

Thèse de Doctorat

Etienne Eustache

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

Discipline : Génie des Matériaux

Unité de recherche : Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) et Institut
d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN)

Soutenue le 28 Janvier 2016

Microsystèmes de stockage d'énergie sur substrat 3D

JURY

Rapporteurs : **Patrice SIMON**, Professeur, CIRIMAT, Université Paul Sabatier Toulouse III
Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS, Directeur de recherche, CNRS, ICMPE, Thiais

Examineurs : **Rose-Marie SAUVAGE**, Docteur, Responsable Nanotechnologies à la DGA
Thierry DJENIZIAN, Professeur, Mines de Saint-Etienne et Aix-Marseille Université
Pierre-Yves TESSIER, maître de conférences HDR, IMN, Université de Nantes

Directeur de Thèse : **Thierry BROUSSE**, Professeur, IMN, Université de Nantes

Co-directeur de Thèse : **Christophe LETHIEN**, maître de conférences HDR, IEMN, Université de Lille

Sommaire

Liste des abréviations	V
Introduction.....	1
Chapitre I : Microbatteries Li-ion.....	9
1. Les accumulateurs Li-ion	9
1.1. Principe de fonctionnement	9
1.2. Grandeurs caractéristiques.....	10
1.3. Intérêt et inconvénients du lithium.....	14
2. Les microbatteries	15
2.1. Spécificités des microbatteries lithium et Li-ion.....	15
2.2. Bref historique des microbatteries.....	17
2.3. Les matériaux d'électrode positive	18
2.4. Les matériaux d'électrode négative.....	20
2.5. L'électrolyte solide	22
2.6. Performance des microbatteries commerciales	23
3. Les microbatteries 3D	23
3.1. Motivation et concept de microbatteries 3D	23
3.2. Différentes voies d'élaboration d'architectures 3D	25
3.3. La question de l'électrolyte solide pour les dispositifs 3D.....	29
3.4. Le projet de microbatterie 3D de cette thèse.....	31
Chapitre II : Micro-supercondensateurs	33
1. Les supercondensateurs.....	33
1.1. Condensateurs à double couche électrochimique.....	34
1.2. Supercondensateurs pseudocapacitifs	37
1.3. Les grandeurs caractéristiques des supercondensateurs	41

2.	Micro-supercondensateurs.....	43
2.1.	Particularités des micro-supercondensateurs	43
2.2.	Etat de l'art des micro-supercondensateurs	44
2.3.	Electrodes 3D pour micro-supercondensateurs	47
2.4.	L'électrolyte pour micro-supercondensateur à électrodes interdigitées	49
2.5.	Le projet de micro-supercondensateur 3D de cette thèse	51

Chapitre III : Structuration 3D de substrat silicium à l'échelle micrométrique . 53

1.	Les principales techniques de microfabrication	53
1.1.	Les techniques de dépôt.....	54
1.2.	La photolithographie, étape cruciale pour la réalisation de motifs structurés.....	55
1.3.	Les procédés de gravure	57
1.4.	Le lift-off.....	59
2.	Structuration 3D d'un substrat en silicium	60
2.1.	Considérations géométriques et gain de surface	60
2.2.	Procédé de microfabrication du substrat 3D	64
3.	Développement d'un procédé de microfabrication de collecteurs de courant interdigités sur structures 3D à rapport d'aspect élevé	70
3.1.	Génération 1.....	71
3.2.	Génération 2.....	73
4.	Conclusion sur la structuration 3D du substrat.....	79

Chapitre IV : Dépôt de couches minces par ALD pour microbatterie 3D 81

1.	Dépôt de dioxyde de titane comme électrode négative pour microbatterie concentrique 3D	81
1.1.	Le TiO_2 comme électrode de batterie.....	82
1.2.	Dépôt de TiO_2 par ALD	84
1.3.	Analyses chimiques et structurales de TiO_2	85
1.4.	Comportement électrochimique comme électrode négative de microbatterie Li-ion	89
1.5.	Conclusion.....	93
2.	Dépôt de phosphate de lithium par ALD utilisé comme électrolyte solide pour microbatterie concentrique 3D	94
2.1.	L'électrolyte pour microbatterie 3D concentrique	95
2.2.	Dépôt de Li_3PO_4 par ALD.....	96
2.3.	Conclusion sur l'ALD de Li_3PO_4	108

Chapitre V : Fabrication et évaluation d'un micro-supercondensateur 3D 111

1. Dépôt électrolytique de films minces de MnO ₂ comme électrode de micro-supercondensateur 3D	111
1.1. Le dépôt anodique de MnO ₂	111
1.2. Analyses chimiques et structurales de MnO ₂	116
1.3. Caractérisation électrochimique de l'électrode	121
2. Supercondensateurs 3D symétriques à électrodes interdigitées de MnO ₂	131
2.1. Dépôt électrochimique sur les électrodes interdigitées	131
2.2. Caractérisations électrochimiques en électrolyte aqueux et liquide ionique aprotique	133
3. Conclusion	139
Conclusion générale et perspectives	143
Augmenter les performances en améliorant la topologie 3D	144
Développement d'une microbatterie concentrique 3D complète	146
Microsystèmes interdigités tout solide	147
Références bibliographiques	151

Liste des abréviations

AAO	Anodized Alumina Oxide (oxyde d'aluminium anodisé)
ALD	Atomic Layer Deposition (dépôt de couches atomiques)
CNT	Carbon Nanotubes (nanotubes de carbone)
CDC	Carbide-Derived Carbone (carbone dérivé de carbure)
CVD	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
DRIE	Deep Reactive Ion Etching (gravure ionique réactive profonde)
DRX	Diffraction de rayons X
EDS	Energy Dispersive X-ray Diffraction (Analyse dispersive en énergie)
EMIm	1-Ethyl-3-Methyl Imidazolium
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis (analyse par détection du recul élastique)
ESR	Equivalent serie resistance (résistance équivalente en série)
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction (Diffraction de rayons X en incidence rasante)
GPC	Growth Per Cycle (croissance par cycle)
ICP	Inductively Coupled Plasma (plasma couplé par induction)
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission spectrometry (spectrométrie d'émission optique par torche à plasma)
IHP	Inner Helmholtz Plane (plan interne de Helmholtz)

LiHMDS	Lithium hexamethyldisilazide
LiO ^t Bu	Tert-butoxide de lithium
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur à basse pression)
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
MEMS	Micro Electro Mechanical System (microsystème électromécanique)
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques)
OCP	Open Circuit Potential (potentiel de circuit ouvert)
OHP	Outer Helmholtz Plane (plan externe de Helmholtz)
PEALD	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition (dépôt de couches atomiques assisté par plasma)
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma)
PPy	Polypyrrole
PTFE	Polytetrafluoroéthylène
PVD	Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)
RIE	Reactive Ion Etching (gravure ionique réactive)
SAED	Selected Area Electron Diffraction (diffraction électronique de la zone sélectionnée)
TFSI	
TMA	Bis(trifluorométhanesulfonylimide)
TMPO	Triméthylaluminium
XPS	Triméthylphosphate
	X-ray Photoelectron Spectroscopy (spectroscopie de photoélectrons X)
XRR	X-Ray Reflectivity (réflectivité de rayons X)

Introduction

La connectivité est au cœur de notre mode de vie moderne : encore "gadgets technologiques" il y a quelques années, les équipements numériques permettent aujourd'hui de communiquer sans contrainte de lieu ou de temps. L'amélioration constante des performances des ordinateurs (Figure Introduction.1) conjuguée à une réduction significative de leurs tailles et de leurs prix a conduit à leur démocratisation. Les premiers ordinateurs à tubes à vide, fabriqués dans les années 1940 à 1960 étaient très encombrants et grandement énergivores : nous pouvons citer comme exemple l'ENIAC (1946), pesant 30 tonnes pour un encombrement de plus de 65 m³ et une consommation électrique en fonctionnement de 150 kW. Les progrès technologiques dans le domaine de la microélectronique ont permis l'émergence des ordinateurs portables de quelques Kg dans les années 1990. Un nouveau besoin est alors apparu : rendre ces systèmes autonomes en énergie. Il a pu être satisfait par l'apparition des accumulateurs à ions lithium (Li-ion), capables de stocker de grandes quantités d'énergie dans une masse et un volume réduit, commercialisés par Sony en 1991. Plus récemment, la diffusion des appareils mobiles comme les smartphones a été possible grâce à la réduction de la taille des calculateurs et celle des batteries rechargeables, sans changement majeur de technologie.

