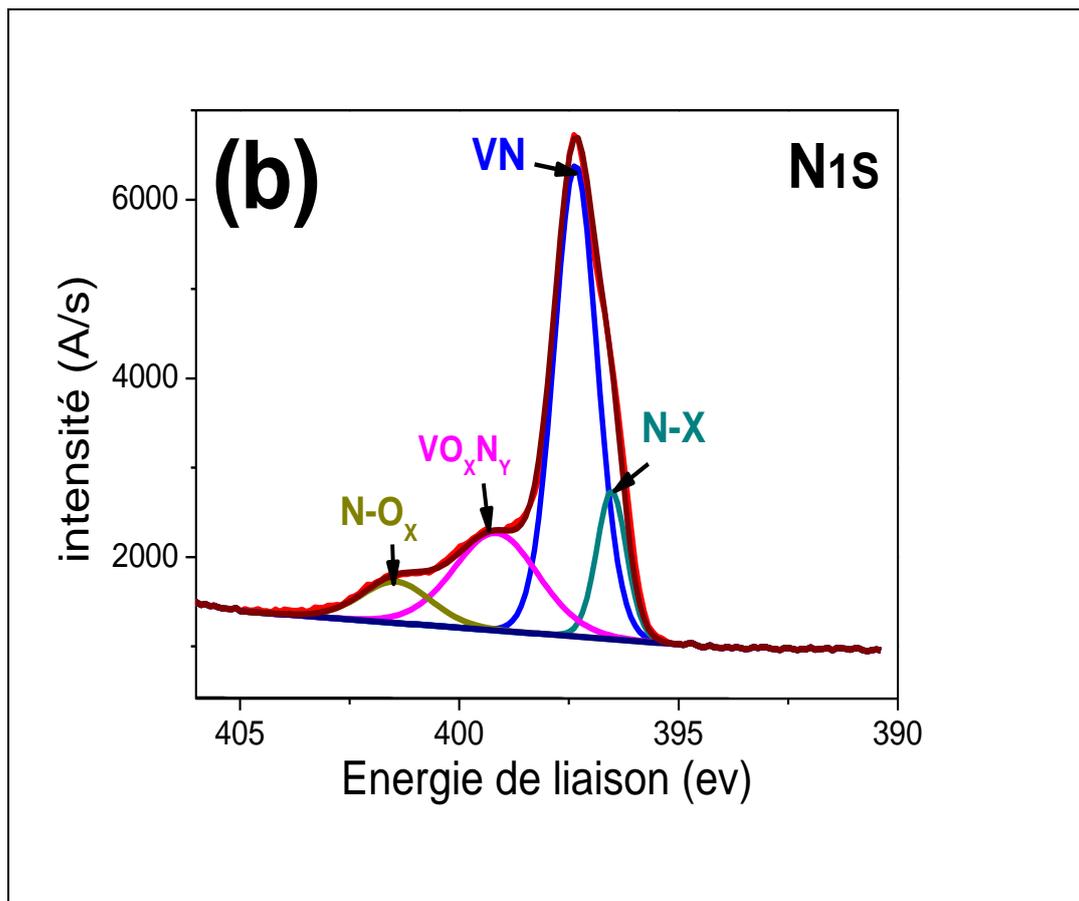
**-Etude de la structure des films minces de VN déposés sur nanotubes de carbone (NTC) par (XPS) avant l'étape des cycles**

L'analyse par spectroscopie photoélectron (XPS) des films de nitrure de vanadium déposés sur substrat de nanotubes de carbone alignés verticalement (VN/NTC) indique également la complexité de la chimie de surface des films.

Les spectres enregistrés des films de VN déposés sur substrat nanotubes de carbone sont représentés sur la **figure III-6** et **figure III-7**. Nous constatons que les spectres XPS sont composés des niveaux de cœur V2p, N 1s.



**Figure III-6 Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de NTC pour les pics de V2p**



**Figure III-7 Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de NTC pour les pics de N1s**

Nous pouvons distinguer deux couples de pics sur les spectres V2p de la **Figure III-6** : les pics V2p<sub>3/2</sub> situés entre 512 et 520 eV et les pics V2p<sub>1/2</sub> entre 520 et 528 eV [9]. L'analyse du niveau de cœur V2p<sub>3/2</sub> indique qu'il est composé de quatre pics avec une énergie de liaison de 517.1, 515.5, 514.2 et 513.4 eV qui correspond respectivement aux états d'oxydation de V<sup>+5</sup> 2p<sub>3/2</sub>, V<sup>+4</sup>2p<sub>3/2</sub>, V<sup>+3</sup> 2p<sub>3/2</sub> et V<sup>+2</sup> 2p<sub>3/2</sub> [10,11]. Cela dit l'oxyde du vanadium peut être existé sous différentes formes stœchiométrique telle que V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, on peut relier les trois premiers états à la composition du pentoxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), au dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) et au sesquioxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) respectivement. Il est à noter à partir des intensités des pics présentées sur la **figure III-6** que la surface des films de VN est principalement composée de plusieurs formes d'oxyde de vanadium. Permis ces différentes formes observées, on constate que le pentoxyde du vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) est le plus prédominant par rapport aux autres formes.

En analysant l'environnement de l'azote dans la couche de VN du niveau de cœur N1s est présentés sur la **figure III-7**, on constate la présence du pic associé à l'azote situé à une faible énergie de liaison entre 390 à 406 eV , il est à signaler la présence du VN, VOx Ny, N-Ox et N-X à la surface des films de nitrure de vanadium avec une énergie de liaison 397.33ev,399.17ev,401.4ev et 396.5ev respectivement. L'excès de l'azote (N-X) à la surface des films peut vérifier si l'azote est lié à un métal ou à d'autres espèces permettant de confirmer la présence de VN dans toute la couche. Nous pouvons observer un pic à plus basse énergie représentant un VN oxydé. A plus haute énergie, nous retrouvons les contaminations de NOx .

### III-3 Caractérisation électrochimique

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation électrochimique d'un matériau. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la voltamétrie cyclique ou bien voltampérométrie cyclique.

La voltamétrie cyclique mesure la réponse en courant d'une électrode composée du matériau étudié appelée électrode de travail à une variation linéaire du potentiel entre deux bornes ou fenêtre de potentiel. La voltamétrie cyclique a été effectuée afin de déterminer la capacité, ainsi que les courants des pics cathodique et anodique ( $I_{pc}$ ,  $I_{pa}$ ) et les potentiels des pics cathodique et anodique ( $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ) d'une électrode VN/NTC utilisée dans notre travail.

Afin d'effectuer ces mesures, un montage à trois électrodes est nécessaire. En plus de l'électrode de travail composée du matériau à caractériser, une électrode de référence et une contre électrode complètent le montage. L'électrode de référence est une électrode dont le potentiel ne varie pas durant la mesure. Il existe plusieurs types de référence en fonction de l'électrolyte utilisé. La contre électrode permet de mesurer le courant issu des cycles de charge et de décharge et de le contrôler. Dans la majorité des montages à trois électrodes, la contre électrode est composé d'un fil de platine.

La cellule utilisée est en électrolyte neutre de  $K_2SO_4$ , une électrode de travail est constituée d'une plaque de VN, une électrode auxiliaire (contre électrode) et une électrode de référence Ag/AgCl.

Les films de VN déposés sur des nanotubes de carbone sont caractérisés par voltamétrie cyclique en milieu aqueux dans une solution de  $K_2SO_4$  1M.

Une cellule classique à trois électrode à été utilisée notamment une électrode (REF) de référence Ag/AgCl, une contre électrode (CE) en Pt sont placées dans une « flat-cell » en téflon et une électrode de travail. Les mesures électrochimiques sont contrôlées via un multi potentiostat galvanostat (biologique VMP3) contrôlé par le logiciel d'analyse EC-Lab software.