Les systèmes informatiques continuent de se miniaturiser et de se multiplier toujours plus et aujourd'hui, les progrès sont tels qu'une nouvelle gamme d'ordinateurs est sur le point de s'installer dans notre quotidien : des systèmes occupant un volume de quelques millimètres cubes amenés à être largement disséminés dans notre environnement pour le rendre "intelligent". Ils seront capables de recueillir des informations, d'agir en conséquence et de communiquer. Les applications liées à ces objets connectés sont nombreuses : surveillance de l'environnement naturel, industriel ou urbain, activités industrielles (gestion d'unités de stockage, suivi de production, traçabilité...), habitation connectée, vêtements intelligents et même surveillance ou diagnostic médical et administration de médicament directement dans le corps humain.

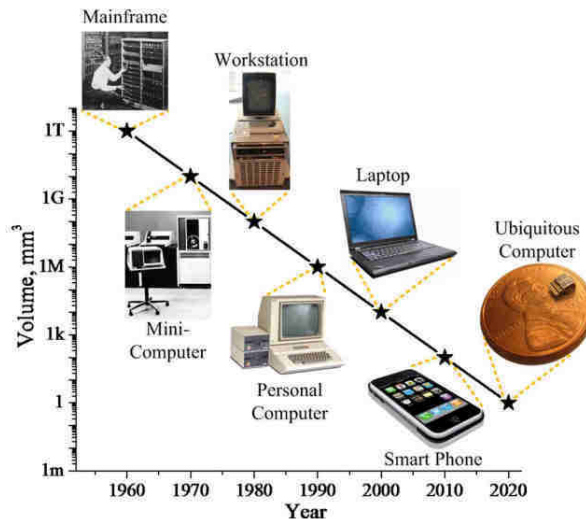


Figure Introduction.1: La taille des ordinateurs ne cesse de diminuer, alors que leur nombre ne cesse d'augmenter. A partir des années 1990, le développement de nouveaux produits portables est rendu possible par l'existence des systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie. La prochaine génération, "l'ordinateur omniprésent", ne se développera qu'avec des sources d'énergie miniaturisées. D'après M. Fojtik et al. [1].

Cette nouvelle classe d'ordinateurs miniatures est capable d'assurer des fonctions spécifiques (détection et action sur un paramètre chimique, biochimique, mécanique, thermique, magnétique... de l'environnement), de traiter la mesure en valeur quantifiable et d'assurer sa transmission sans fil vers un voisin ou un centre de données. Ces fonctions particulières de détection et d'action sont assurées par des micro-actionneurs et micro-capteurs appelés Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). Les avancées en microélectronique étaient auparavant uniquement centrées sur la miniaturisation des fonctions de calcul, de mémoire et de communication (et dans les mêmes proportions la diminution de la consommation électrique) conformément à la "loi de Moore". A ce jour, un deuxième concept est défini par l'ITRS (International Roadmap for Semiconductor www.itrs.net) : la diversification des fonctions et des technologies intégrées ("More than Moore").

La mise sur le marché de cette nouvelle classe d'ordinateurs microscopiques avec ses nombreuses fonctions embarquées est tributaire du développement de sources d'énergie miniatures pour assurer leur autonomie énergétique. Une grande partie de ces dispositifs, nommés "smart dust" ("poussière intelligente") sont amenés à être disséminés, sans avoir à en assurer de maintenance. A ce jour, conférer une autonomie énergétique à ces microsystèmes d'un volume de l'ordre du mm³ reste un challenge.

Deux approches ont été suivies dans le but de résoudre le problème d'approvisionnement en énergie des MEMS [2]: des circuits intégrés hybrides utilisant des sources d'énergie à l'échelle macroscopique connectées aux microsystèmes peuvent être une solution. Cependant, la source d'énergie représente la majorité du volume du système complet. L'autre voie est de fabriquer des sources d'énergie à l'échelle microscopique en utilisant les procédés de microfabrication, ajustées aux besoins du composant, et donc en réduisant la complexité des systèmes de contrôle et la taille du dispositif final. Le module énergétique doit alors combiner un système de récupération d'énergie et un système de stockage. La récupération de l'énergie disponible dans l'environnement proche du microsystème (énergie solaire, gradient de chaleur,

Introduction

énergie issues de vibrations mécaniques ou énergie biochimique) est intermittente, rendant indispensable le système de stockage pour une utilisation dans des conditions réelles. De plus, il est possible d'accumuler de l'énergie pendant une certaine durée grâce au système de récupération puis de la libérer rapidement pour augmenter la puissance délivrée, ce qui est essentiel pour de nombreuses applications [3]. Par exemple, pour la surveillance environnementale ou biomédicale, une mesure toutes les minutes peut être adéquate, alors que dans d'autres scénarios comme la surveillance d'infrastructure, une mesure toutes les heures peut être suffisante. La Figure Introduction.2 présente un exemple de microcapteur autonome communicant pour la surveillance biomédicale fonctionnant dans ce type de configuration. Il s'agit d'un capteur de pression intraoculaire de 1.5 mm^3 . La pression est mesurée toutes les 15 min. L'autonomie est assurée par des cellules photovoltaïques de 0.07 mm^2 et une microbatterie Cymbet Corporation (www.cymbet.com) de 1 mm^2 avec une capacité de $1 \mu\text{Ah}$. La portée d'émission de données est cependant limitée à 10 cm. Le MEMS fonctionne la plupart du temps dans un mode dormant à très faible consommation électrique où de l'énergie est accumulée puis délivrée pendant le mode actif pour les opérations de collecte de données, de calcul et de transmission.

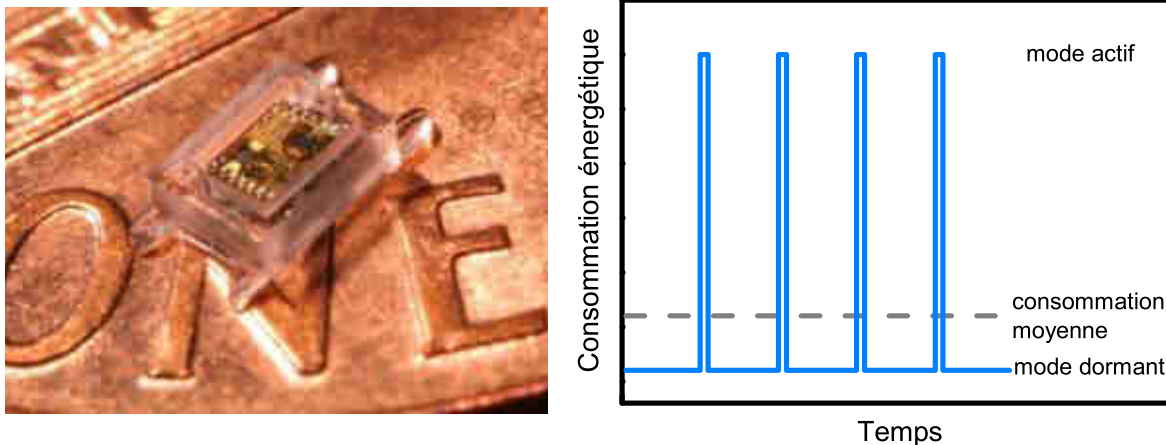


Figure Introduction.2 : Photographie d'un microcapteur autonome communicant de 1.5 mm^3 . D'après M. H. Ghaed et al. [4] (à gauche) et chronogramme de la consommation énergétique d'un microsystème opérant alternativement en mode passif et actif au cours du temps. Adapté de Z. L. Wang et W. Wu [3] (à droite).

De nouvelles sources d'énergie et de nouveaux systèmes de stockage de cette énergie doivent être développés, avec le même degré de miniaturisation que les systèmes qu'ils alimentent. Les recherches en matière de récupération de l'énergie d'origine solaire, mécanique et thermique à l'échelle micrométrique sont fortement développées au sein de la communauté scientifique [5]–[7]. Pour le stockage de cette énergie, les systèmes électrochimiques se positionnent comme le candidat majeur. Comme la quantité d'électricité stockée (l'énergie) et la vitesse à laquelle cette énergie peut être stockée ou libérée (la puissance) varient selon les applications visées, certains types de dispositifs de stockage sont plus ou moins adaptés. On les compare en utilisant un diagramme de Ragone (Figure Introduction.3), où leur puissance spécifique en fonction de leur énergie spécifique est représentée. Les condensateurs sont capables de répondre à d'importantes demandes de puissance sur de courtes durées, tandis qu'à l'opposé les accumulateurs sont capables de délivrer un courant plus faible sur une longue durée. Les supercondensateurs, que l'on peut séparer en deux catégories, à double

couche électrochimique et pseudocapacitifs, complètent le gap entre accumulateurs et condensateurs.

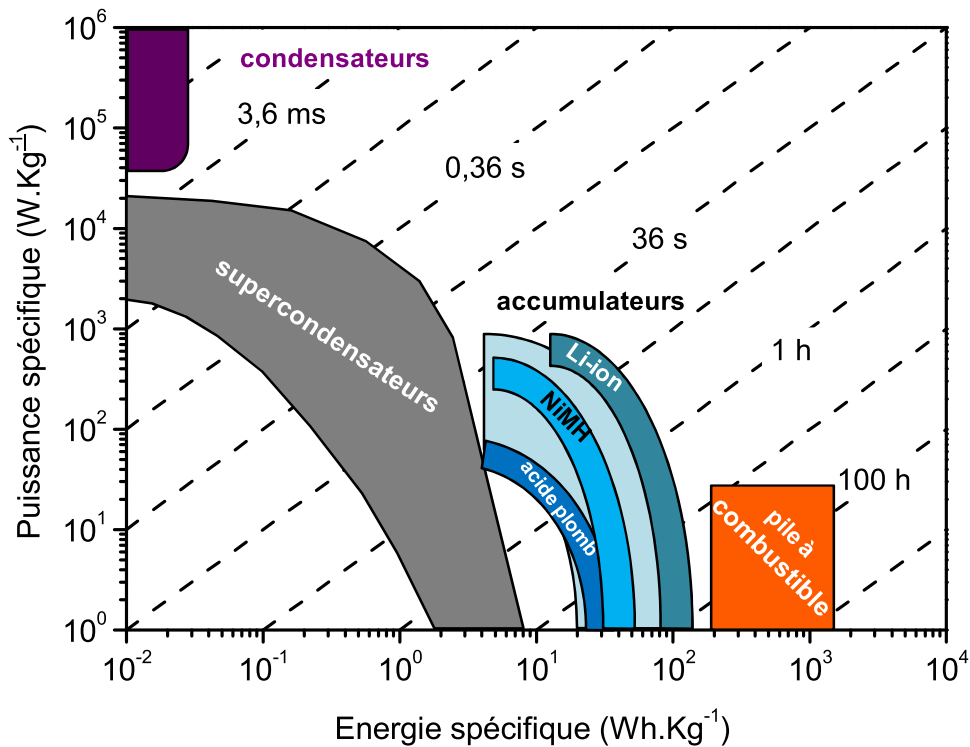


Figure Introduction.3 : Diagramme de Ragone des principaux systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie. Adapté de P. Simon et Y. Gogotsi [7].

Leurs performances en énergie et en puissance sont directement liées à leurs principes de fonctionnement. Un accumulateur, comme un supercondensateur, est composé de deux électrodes qui s'échangent des ions via un électrolyte. Dans un accumulateur, les électrodes sont composées de matériaux faradiques. Lors de la charge et la décharge du système, des réactions d'oxydoréduction ont lieu dans tout le volume du matériau dont certains éléments vont changer de degré d'oxydation. Dans le cas d'un accumulateur Li-ion, ces réactions s'accompagnent de l'insertion ou de l'extraction d'ions lithium (Li^+) de chaque électrode. Le mécanisme de stockage est différent pour les condensateurs à double couche électrochimique aussi appelés supercondensateurs. Les charges y sont stockées en surface de l'électrode, sans réactions d'oxydoréduction. Lorsqu'une électrode est polarisée, les ions de l'électrolyte présentant une charge opposée à celle de l'électrode migrent vers celle-ci de sorte à ramener la neutralité de l'interface électrode/électrolyte. Les ions s'accumulent alors dans la double couche électrochimique. Les condensateurs pseudocapacitifs s'apparentent comme étant un système intermédiaire où des réactions d'oxydoréduction rapides et réversibles accompagnées d'insertion/extraction d'ions ont lieu à la surface ou selon une faible épaisseur de l'électrode.

Dans un accumulateur, tout le volume de l'électrode est en théorie impliqué dans les réactions d'oxydoréduction, ce qui entraîne une capacité de stockage plus élevée que pour les supercondensateurs où la charge est stockée principalement en surface. Mais les cinétiques de réactions, la conductivité ionique et électronique des matériaux vont limiter la puissance des accumulateurs, qui sera plus importante pour les systèmes de stockage en surface. De plus, les modifications structurales du matériau (changement de degré d'oxydation, insertion-extraction d'espèces éventuellement accompagnés d'un changement de phase du matériau)

Introduction

vont dégrader progressivement l'électrode faradique et diminuer sa durée de vie, qui est de l'ordre de quelques centaines à milliers de cycles selon la technologie mise en jeu. La cyclabilité sera bien supérieure pour les supercondensateurs à double couche électrochimique pour lesquels les électrodes subissent peu de modifications structurales ou microstructurales lors des cycles de charge/décharge, permettant ainsi d'obtenir des durées de vie de l'ordre du million de cycles. Les supercondensateurs pseudocapacitifs se situent en terme de durée de vie comme des systèmes intermédiaires.

Comme pour leur équivalent à l'échelle macroscopique déjà omniprésent pour fournir en énergie les objets de notre vie quotidienne (téléphone mobile, ordinateur portable, automobile, horlogerie...), les microbatteries Li-ion sont au premier rang de ses systèmes. En toute rigueur, une batterie est un ensemble d'éléments de même type ; par extension une batterie d'accumulateurs est un ensemble d'accumulateurs. Bien qu'il soit impropre, le terme microbatterie, qui dérive également de l'anglicisme "microbattery" est maintenant répandu et sera utilisé dans ce document pour désigner un micro-accumulateur.