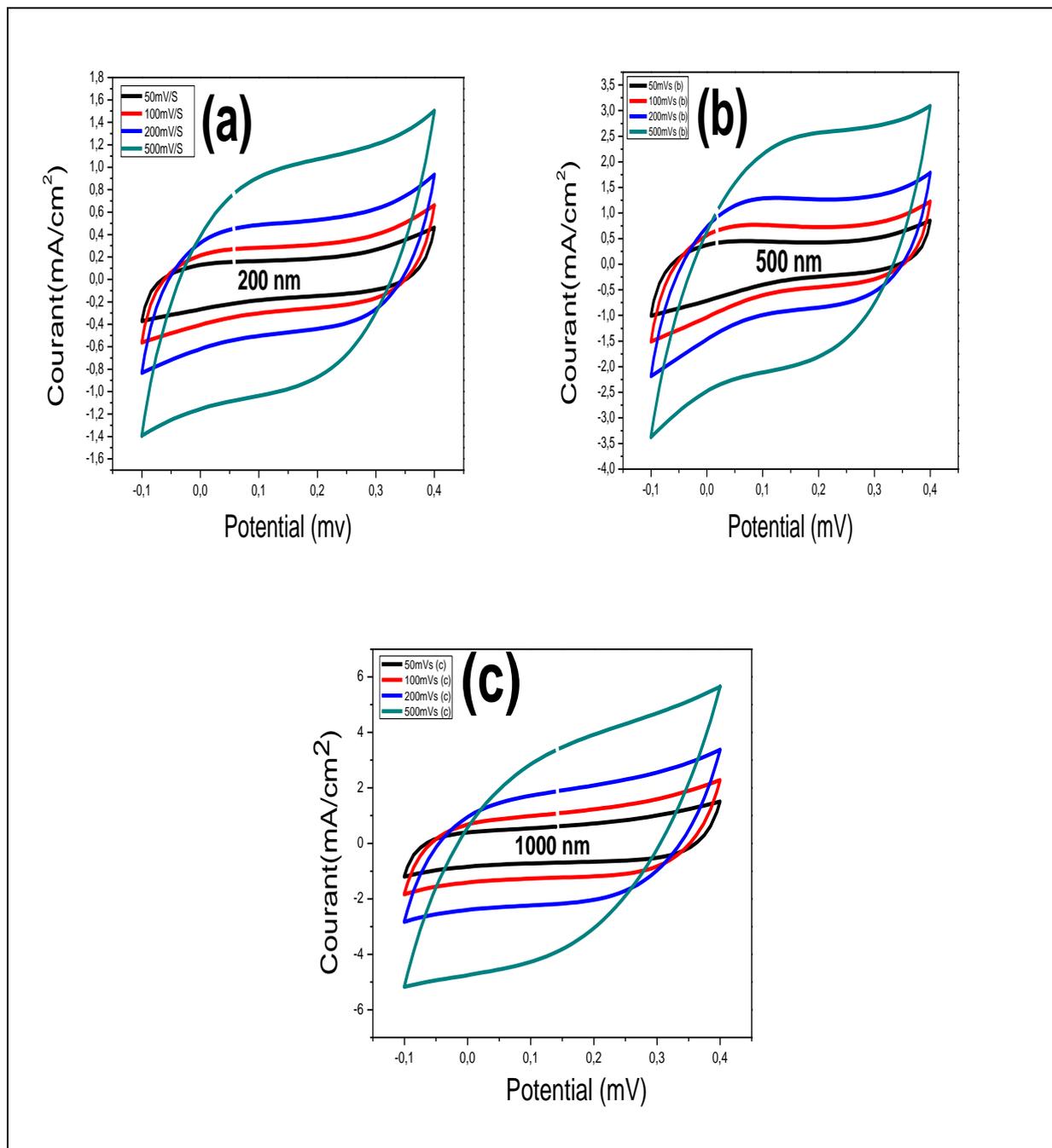
La référence utilisée dépend de l'électrolyte. Lors de mesure en électrolyte aqueux basique, nous utilisons une référence Hg/HgO ; en électrolyte aqueux neutre ou acide, une référence Ag/AgCl est utilisée et pour des mesures avec des liquides ioniques, une quasi-référence composée d'un fil d'argent est utilisée. Un fil de platine a servi de contre électrode quel que soit l'électrolyte employé.

Pour toutes les expériences de voltamètre cyclique faites dans ce manuscrit et pour assurer la stabilité de nos mesures, dix cycles ont été effectués préalablement pour tester l'électrode et présumer ainsi que les cycles sont reproductible. Par ailleurs tous les cycles fournis dans ce travail sont tous pris après les premiers dix cycles précédemment déjà faits. Toutes les expériences électrochimiques sont menées à la température de 27°C.

Avant de commencer l'étude électrochimique de notre système, nous avons examiné notre solution en absence des ions métallique à fin de déterminer son domaine d'électroactivité. Pour le tracé des courbes de la voltampérométrie cyclique, nous avons effectué un balayage de potentiel entre -0.1 V et 0.4 V pour analyser le comportement électrochimique de notre électrode.

La variation du courant  $I(t)$  qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie représentée sur un graphe en fonction de la valeur de potentiel  $E(t)$ , porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation.

**La figure III-8** représente l'allure d'un voltampérogramme  $I=f(E)$  de Nitrure de Vanadium déposé sur des nanotubes de carbone avec différentes épaisseurs.



**Figure III-8 Voltammogrammes d'une électrode de VN cyclé en milieu aqueux de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M avec différentes épaisseurs (a), (b) et (c)**

La Figure III-8 présente les voltammogrammes (CV) des films nanostructurés de nitrure de vanadium (VN) déposés sur des nanotubes de carbones (NTC) avec différentes épaisseurs de 200, 500 et 1000 nm respectivement notée série (a), série (b) et série (c) pour des vitesses de cyclage de 50, 100, 200 et 500 mV.s<sup>-1</sup>. Nous remarquons clairement que toutes les courbes montrent presque une forme rectangulaire symétrique pour toutes les séries d'échantillons élaborés ; indiquant ainsi un comportement capacitif quasi

idéal régulier de notre électrode VN/NTC surtout à grande vitesse de balayage de  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ . On constate que plus la vitesse de cyclage est importante, plus les courants sont grands.

Cependant au-delà de  $500 \text{ mV.s}^{-1}$  toutes les courbes CV de l'électrode ne sont pas bien formées indiquant ainsi le mauvais comportement de cette électrode qui sera par la suite détruite.

### a) Effet de la vitesse de balayage sur la capacité surfacique des électrodes VN/NTC

La figure III-9 présente la capacité surfacique de nos électrode VN/NTC en fonction de la vitesse de balayage. On constate que la capacité surfacique de l'électrode VN/NTC diminue rapidement en fonction de la vitesse de balayage dans la gamme de  $1$  à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  alors qu'une remarquable valeur de capacité est encore observée entre les vitesses de balayage de  $100$  à  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ . Il faudrait bien noter que la capacité surfacique de l'électrode VN/NTC est trois fois plus grande en intensité par rapport au films de VN déposés sur des substrat de silicium et avec la même épaisseur et en fonction des vitesses de balayage.