Les microbatteries ont une architecture tout solide et utilisent des matériaux inorganiques, ce qui leur procure une durée de vie plus élevée que les batteries classiques, avec un meilleur rendement et une autodécharge plus faible. Comme pour les accumulateurs classiques, l'énergie y est stockée dans tout le volume du matériau, entraînant des capacités de stockage élevées. Cependant, leur puissance est limitée. C'est pourquoi, parallèlement aux microbatteries, les micro-supercondensateurs semblent être indispensables. De plus, pour des applications nécessitant un nombre de cycles de charge/décharge très important et où la durée de vie est alors primordiale, les micro-supercondensateurs offrent une solution adaptée. En effet, malgré la nature tout solide des microbatteries, leur durée de vie reste trop faible pour certaines applications.

Mais actuellement, ces microsources électrochimiques d'énergie ne sont pas suffisamment performantes : leur énergie et leur puissance sont limitées par les contraintes de la miniaturisation (surface du dispositif faible pour coïncider avec celle de l'application visée, typiquement de l'ordre du mm^2) et par leur conception planaire en couches minces n'excédant pas quelques micromètres. De ce fait, de nouvelles géométries tridimensionnelles (3D) ont émergé ces dernières années pour générer de la surface géométrique sans augmenter l'empreinte surfacique sur le substrat (Figure Introduction.4).

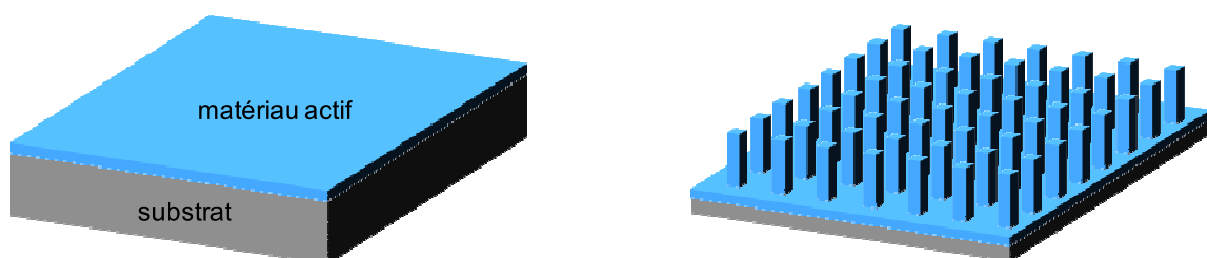


Figure Introduction.4 : Configuration planaire (à gauche) et 3D (à droite) ayant la même empreinte surfacique

Ce concept permet l'augmentation de l'énergie surfacique des dispositifs en augmentant le grammage, c'est-à-dire la quantité de matériau actif par unité de surface (empreinte surfacique identique), ou de leur puissance en utilisant des couches de matériau actif plus fines.

Introduction

Aujourd'hui, la difficulté de déposer des couches minces de matériau épousant un réseau en 3D reste le principal verrou technologique à leur développement industriel.

Ce projet de thèse propose d'explorer des microsystèmes de stockage électrochimique de l'énergie sur substrats 3D, en fabriquant une architecture microstructurée à base de silicium, comme socle commun pour la fabrication de deux microdispositifs : une microbatterie Li-ion pour couvrir les besoins en énergie et un micro-supercondensateur pour répondre aux besoins en énergie plus limités mais plus importants en puissance. Le dépôt de matériaux spécifiques aux deux dispositifs est réalisé sur cette architecture pour aboutir à des dispositifs tout solide.

Afin de réaliser ce projet, deux domaines scientifiques doivent être regroupés : des compétences en microfabrication conjuguées au développement des matériaux pour le stockage électrochimique de l'énergie. Cette thèse a donc été réalisée dans le cadre d'une cotutelle, entre deux équipes membres du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E). La microfabrication des structures 3D et l'étude des matériaux propres à la microbatterie 3D Li-ion a été supervisée par le Dr. Christophe Lethien à Villeneuve d'Ascq au sein de l'équipe Circuits Systèmes et Applications des Micro-ondes (CSAM) de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN). La fabrication des micro-supercondensateurs et leur évaluation a été menée à Nantes au sein de l'équipe Stockage et Transformation Electrochimique de l'Energie (ST2E) de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) sous la direction du Pr. Thierry Brousse. Ce découpage ne correspond pas à la réalité car les deux équipes ont interagi sur tous les sujets décrits dans la thèse.

Le premier chapitre de cette thèse s'articule autour de la présentation des microbatteries. Le principe de fonctionnement des accumulateurs Li-ion est brièvement décrit et une présentation plus détaillée de leurs homologues à l'échelle micrométrique est donnée. Une attention particulière est portée sur la topologie 3D et ses conséquences, notamment sur l'électrolyte.

Le deuxième chapitre suit le déroulement du premier, en focalisant sur les supercondensateurs et les micro-supercondensateurs.

Le troisième chapitre présente la préparation du substrat 3D : les techniques de microfabrication utilisées, les considérations géométriques menant à la géométrie choisie et les étapes du procédé de microfabrication depuis le wafer jusqu'au collecteur de courant 3D, possible grâce à l'utilisation d'une technique de dépôt par couches atomiques (Atomic Layer Deposition – ALD).

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux sur la fabrication d'une microbatterie 3D tout solide. Notre première préoccupation a été de démontrer l'augmentation de la capacité surfacique d'une électrode faradique grâce à topologie 3D originale et choisie en comparaison de celle mesurée sur une topologie plane. Pour cela, nous avons fabriqué une électrode négative en dioxyde de titane (TiO_2) par ALD. Nous avons ensuite cherché à faire un pas de plus vers la fabrication de la microbatterie complète en développant un électrolyte solide à base de phosphate de lithium (Li_3PO_4) par ALD.

Dans le cinquième et dernier chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sur la fabrication d'un micro-supercondensateur 3D à électrodes interdigitées sont présentés. L'étude a d'abord été consacrée à la fabrication d'une électrode 3D pseudocapacitive de MnO_2 et sa caractérisation en électrolyte aqueux ainsi qu'en liquide ionique pour démontrer le gain induit par la topologie 3D. Ensuite, la fabrication d'un micro-supercondensateur symétrique composé

Introduction

d'électrodes de MnO_2 3D interdigitées a été démontrée et le dispositif final complet a été caractérisé électrochimiquement avec ces électrolytes.

Chapitre I : Microbatteries Li-ion

Ce premier chapitre donne une présentation générale des accumulateurs Li-ion, des spécificités des microbatteries Li-ion et un état de l'art des microsystèmes architecturés en trois dimensions (3D). Tout d'abord, le principe de fonctionnement et les caractéristiques des accumulateurs à l'échelle macroscopique Li-ion sont présentés. La deuxième partie offre une description des particularités des microbatteries Li-ion. Les matériaux employés et leur mise en forme spécifique sont notamment décrits. Enfin, la troisième partie s'intéresse aux microbatteries 3D. Après une présentation du concept, un état de l'art des microbatteries 3D est dressé.

1. Les accumulateurs Li-ion

1.1. Principe de fonctionnement

Un accumulateur est une cellule électrochimique capable de stocker de l'énergie sous forme chimique lors de la charge et de la restituer sous forme électrique lors de la décharge par le biais de réactions d'oxydoréduction. Tout accumulateur est composé de deux électrodes séparées par un électrolyte. Lors de la décharge d'un accumulateur, les électrons se déplacent spontanément dans le circuit extérieur, de l'électrode au potentiel le plus bas vers celle au potentiel le plus haut. Les ions se déplacent au travers de l'électrolyte pour maintenir l'équilibre des charges sur chacune des deux électrodes. Lorsque la décharge est irréversible, on parle de système primaire ou de pile. Les systèmes secondaires sont quant à eux rechargeables. Pour recharger un accumulateur, on applique une tension de cellule dans la direction opposée. Electrons et ions font alors le trajet inverse, ce qui permet de recharger le dispositif. La recharge est possible pour la technologie nickel-hydrure métallique (NiMH) qui est par exemple utilisée dans les modèles d'automobiles hybrides, et pour la technologie Li-ion, omniprésente dans notre vie quotidienne, notamment dans l'électronique portable (ordinateur, téléphone portable, etc...). Une batterie est constituée de plusieurs cellules élémentaires interconnectées pour fournir le courant et la tension désirée.

L'accumulateur Li-ion tire son nom de l'espèce ionique échangée en son sein : il s'agit des ions lithium (Li^+). L'électrode positive (Li_xMO_y), généralement un oxyde de métal de transition comme l'oxyde de cobalt, et l'électrode négative (Li_nC), généralement du graphite, sont les sites des réactions d'oxydoréduction. Ce sont donc idéalement des conducteurs mixtes ioniques et électroniques. En pratique, l'électrode est formée d'un mélange du matériau actif

sous forme de poudre avec un conducteur électronique (noir de carbone) et un liant polymère pour assurer la tenue mécanique (Polyfluorure de vinylidène - PVDF). L'électrolyte est le milieu permettant aux ions Li^+ de se déplacer entre les deux électrodes, mais empêchant le déplacement des électrons. C'est donc un conducteur ionique et isolant électronique. L'électrolyte est typiquement un liquide comme l'eau ou d'autres solvants, avec des sels dissouts, acides ou alcalins. Il est supporté par un séparateur jouant le rôle de barrière mécanique entre les deux électrodes permettant d'éviter les courts-circuits. L'électrolyte est aqueux dans les accumulateurs au plomb-acide (acide sulfurique H_2SO_4) ou NiMH (hydroxyde de potassium KOH) et limite la tension de cellule en raison des potentiels de décomposition de l'eau (limité thermodynamiquement à 1,23 V). L'utilisation d'un électrolyte organique dans les accumulateurs Li-ion permet l'augmentation de la tension de cellule. En règle générale, l'électrolyte liquide est composé d'un sel de lithium, tel que LiPF_6 , dissout dans un mélange de solvants organiques tel que le carbonate d'éthylène et de diméthyle (EC et DMC), appelé LP30.

Dans les accumulateurs Li-ion, la source d'ions Li^+ est à l'électrode positive. Lors de la charge, on apporte du courant depuis le circuit extérieur sur cette électrode. Les ions Li^+ sont forcés de quitter l'électrode positive dont le cation métallique M s'oxyde. A travers un conducteur ionique (l'électrolyte), les ions Li^+ rejoignent l'électrode négative dont le matériau actif se réduit. Lors de la décharge (Figure I.1), le phénomène inverse a lieu spontanément : l'électrode négative s'oxyde, l'électrode positive se réduit, restituant du courant au circuit extérieur.

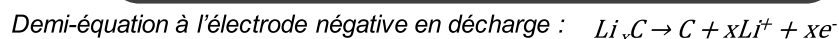
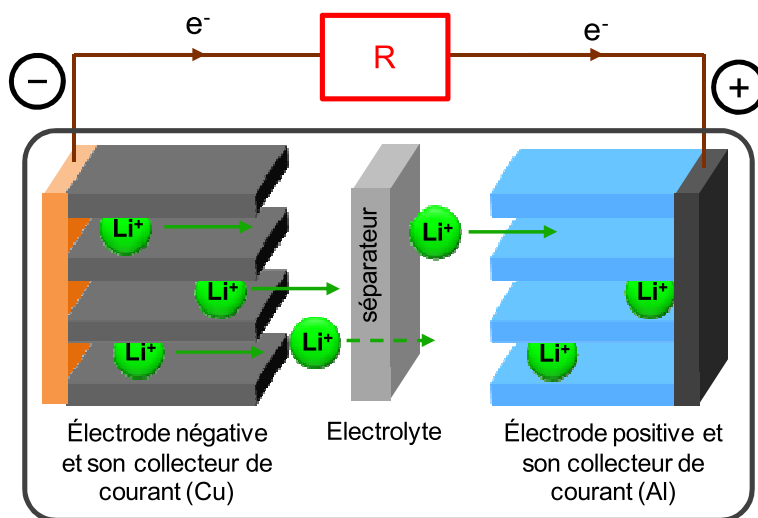


Figure I.1 : schéma du principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion (LiCoO_2 /électrolyte conducteur d'ions Li^+ /graphite) en décharge.

1.2. Grandeurs caractéristiques

Un générateur électrochimique est défini par sa tension de cellule standard U_{0C} , exprimée en volts (V) lorsque le système est à l'équilibre. Il est défini par la différence de potentiel entre chacune des électrodes selon la relation :

$$U_{OC} = \phi_+ - \phi_- \quad (1.1)$$

où ϕ_+ est le potentiel de l'électrode positive et ϕ_- le potentiel de l'électrode négative. On exprime ces potentiels par rapport à une référence, usuellement l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans le cas des dispositifs ion-lithium, on utilise le couple Li^+/Li comme référence, dont le potentiel vaut -3,045 V vs ENH. La sélection des matériaux d'électrode ne s'effectue pas au hasard. Afin d'obtenir une force électromotrice élevée, il faut associer un matériau d'électrode négative dont le potentiel est le plus bas possible à un matériau d'électrode positive dont le potentiel est le plus haut possible. Cependant, la résistance interne R (en ohm, Ω) à la circulation du courant i (en ampères, A) réduit la tension de cellule en décharge U_d (Figure I.2) par une surtension η et augmente la tension de charge U_c nécessaire à inverser les réactions d'oxydoréduction par une surtension η . Ces surtensions dépendent du courant de décharge i_d (Figure I.2(a)) ou de charge i_c et de l'état de charge q .

$$U_d = U_{OC} - \eta(q, i_d) \quad (1.2)$$

$$U_c = U_{OC} + \eta(q, i_c) \quad (1.3)$$

On en déduit que plus le courant imposé, en charge ou en décharge, est important, plus on aura un effet de polarisation important (Figure I.2(b)), c'est-à-dire un écart entre la tension de la cellule en charge et celle en décharge.

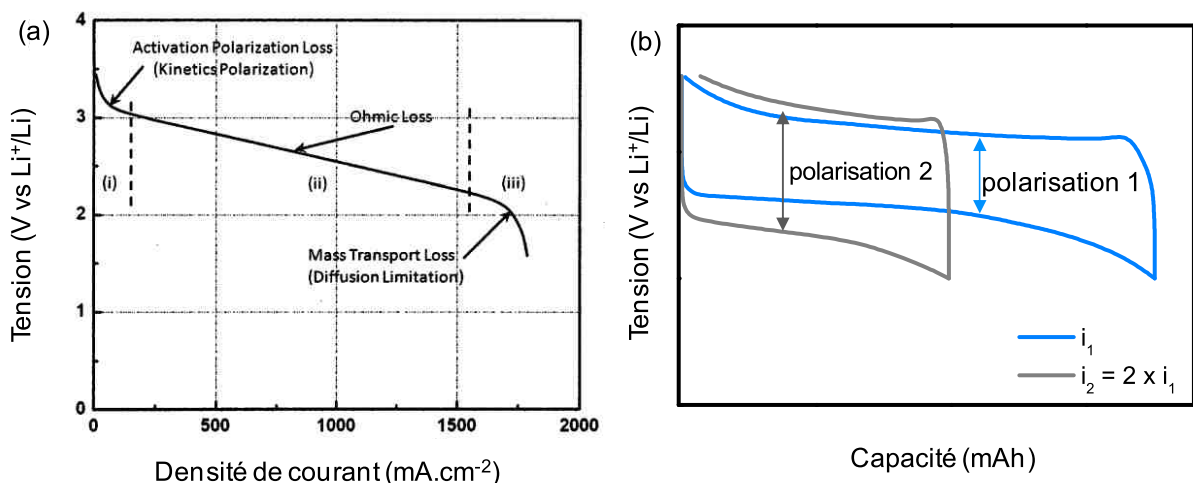


Figure I.2 : courbe typique du comportement en tension d'un accumulateur en décharge en fonction de la densité de courant avec les surtensions (1) dues de la résistance des ions lithium à travers les interfaces, (2) de la résistance ionique dans l'électrolyte et (3) de la diffusion lente des ions dans le matériau hôte d'électrode. D'après J. B. Goodenough [8] (a). Evolution de la capacité d'une cellule sur un cycle de charge/décharge à 2 valeurs de courants différentes. La polarisation entre la charge et la décharge est plus importante pour le courant de décharge le plus élevé (courbe grise) (b).