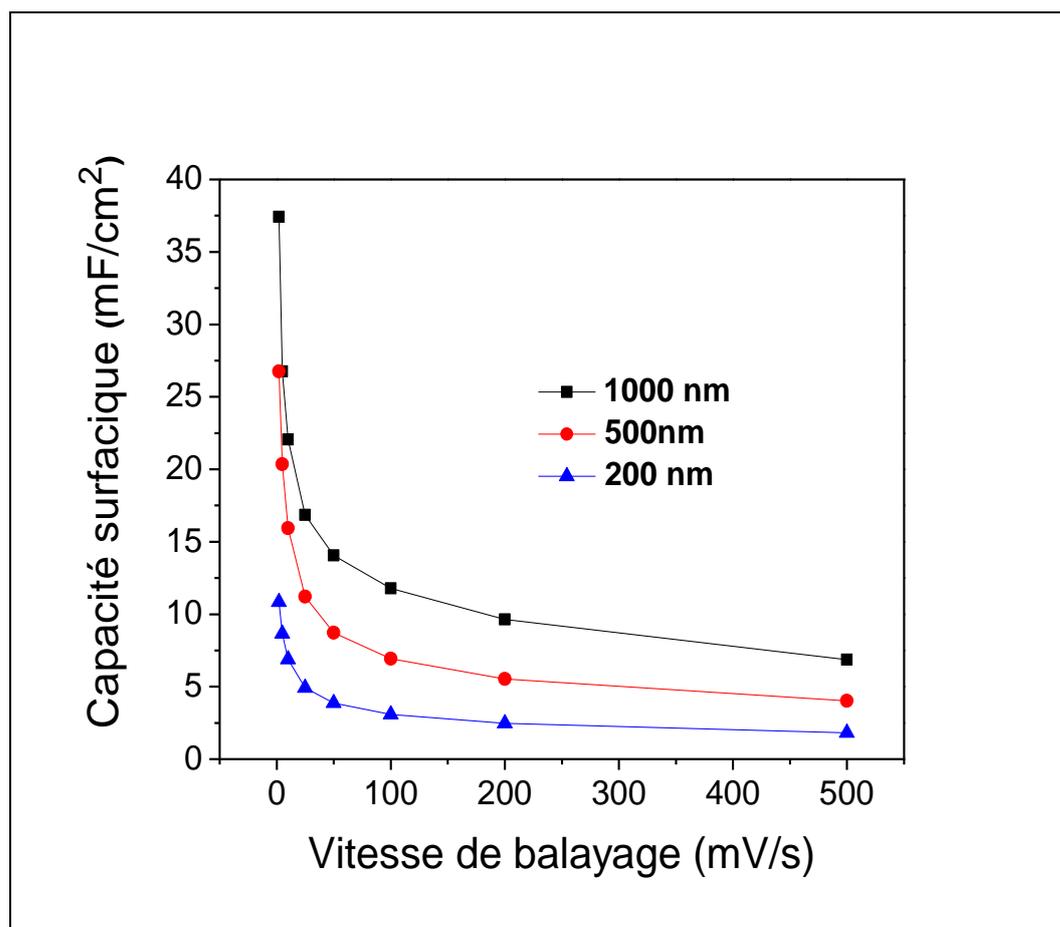
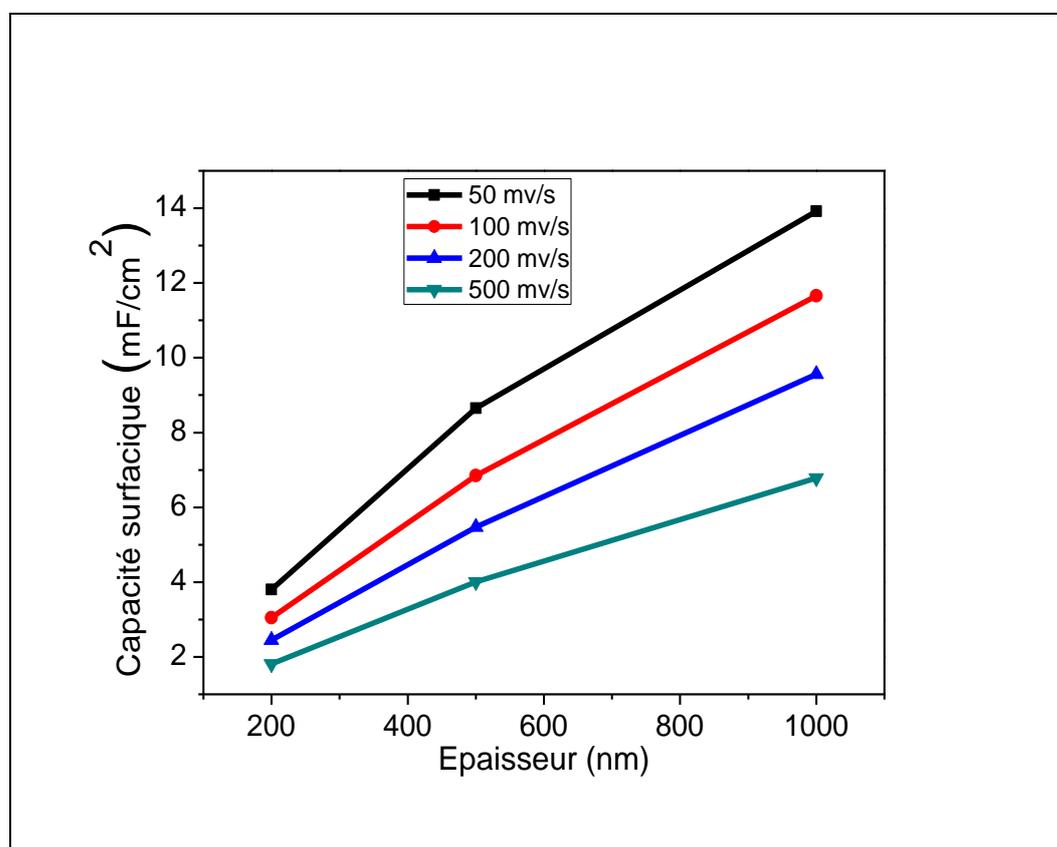


Figure III-9 Variation de la capacité surfacique en fonction de la vitesse de balayage des électrodes VN/CNT

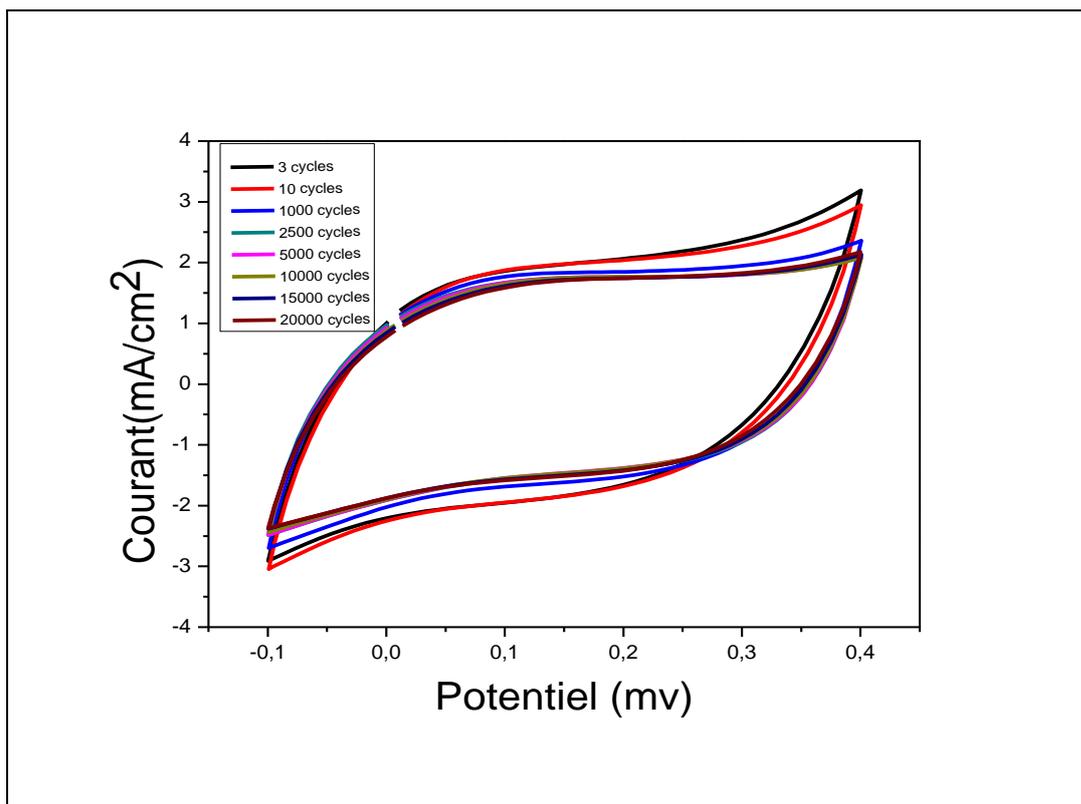
### b) Effet de l'épaisseur de VN sur la capacité surfacique des électrodes VN/NTC

Les voltammogrammes de nos échantillons de VN/NTC réalisés à différentes vitesses de balayage notamment 50, 100, 200 et 500  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sont représentés sur la **figure III-8**. On constate clairement au fur et à mesure que l'épaisseur des dépôts augmente, plus les courants sont grands ainsi une augmentation de la capacité surfacique comme montré sur la **figure III-10**. Par conséquent, Nous retrouvons bien une augmentation de la capacité surfacique en fonction de l'épaisseur de la couche déposée ce qui peut être expliqué par le fait d'augmenter l'épaisseur des films minces de VN et comme le dépôt est poreux. Cela va entraîner une augmentation de la surface de contact avec l'électrolyte ce qui a pour conséquence d'améliorer la capacité surfacique.