La charge Q , exprimée en Ah, permet de définir la quantité de charges électriques transférées par la cellule:

$$Q = \int_0^{\Delta t} i dt = \int_0^Q dq \quad (1.4)$$

Où Δt est la durée pendant laquelle le courant i est débité ou transféré à la cellule et q représente l'état de charge de la cellule. En pratique, Q dépend de i car la vitesse de transfert des ions à travers les interfaces électrode/électrolyte devient limitée par la diffusion aux forts courants. Cette perte de capacité est réversible. Mais des pertes de capacité irréversibles apparaissent également lors des cycles de charge et décharge. Elles peuvent être dues à plusieurs facteurs. D'une part, des changements irréversibles dans la structure de l'électrode peuvent avoir lieu lors de l'extraction ou de l'insertion du lithium (on peut citer comme exemples un changement de phase cristalline irréversible ou une expansion volumique lors de l'insertion de lithium s'accompagnant de contraintes). D'autre part, des réactions chimiques non-désirées peuvent se produire, comme la dissolution de matériau actif dans l'électrolyte.

La charge Q peut être calculée théoriquement en utilisant la loi de Faraday en considérant une demi-réaction :



où n est le nombre de moles d'électrons échangés. En utilisant la loi de Faraday, on peut remonter à la valeur de la capacité massique du matériau actif :

$$Q = \frac{F \cdot n}{3,6 \cdot M} \quad (1.6)$$

où F est la constante de Faraday, équivalente à la charge élémentaire e multipliée par le nombre d'Avogadro N_A ($F \approx 96450 \text{ C.mol}^{-1}$) et M la masse molaire du matériau actif (g.mol^{-1}). Le facteur 3,6 permet de convertir les C.g^{-1} en mAh.g^{-1} qui est l'unité la plus utilisée en pratique dans les caractéristiques des batteries :

L'énergie d'une cellule complètement chargée peut être obtenue en mesurant la durée Δt de sa décharge complète à un courant constant i .

$$E = \int_0^{\Delta t} iU(q)dt \quad (1.7)$$

Pour caractériser la tenue en puissance d'un accumulateur, on a pour habitude dans le domaine des batteries de les décharger complètement à différents régimes que l'on appelle "C rate" en anglais. Décharger une batterie à un régime C/n signifie que l'on impose à la batterie la valeur théorique du courant qui devrait permettre une décharge complète en n heures. Pour une décharge de 30 min, le régime est $2C$ et il est de $C/3$ pour une décharge en 3h.

On peut augmenter le courant i débité et/ou la durée Δt pendant laquelle l'énergie stockée est rendue par la batterie au circuit extérieur en connectant des cellules en parallèle. La tension U peut être augmentée en connectant des cellules en série.

1.2.1. Profils de charge/décharge et mécanisme d'insertion/extraction du lithium dans le matériau hôte

Selon les composés qui se forment lors de l'insertion/extraction des ions Li^+ dans un matériau hôte, on obtient des profils de potentiel en fonction de l'état de charge différents (Figure 1.3).

On l'explique par la loi de variance d'un système, ou loi de Gibbs. Le nombre de degrés de liberté f est donné par la relation :

$$f = c - p + 2 \quad (1.8)$$

où c est le nombre de composants et p le nombre de phases coexistantes. Dans la plupart des cas, l'intercalation du lithium dans une électrode est un système à 2 composants ($c = 2$) : les ions Li^+ et le matériau hôte. Lorsque l'on a une seule phase ($p = 1$), par exemple la formation d'une solution solide lors de l'insertion/extraction d'ions Li^+ , il y a 3 degrés de liberté ($f = 3$). Ainsi le potentiel chimique μ (ou U_{OC}) est fonction de la température, de la pression et de la composition x . Il varie donc avec l'état de charge q . Dans le cas d'un mélange de deux phases (typiquement un changement de phase lors de la charge ou de la décharge), il n'y a pas d'autre degré de liberté que la température et la pression $f = 2$: U_{OC} ne dépend pas de q .

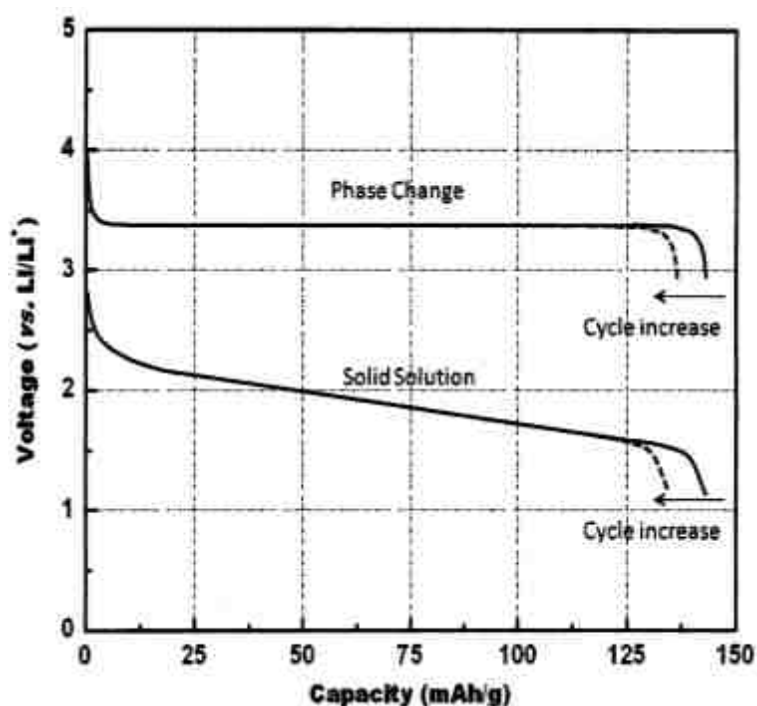


Figure 1.3 : Comparaison des profils de décharge de matériaux d'électrode changeant de phase ou formant une solution solide lors de l'insertion d'ions Li^+ . D'après J.B. Goodenough [8].

Comme l'électrode négative de carbone, la plupart des électrodes positives de d'accumulateurs Li-ion sont des matériaux d'intercalation. Dans une électrode d'intercalation, les ions Li^+ peuvent être insérés et extraits du réseau hôte de façon réversible. On divise ces matériaux selon leur structure cristallographique : lamellaire (LiTiS_2 , LiCoO_2 ...), spinelle (LiMn_2O_4 ...), olivine (LiFePO_4 ...), tavorite (LiFeSO_4F , LiVPO_4F ...)... Il existe également des électrodes de conversion. La réaction de conversion est définie par la réaction électrochimique d'un composé binaire de métal de transition MX_z (où X peut être de l'oxygène O, du soufre S, du fluor F, du phosphore P, de l'azote N...) avec y ions lithium, menant à la formation de particules métalliques incorporées dans une matrice de $\text{Li}_{y/z}\text{X}$:



Le troisième mécanisme identifié pour les matériaux d'électrode d'accumulateur Li-ion est la formation d'un alliage du matériau d'électrode avec le lithium.