**Figure III-10** Variation de la capacité surfacique en fonction de l'épaisseur des électrodes VN/CNT

La **Figure III-11** présente des Voltammogrammes des électrodes VN/NTC cyclée en milieu  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en fonction du nombre de cycle à une vitesse de balayage de  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , toutes les courbes possèdent la même allure avec presque des formes rectangulaires mais on constate clairement que le courant engendré par l'application d'une différence de potentiel ne cesse de diminuer au fur et à mesure que le nombre de cycle augmente jusqu'à 15000 cycles.



**Figure III-11 Voltammogrammes des électrodes VN/NTC en milieu  $K_2SO_4$  en fonction du nombre de cycle**

### c) Effet du nombre de cycle sur la capacité surfacique de nos électrodes VN/CNT

Il existe plusieurs publications concernant l'utilisation de nitrure de vanadium comme électrode de supercondensateur pseudocapacitif [12, 13, 14,15].

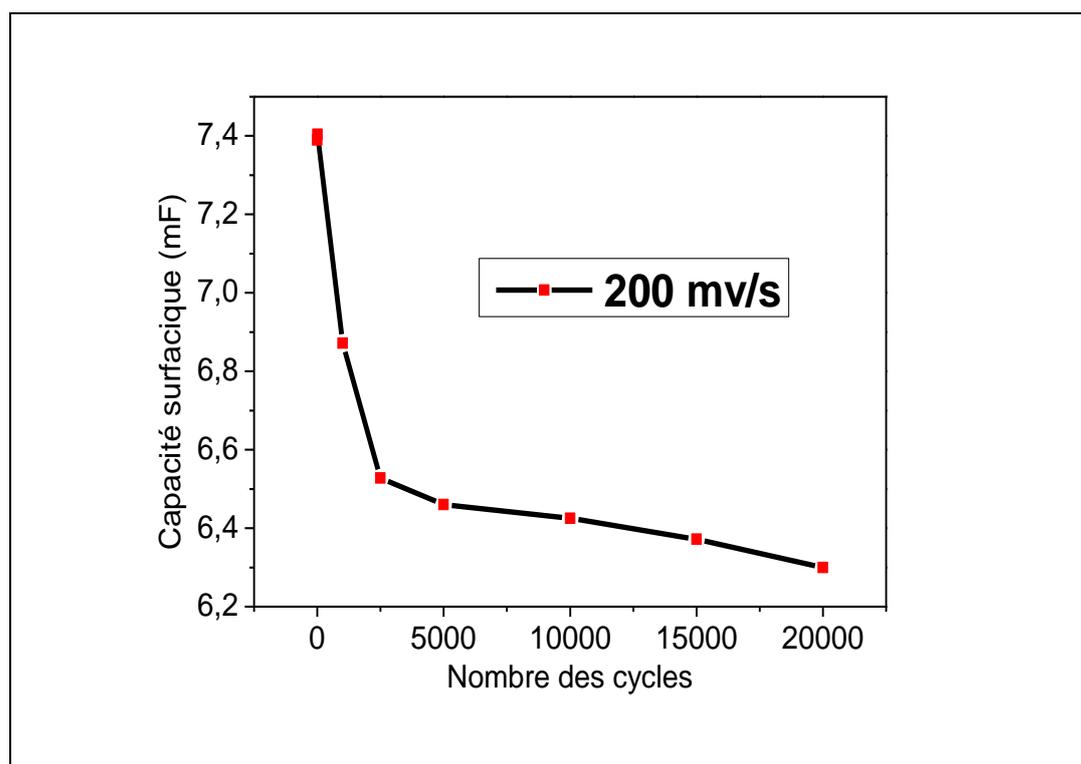
Un des critères d'utilisation d'un matériau en tant qu'électrode de supercondensateur est qu'il doit avoir une longue durée de vie (nombre de cycles  $> 100\ 000$ ). Il doit aussi présenter une bonne capacité de rétention ( $> 80\ %$ ) [16,17].

**La figure III-12** présente la capacité surfacique en fonction du nombre de cycles des électrodes VN/NTC. On constate que la perte en capacité après 15000 ou 20000 cycles consécutifs à la vitesse de  $200\ mV.s^{-1}$  est le même et il est uniquement de 15% indiquant par conséquent une longue période de stabilité électrochimique comparable à celle d'une électrode basée sur du TIN/NTC [18] et d'autres EDLCs électrodes. En fait cette bonne stabilité de durée de vie de cycle est observée uniquement dans une solution électrolyte douce et diluée de  $K_2SO_4$ . Généralement les électrodes à base de VN reportées dans la littérature et qui sont cyclées dans une solution électrolyte de OH leurs capacité diminue rapidement par rapport à l'électrode présentée dans ce travail notamment VN/NTC [19,20]. Une telle

stabilité est comparable aux EDLCs et permet l'utilisation de ce type d'électrode dans les micros supercondensateurs pour une longue période d'utilisation des dispositifs correspondants.

Du point de vue pratique la capacité surfacique de  $37,5 \text{ mF cm}^{-2}$  à vitesse de balayage de  $2 \text{ mV s}^{-1}$  pour  $1000 \text{ nm}$  d'épaisseur de VN déposé sur des nanotubes de carbone est compétitive avec celle déterminée pour d'autres nitrures métaux de transition qui ont été reportées comme électrodes pour super condensateur tel que les films minces de RuN ( $6 \text{ mF cm}^{-2}$ ) [21], Un bon film de TiN avec une grande capacité reportée récemment  $9.2 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $2 \text{ mV s}^{-1}$  [18] et l'électrode TiN/CNTs  $42.5 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $2 \text{ mV s}^{-1}$ , les films nanostructurés de GaN  $23.6 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $10 \text{ mV s}^{-1}$  [32] et les films de MoN ( $16 \text{ mF cm}^{-2}$ )[22].

Quand nous comparons l'électrode VN et des nanostructure basée sur du VN déjà reportée dans la littérature, la surfacique de nos électrodes nanostructurée est comparable à la capacitance des films minces de VN cyclée dans une solution de KOH ( $19 \text{ mFcm}^{-2}$  à  $2 \text{ mVs}^{-1}$ ) [23], beaucoup plus importante que le film de VN pur ( $3 \text{ mFcm}^{-2}$  à  $3 \text{ mVs}^{-1}$ ) [24,25].



**Figure III-12** Variation de la capacité surfacique en fonction du nombre de cycles des électrodes VN/CNT

En effectuant un grand nombre de cycles, la perte de capacité en fonction du nombre de cycles, appelée capacité de rétention (CR) peut être calculée suivant l'équation III-1 [11] :

$$C_R = 100 \frac{Q_{\text{cycle1}}}{Q_{\text{cyclex}}} \quad (\text{III-1})$$

La figure III-13 représente la variation de capacité de rétention ( $C_R$ ) en fonction de nombre de cycles. On constate aisément que la capacité de rétention reste importante malgré le nombre de cycle plus élevé. On peut déduire que le nitrure de vanadium utilisé comme électrode peut avoir une longue durée de vie.