Les électrodes composées de matériaux de conversion et d'alliage partagent l'avantage d'une capacité spécifique plus importante que celle obtenue pour celles composées de matériaux d'intercalation. Mais elles partagent également un inconvénient majeur : ces réactions s'accompagnent d'un changement drastique de structure cristalline et une augmentation considérable du volume du matériau lors de l'incorporation du lithium (jusqu'à des valeurs de l'ordre de 400%). Ces phénomènes entraînent la dégradation rapide du matériau d'électrode et une tenue en cyclage très faible. Le processus d'intercalation entraîne une expansion volumique plus limitée et une tenue en cyclage meilleure car la dégradation du matériau d'électrode est plus lente.

1.3. Intérêt et inconvénients du lithium

Les combinaisons d'électrode positive et d'électrode négative les plus avantageuses sont celles qui donnent la cellule la plus légère avec la tension de cellule la plus grande. Le potentiel du couple Li^+/Li est l'un des plus bas de ceux de tous les éléments. Il est égal à -3,045V vs ENH. En l'employant comme électrode négative, on peut donc obtenir une force électromotrice très importante en l'associant à un autre couple (tableau I.1.). Sa masse molaire est faible ($M=6,94 \text{ g.mol}^{-1}$), et donc sa capacité gravimétrique est très élevée ($\sim 3860 \text{ mAh.g}^{-1}$).

Tableau I.1 : exemples de réactions aux électrodes d'accumulateurs rechargeables communs et la valeur de force électromotrice en résultant. D'après P. Poizot et F. Dolhem [9].

Type d'accumulateur	Réactions d'oxydoréduction aux électrodes	Tension de cellule (V)
Acide – plomb	(+) $PbO_2 + 2e^- + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2H_2O$ (-) $Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e^-$	~2,43
Nickel – cadmium (NiCd)	(+) $NiOOH + e^- + H_2O = Ni(OH)_2 + HO^-$ (-) $\frac{1}{2}Cd + HO^- = \frac{1}{2}Cd(OH)_2 + e^-$	~1,24
Nickel – hydrure métallique (NiMH)	(+) $NiOOH + e^- + H_2O = Ni(OH)_2 + HO^-$ (-) $MH + HO^- = M + H_2O + e^-$	~1,24
Lithium ion de Sony en 1991 (Li-ion)	(+) $Li_{1-n}CoO_2 + ne^- = nLi^+ = LiCoO_2$ (-) $Li_nC = C + nLi + ne^-$	~3,65

C'est grâce à ces propriétés que les accumulateurs Li-ion présentent des performances en termes d'énergie et de puissance spécifiques supérieures aux autres types d'accumulateurs.

L'histoire des accumulateurs au lithium commence dans les années 1970. S. Whittingham [10] propose pour la première fois un générateur composé d'une électrode négative de lithium métallique et d'une électrode positive composée de disulfure de titane qui peut intercaler réversiblement du lithium : l'accumulateur lithium est né.

Cependant, le lithium métallique est particulièrement réactif. Au contact de l'eau, il réagit pour former de l'hydroxyde de lithium LiOH et du dihydrogène H₂, gaz fortement explosif. Il réagit également avec l'azote de l'air pour former du nitrure de lithium Li₃N. Sa réactivité implique donc de le manipuler en atmosphère contrôlée lors de la fabrication de l'accumulateur, et de l'isoler complètement de l'extérieur pour son utilisation, entraînant de graves problèmes de sécurité. Il est également réactif avec les électrolytes organiques, provoquant des risques supplémentaires lors de l'utilisation de la batterie. Des recherches ont donc été effectuées pour proposer des accumulateurs où le lithium est uniquement sous forme de composés capables d'accepter et de donner des ions Li⁺. On parle alors d'accumulateurs Li-ion. Comme l'électrode négative n'est plus du lithium métallique, le composé d'électrode négative, capable d'intercaler du lithium, doit avoir un potentiel relatif au lithium aussi faible que possible pour maintenir une tension de cellule élevée et donc une densité d'énergie importante. C'est finalement en 1991 que la société Sony commercialise un accumulateur muni de composés d'intercalation des ions lithium, en utilisant l'invention de Yoshino de la firme japonaise Asahi. Les batteries lithium-ion entrent alors sur le marché et connaissent depuis un essor considérable.

2. Les microbatteries

2.1. Spécificités des microbatteries lithium et Li-ion

2.1.1. Différences avec les batteries à l'échelle macroscopique

Une microbatterie fonctionne de la même manière qu'un accumulateur Li-ion conventionnel. Les différences viennent de leurs dimensions, de la composition des électrodes, de la nature de l'électrode négative et de celle de l'électrolyte.

Alors que la masse des accumulateurs Li-ion varie entre quelques grammes et plusieurs centaines de kilogrammes, une microbatterie ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, et possède une surface variant de quelques millièmes de mm² [11] jusqu'au cm² [12]. Une microbatterie est un système tout solide, composé d'un empilement de couches minces de matériau (Figure 1.4.). On retrouve les 2 électrodes séparées par un électrolyte solide ainsi que des couches protectrices isolantes et des collecteurs de courant. Il existe également des micro-accumulateurs de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, composés d'un électrolyte liquide ou polymère et capables de fournir des courants et des capacités plus importants, dont la fabrication n'utilise pas les techniques de dépôts spécifiques aux couches minces. Ce sont finalement des accumulateurs miniatures mais conventionnels, à ne pas confondre avec les microbatteries.

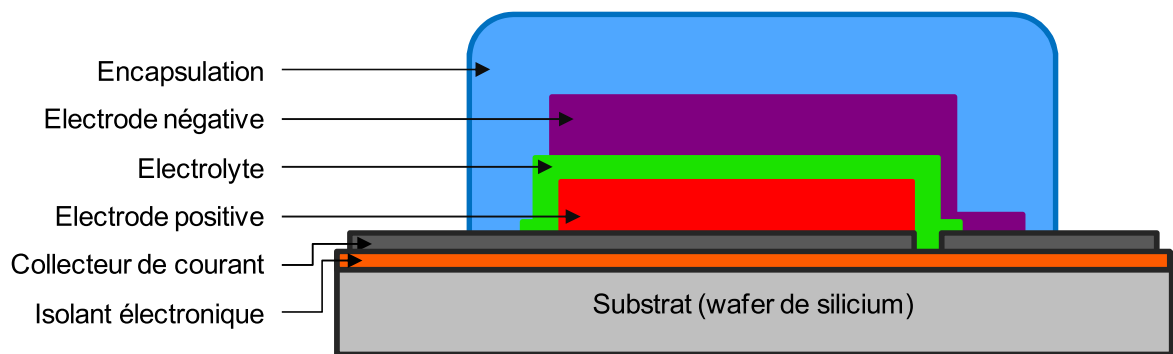


Figure I.4. : Schéma d'une microbatterie tout solide en coupe.

La fabrication d'une microbatterie utilise un ensemble de procédés très éloignés de ceux d'un accumulateur classique. Les matériaux en couches minces sont déposés par des techniques sous vide, principalement PVD (physical Vapor Deposition) comme la pulvérisation cathodique ou les techniques d'évaporation, mais aussi CVD (Chemical Vapor Deposition). Pour délimiter l'empreinte surfacique de la microbatterie sur le substrat flexible (polymère) ou rigide (wafer de silicium), des techniques de masquage mécanique sont classiquement utilisées. Une miniaturisation poussée pour l'intégration des microbatteries, notamment pour augmenter la tension de sortie de la cellule d'énergie, requière la mise en œuvre de techniques de microfabrication, comme la photolithographie et des procédés de gravure chimique ou physique.