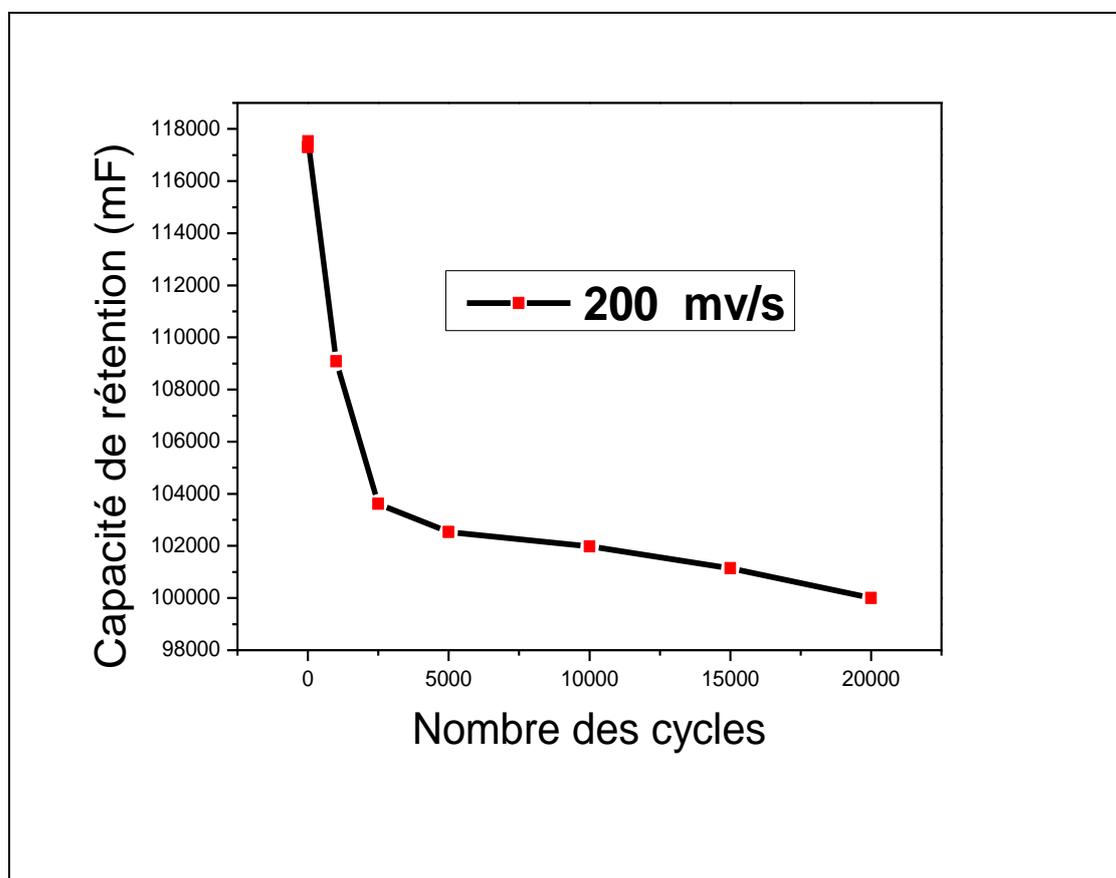


Figure III-13 Variation de la capacité de rétention en fonction des nombres des cycles

Pour élucider et pour avoir un aperçu sur le mécanisme de stockage de nos électrode basé sur du VN, nous avons effectué des analyse XPS avant et après cyclage ( après 15000 cycles) dans une solution aqueuse de 0,5M de  $K_2SO_4$ .

#### d) Etude de la structure des films minces de VN déposés sur nanotubes de carbone (NTC) par (XPS) après le cyclage

L'analyse par spectroscopie photoélectron (XPS) des films de nitrure de vanadium déposés sur substrat de nanotubes de carbone (VN/CNT) après le cyclage

Les spectres enregistrés des films de VN déposés sur substrat nanotubes de carbone avant et après le cyclage sont représentés sur la figure III-14 et figure III-15. Nous constatons que les spectres XPS sont composés des niveaux de cœur V2p, N1s.

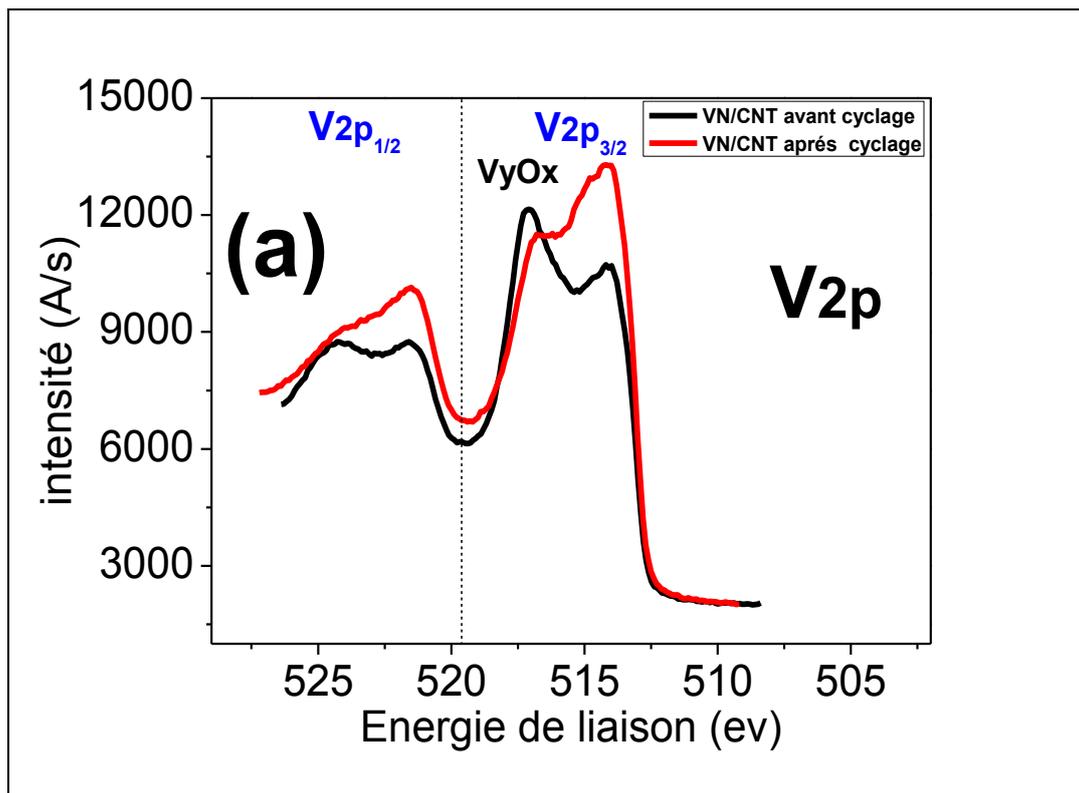


Figure III-14 Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de NTC pour les pics de V2p avant et après cyclage

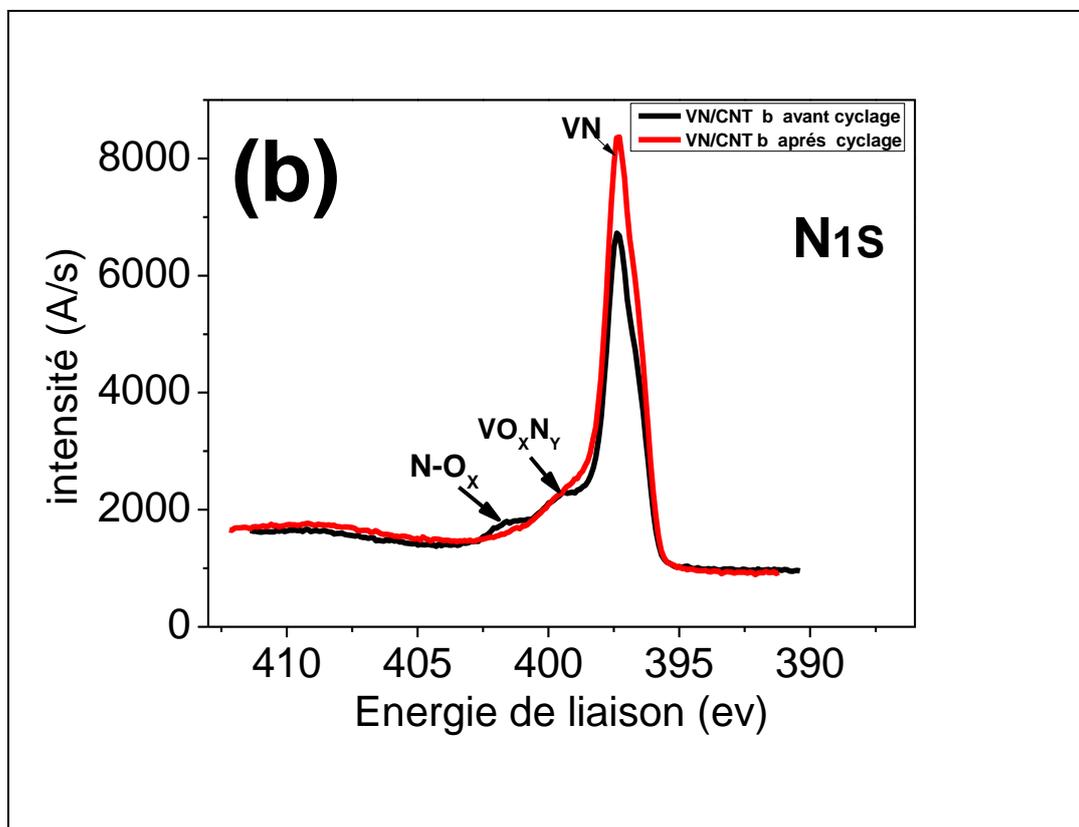


Figure III-15 Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de NTC pour les pics de N1s avant et après cyclage.

La figure III-14 et la figure III-15 représentent les spectres XPS à grande résolution des niveaux de cœur V2p et N1s respectivement des électrodes VN/NTC avant et après cycle. Il est à noter que le pic associé à la phase  $V_yO_x$  dans le spectre de V2p diminue en intensité après cycle, alors que les intensités des pics  $VO_xN_y$  et  $N-O_x$  diminuent également après cycle. Cela indique que l'étape après cycle conduit à diminuer la couche oxydée à la surface des films VN qui peut impacter par la suite la capacitance de nos électrodes qui diminue également.

En fait, la chimie de surface de nos films VN explorée par l'analyse XPS, montre que la quantité d'oxygène qui est reliée à la phase  $V_yO_x$  a diminué après cycle au delà de 15000 cycles dans l'électrolyte aqueuse de  $K_2SO_4$ . De plus, comme il a été toujours mentionné, le mécanisme de stockage dans le nitrure de vanadium est attribué à l'injection rapide des ions OH et la couche  $V_yO_x$  est formée à la surface de VN [26]. Ainsi la diminution de la couche oxydée pourra conduire évidemment à une diminution de l'adsorption des ions OH et par conséquent la diminution de la capacitance spécifique de nos électrodes. Par ailleurs, en stabilisant la couche oxydée dans une électrolyte pendant les cycles, on peut améliorer la stabilité des cycles du VN.

### e) Effet de la vitesse de balayage sur les pics de courant anodique et cathodiques de nos électrodes

Nous allons essayer dans cette partie de vérifier le mécanisme de stockage des charges et de voir l'effet de la vitesse de balayage sur les différentes courbes de voltamétrie cyclique dites voltamogrammes ou tout court (CV)

L'intensité des pics de courant ( $I_p$ ) dans une CV est représentatif de la cinétique du matériau et est soumis à la loi de puissance définie par l'équation III-2

$$I_p = av^b \quad \text{(III-2)}$$

On peut distinguer différents comportements selon la nature d'électrode utilisée comme suit :

- Les batteries sont souvent régies par des phénomènes de diffusion, dans ce cas  $b=0,5$ .
- Pour un mécanisme capacitif ou pseudocapacitif, dans ce cas  $b=1$

Une façon simple de déterminer le coefficient  $b$  est de tracer le logarithme des courants pics (anodique ou cathodique) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage comme montré sur la figure III-18 puis de déterminer la pente, qui est en fait le coefficient  $b$ .

Dans cette étude, les coefficients  $b$  calculés sont tous compris entre 0.50 et 0.66, signe que le

mécanisme de stockage est bien proche d'un matériau pseudocapacitifs.

La figure III-16 représente un exemple de courbe de voltamétrie cyclique (CV). Pour évaluer les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme notamment  $I_{pc}$ ,  $I_{pa}$ : courant de pic cathodique et anodique respectivement,  $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ : potentiel de pic cathodique et anodique respectivement  $\Delta E_p$ : différence de potentiel entre  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ , il faut suivre les étapes montrées sur la figure III-17

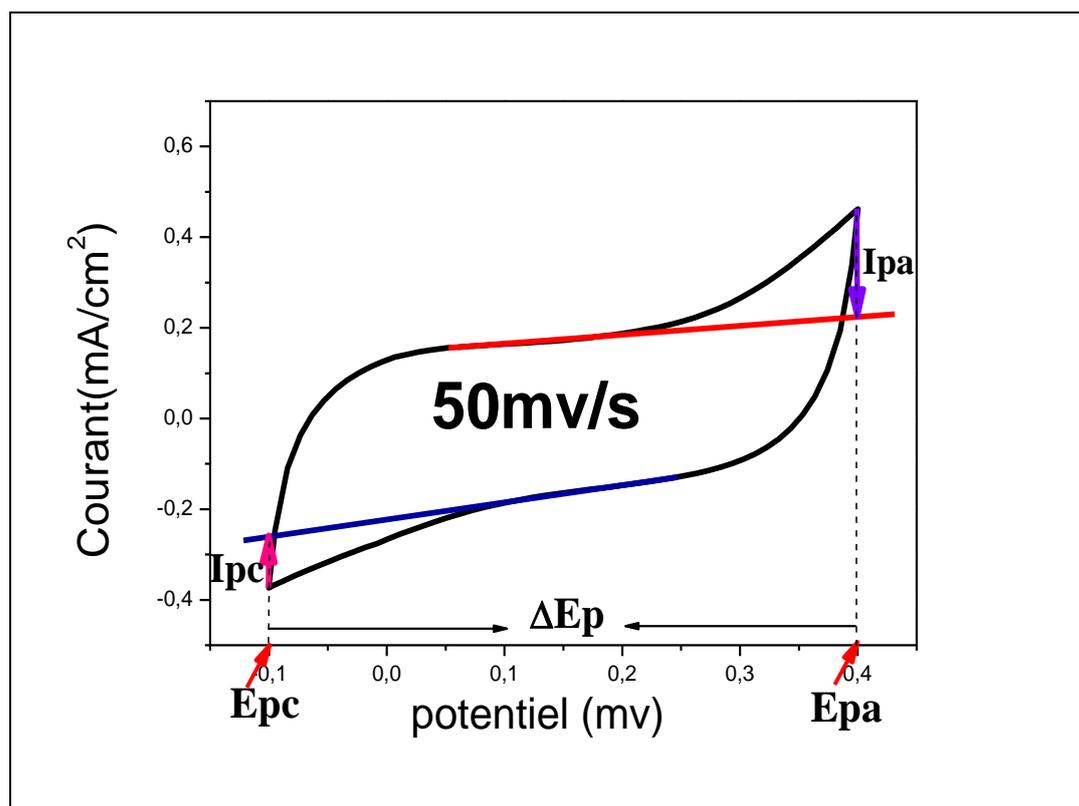


Figure III-16 : Détermination des pics de courant anodique et cathodique à partir d'un voltammogramme

La figure III-17 montre l'évolution des pics de courant cathodique et anodique en fonction de la vitesse de balayage et des épaisseurs (a), (b) et (c). En effet, ces pics en oxydation ou en réduction correspondent d'après le diagramme de Pourbaix à un changement d'état d'oxydation ; dans notre cas, le vanadium va changer de +3 vers +4 ou +5 en accord avec les résultats obtenus par Morel et al [27]. Les réactions d'oxydo-réduction contribuant à une grande partie de la capacité étant des réactions de surface, la porosité permet à l'électrolyte de pénétrer dans le film et ainsi d'augmenter la surface de contact VN/électrolyte. La densification du VN va donc entraîner une diminution de surface de contact, ce qui va entraîner la diminution de la capacité surfacique, ce qui semble en parfaite cohérence avec notre cas. Dans ce cas, on constate bien la décroissance du pic de courant anodique, justifiant le fait que la capacité de charge diminue, ce qui peut être expliqué comme

précédemment . Par contre l'augmentation du pic du courant cathodique stipule clairement que la capacité de décharge augmente .

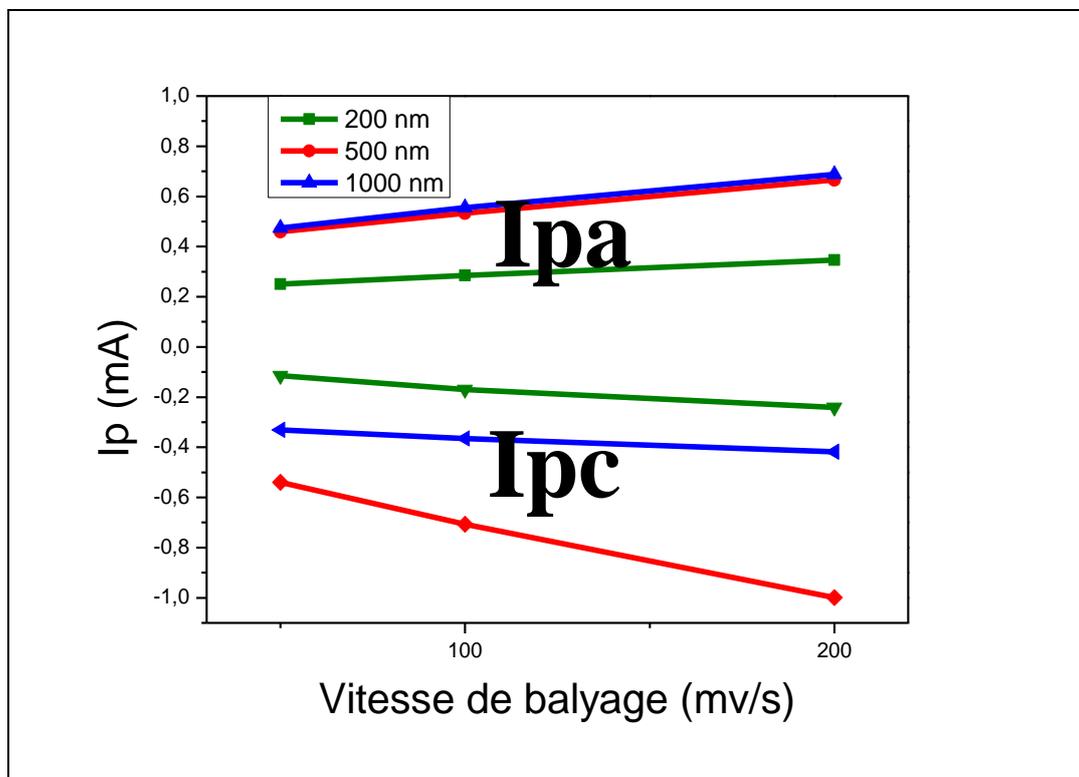


Figure III-17 Variation des pics de courant anodique et cathodique en en fonction de la vitesse de balayage

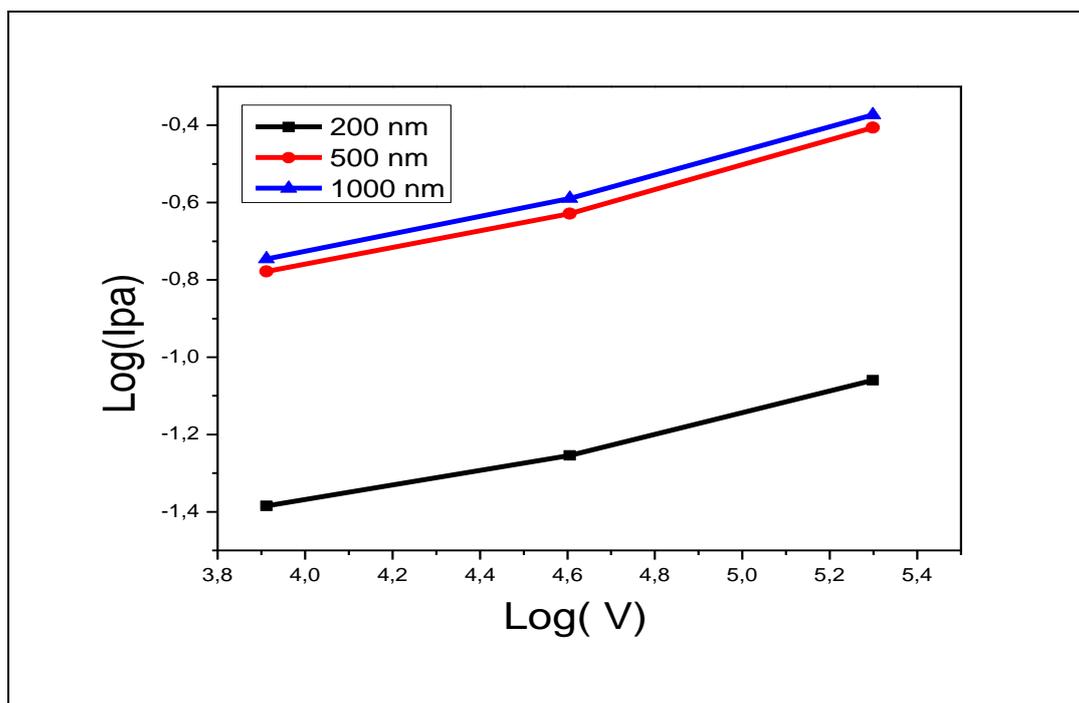


Figure III-18 Variation du logarithme des pics de courant cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse



### Références du chapitre III

---

- [1] Banerjee, R., Chandra, R. & Ayyub, P. Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films. *Thin Solid Films* **405**, 64–72 (2002).
- [2] Mahieu, S. *et al.* Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers. *J. Cryst. Growth* **279**, 100–109 (2005).
- [3] E.D. Anna, A. Di. Cristoforo, M. Farnandez, G. Leggieri, A. Luches, G. Majni, P. Mengucci, L. Nanai, *Appl.Surf. Sci.* 186 (2002) 496–501.
- [4] H.X. Wei, W.J. Jie, W. Huang, J. Zhu, Y.R. Li, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 2391.
- [5] CasaXPS Copyright © 2005 Casa Software Ltd version 2.3.16.
- [6] Thèse de mémoire .Dj –Sarah , «Etude des propriétés physico chimiques de nitrure de vanadium déposé sur des nanotubes de carbone par pulvérisation DC assisté d'un magnétron » (2019),60 .
- [7] Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R. & Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 887–898 (2010).
- [8] Glaser, A. *et al.* Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings. *Surf. Sci.* **601**, 1153–1159 (2007).
- [9] Cheng, F. *et al.* Preparation of nanocrystalline VN by the melamine reduction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel and its supercapacitive behavior. *Mater. Chem. Phys.* **131**, 268–273 (2011).
- [10] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Vanadium oxide surface studies, *Prog. Surf.Sci.* 73 (2003) 117-165.
- [11] E.F. De Souza, C.A. Chagas, T.C. Ramalho, R.B. De Alencastro, A versatile low temperature solid-state synthesis of vanadium nitride (VN) via a “guanidinium-route”: Experimental and theoretical studies from the key-intermediate to the final product, *Dalton Trans.* 41 (2012) 14381-14390.
- [12] Choi, D., Blomgren, G. E. & Kumta, P. N. Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors. *Adv. Mater.* **18**, 1178–1182 (2006).
- [13] Zhou, X., Chen, H., Shu, D., He, C. & Nan, J. Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material. *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 495–500 (2009).

### Références du chapitre III

---

- [14] Hanumantha, P. J. *et al.* A Simple Low Temperature Synthesis of Nanostructured Vanadium Nitride for Supercapacitor Applications. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A2195–A2206 (2013).
- [15] Hanumantha, P. J. *et al.* Vanadium nitride supercapacitors: Effect of Processing Parameters on electrochemical charge storage behavior. *Electrochim. Acta* **207**, 37–47 (2016).
- [16] Becker, H. Low voltage electrolytic capacitor. *US Pat. 2,800,616 2* (1957). doi:US2800616 A
- [17] Boos, D. L. Electrolytic Capacitor having carbon paste electrodes. (1970).
- [18] ] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Vanadium oxide surface studies, *Prog. Surf. Sci.* **73** (2003) 117-165.
- [19] D. Choi, G.E. Blomgren, P.N. Kumta, Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors, *Adv. Mater.* **18** (2006) 1178–1182
- [20] A. Achour, R.L. Porto, M.-A. Soussou, M. Islam, M. Boujtita, K.A. Aissa, L. Le Brizoual, A. Djouadi, T. Brousse, Titanium nitride films for micro-supercapacitors: Effect of surface chemistry and film morphology on the capacitance, *Journal of Power Sources*, **300** (2015) 525-532.
- [21] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge storage mechanism of MnO<sub>2</sub> electrode used in aqueous electrochemical capacitor, *Chemistry of Materials* **16** (2004), 3184-3190
- [22] Y. Gao, Y. Lin, J. Chen, Q. Lin, Y. Wu, W. Su, W. Wang, Z. Fan, Threedimensional nanotube electrode arrays for hierarchical tubular structured highperformance pseudocapacitors, *Nanoscale*, **8** (2016) 13280- 1387
- [23] A. Achour, M. A Soussou, K. Ait Aissa, M. Islam, N. Barreau, E. Faulques, L. Le Brizoual, M. A. Djouadi, M. Boujtita, Nanostructuring and band gap emission enhancement of ZnO film via electrochemical anodization, *Thin Solid Films*, **571** (2014) 168-174 14
- [24] R. Li, X. Ba, Y. Wang, W. Zuo, C. Wang, Y. Li, J. Liu, Direct growth of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- MoO<sub>2</sub> hybrid nanofilm anode with enhanced electrochemical performance in neutral aqueous electrolyte, *Progress in Natural Science: Materials International* **26** (2016)258– 263.

## Références du chapitre III

---

[25] H. Cui , G. Zhu , X. Liu , F. Liu , Y. Xie , C. Yang , T. Lin , H. Gu , F. Huang, Niobium Nitride Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> as a New High-Performance Electrode Material for Supercapacitors, *Adv. Sci.*,2 (2015) 1500126. 15

[26] L. Y. Chen , Y. Hou , J. L. Kang , A. Hirata , T. Fujita , M. W. Chen, Toward the Theoretical Capacitance of RuO<sub>2</sub> Reinforced by Highly Conductive Nanoporous Gold, *Adv. Energy Mater.*, 3 (2013) 851-856.

[27] Porto, L. *et al.* Suitable Conditions for the Use of Vanadium Nitride as an Electrode for Electrochemical Capacitor. *J. Electrochem. Soc.* 163, A1077–A1082 (2016).

An orange scroll graphic with a white background, featuring a rolled-up top edge and a rolled-up bottom edge. The text is centered on the scroll.

***Conclusion  
générale***

## Conclusion générale

---

Dans ce travail de mémoire, des structures hybrides basées sur des couches minces de nitrure de vanadium (VN) déposées par PVD sur des substrats de nanotubes de carbone alignés verticalement (CNT) ont été étudiées en traitant toutes les données expérimentales issues des différentes techniques de caractérisations notamment DRX, MEB, XPS et la caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique.

Dans ce manuscrit, nous avons présenté les résultats obtenus au cours de cette mémoire et apporté plusieurs innovations : Le choix de VN/CNT s'est révélé pertinent puisqu'il nous a permis de satisfaire les objectifs visés.

Nous avons entamé ce manuscrit par un état de l'art sur le stockage électrochimique de l'énergie ensuite un aperçu sur le matériau utilisé est bien décrit dans ce travail, sa structure et ses applications étaient présentées en détails suivi d'un exposé sur les résultats obtenus en tant qu'électrode dans le domaine électrochimique.

Dans le dernier chapitre nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la couche de VN (200, 500 et 1000 nm) sur les nanotubes de carbone sur leurs propriétés structurales et électrochimiques. En premier lieu, l'analyse des structures obtenues par l'encapsulation des multi-feuillets de nanotubes de carbone (CNTs) par du VN a été faite par plusieurs techniques de caractérisation : MEB, DRX, XPS et par voltamétrie cyclique.

Les mesures structurales faites par diffraction des RX ont montré et confirmé la structure cubique à faces centrées. En fait, la présence des plans (111), (200), (220) et (102) de ZnO correspondent à une structure cubique à face centrée de type NaCl.

Les mesures morphologiques faites par MEB ont montré des structures compactes et denses au fur et à mesure que l'épaisseur de VN augmente et une présence permanente des nanotubes de carbone.

Le mécanisme de stockage de charge du VN souvent attribué à des changements de degré d'oxydation du vanadium via des réactions d'oxydoréduction de surface entre des espèces  $\text{OH}^-$  de l'électrolyte et des oxynitrides de surfaces. Les mesures par XPS ont permis de déterminer que les différents oxydes présents dans la couche avaient un degré d'oxydation + III, attribué à du  $\text{V}_2\text{O}_3$  et un oxyde possédant un degré d'oxydation supérieur, du  $\text{VO}_2$  (+ IV) ou un mixte des deux oxydes.

D'après les mesures électrochimiques effectuées par voltamétrie cyclique, nous avons constaté que il y a un impact direct sur la capacité surfacique de nos électrodes en fonction de la vitesse de balayage indiquant une diminution de celle-ci au fur et à mesure que la vitesse de cyclage augmente. Cette capacité augmente en fonction de l'épaisseur des couches. Ce résultat peut être expliqué

## Conclusion générale

---

par le fait d'augmenter l'épaisseur des films minces de VN et comme le dépôt est poreux ,cela va entraîner une augmentation de la surface de contact avec l'électrolyte ce qui a pour conséquence d'améliorer la capacité surfacique. La durée de vie de nos électrodes ont été mise en œuvre par l'étude en fonction du nombre de cycle de changements de la capacité.

Toutes ces observations sont particulièrement intéressantes car elles peuvent nous permettre de retrouver une application de notre électrode comme électrodes dans un super condensateur dans le domaine de stockage de l'énergie.

Malgré que l'étude soit encore au stade fondamental. Elle peut être prise en considération pour avoir d'amples informations concernant ces électrodes à base de structures hybrides VN/CNT

## Résumé

Des élaborés des couches mince de de matériau de vanadium sur un substrat de mono type de carbone par la pulvérisation cathodique réactive la composition et la structure cristallographique de noséchantillon ont été déterminés par différente technique notamment (diffraction de rayon x -la microscopie électronique a balayage et xps)

L'étude basée aussi sur la possibilité d'utiliser cette échantillon comme électrode dans un supercondesateur à fin de déterminité les caractéristiques électrochimiques par la technique voltamétrie cyclique.

## Abstract

Summary of the theme vanadium nitride coatings were synthesized on carbone nanontube substrates by magnetron spyttering in a reactive mode from a vanadium target. The composition and the crystallographic structure of the coating were determined by various techniques including X-ray diffraction, scanning electron microscopy MEB, transmision electron microscopy MET, XPS et Raman spectroscopy. the caractéristique of the materials developed depend strongly on their composition and technical development. The study also investigates the possibility of using. This VN/NTC matrix as an electrode in a super capacitor microphone to impove its performance in ordorer to determined the characteristitic electrochemical by the art of the cyclical voltammety .

## ملخص

تم تصنيع رقائق نتريد الفناديوم على ركائز كربونية عن طريق تقنية الترسيب البخاري كما تم تحديد التركيب والهيكل البلوري للرقائق باستعمال تقنية الاشعة السينية المجهر الالكتروني للمسح و كما تم التطرق للخصائص الالكتروكيميائية لهذه الرقائق من اجل التأكد من إمكانية استخدامها كقطب في المكثف عالي السعة باستعمال تقنية فرق الكمون الدوري.