L'utilisation d'un électrolyte solide, permettant l'empilement des couches, est une caractéristique principale des microbatteries. Il joue à la fois le rôle de conducteur ionique et de membrane isolante électronique. La conductivité des électrolytes solides est beaucoup plus faible que celles des électrolytes liquides (de l'ordre de 10^{-6} S.cm⁻¹ pour le LIPON [13] contre 10^{-2} S.cm⁻¹ pour le LP30 [14]). Cet inconvénient est compensé par la faible épaisseur de la couche d'électrolyte (de l'ordre de 1 μm contre 100 μm pour une batterie massive). La tenue en température est un autre critère important. Alors que la cristallisation de l'électrolyte liquide pose problème à basse température et que son inflammabilité génère des problèmes de sécurité à haute température, la configuration tout solide offre un avantage certain aux microbatteries.

2.1.2. Critères de performance des microbatteries

Les grandeurs caractéristiques des microbatteries sont les mêmes que pour leurs équivalents à l'échelle macroscopique. On retrouvera par exemple la force électromotrice (en V) du générateur électrochimique. Cependant, il ne convient pas ici de rapporter les performances en fonction de la masse de matériau (par exemple, la capacité en mAh.g⁻¹) ou du volume (mAh.cm⁻³). En effet, la masse et l'épaisseur des électrodes sont faibles si on les compare à la masse et à l'épaisseur du microdispositif, comportant le substrat et l'encapsulation (Figure I.5.). De plus, c'est l'encombrement surfacique qui détermine le critère de performance pour les applications à l'échelle du circuit électronique. Il est donc plus adéquat de rapporter la capacité de la microbatterie en μAh.cm⁻².

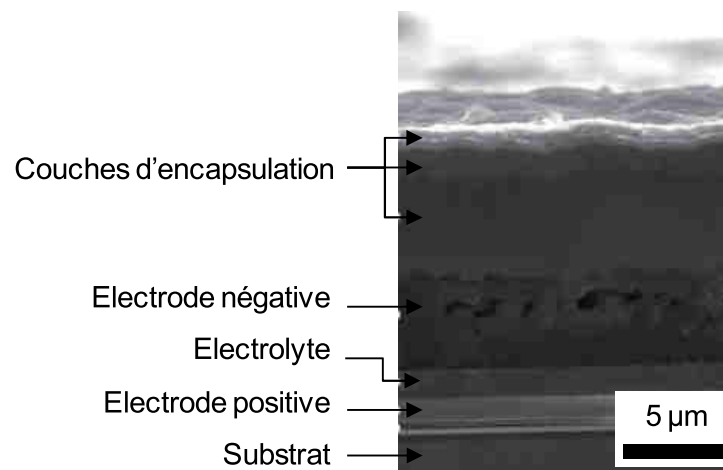


Figure I.5 : Image en microscopie électronique à balayage d'une microbatterie vue en coupe, incluant l'encapsulation. D'après B. Pecquenard et al. [15].

La capacité volumique en $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ garde néanmoins tout son intérêt pour comparer les performances de deux matériaux différents puisque le volume de matériau est limité, alors que sa masse n'est pas déterminante. Cette unité ($\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$) n'est cependant pas très adaptée au faible volume d'une microbatterie et il est courant d'utiliser le $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ qui permet de rapporter la capacité pour une épaisseur d'un micromètre de matériau. La capacité exprimée en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ peut être utilisée pour comparer la capacité du matériau déposé par rapport à sa capacité théorique (voir la partie 1.2. de ce chapitre). De la même manière, afin de rapporter les performances en puissance des microbatteries, on utilisera des courants en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ plutôt que par g ou cm^3 de matériau.

Comme les microbatteries ont une configuration tout solide, elles n'ont pas les mêmes problèmes de stabilité de l'électrolyte liquide et peuvent potentiellement atteindre un nombre de cycles bien plus important que les batteries massives (jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de cycles). Comme il est difficile d'intervenir sur le circuit pour remplacer un composant, surtout s'il est amené à être disséminé comme pour les réseaux de capteurs communicants, la cyclabilité est un critère primordial.

2.2. Bref historique des microbatteries

C'est au début des années 1980, que l'on trouve les premières microbatteries secondaires tout solides à électrode négative au lithium. K. Kanehori et al. [16] publient leurs travaux avec une électrode positive en TiS_2 déposée par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) en utilisant des précurseurs de TiCl_4 et H_2S . L'électrolyte est déposé par pulvérisation cathodique. Il s'agit d'un verre inorganique. Leur microbatterie de 16 mm^2 et $\sim 12 \mu\text{m}$ d'épaisseur est capable de délivrer $150 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure I.6.) avec une tension de cellule moyenne de 2,0 V. La capacité diminue seulement de 10% après 200 cycles de charge/décharge opérés à 75% de la capacité maximale de la microbatterie.

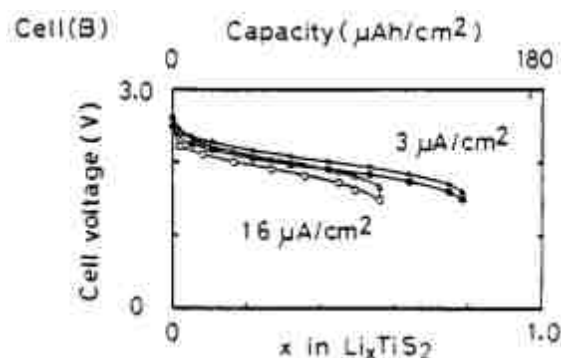


Figure 1.6 : courbes de charge et décharge d'une microbatterie $\text{Li}/\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4/\text{LiTiS}_2$ (électrode négative/électrolyte/électrode positive) de 1983 à différents courants.

Dans les années 1990, la découverte du LIPON [17] comme nouvel électrolyte au Oak Ridge National Laboratory a été un tournant majeur, car c'est le premier électrolyte solide présentant une conductivité ionique et une stabilité chimique et électrochimique suffisantes pour la fabrication de microbatterie. De plus, il peut être facilement déposé par pulvérisation cathodique sous atmosphère réactive en utilisant une cible de Li_3PO_4 et un plasma d'azote (N_2). Le LIPON est aujourd'hui reconnu comme l'électrolyte standard pour les microbatteries Li-ion et a été utilisé par beaucoup de groupes de recherche à travers le monde. On le retrouve dans les microbatteries commercialisées.

En 1994, la société Bellcore [18] propose une microbatterie lithium dont l'électrode positive est composée de l'oxyde LiMn_2O_4 (de type spinelle) couplée à une électrode négative de lithium métallique, ce qui permet d'atteindre une tension de cellule moyenne de 4,1 V. Deux électrolytes solides vitreux sont étudiés : des couches de 1 μm de borophosphate de lithium (LiBP) fabriqué par évaporation et le LIPON déposé par fusion in-situ et évaporation de Li_3PO_4 en atmosphère N_2 . Les microbatteries avec une couche de 1 μm de LiMn_2O_4 délivrent $\sim 45 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 4,1V pendant plus de 150 cycles.

En 1999, M. Baba et al. [12] utilisent le LIPON pour fabriquer la première microbatterie Li-ion. Ils introduisent une électrode négative à base de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec une électrode positive de V_2O_5 . L'épaisseur des électrodes n'étant que de 300 nm environ (épaisseur totale de 2,4 μm), la capacité est limitée à 15 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant la décharge où la tension de cellule varie de 3,3 à 2,2 V.

2.3. Les matériaux d'électrode positive

Les matériaux que l'on retrouve dans les électrodes positives de microbatterie ne diffèrent pas beaucoup de ceux des batteries lithium dans leur nature et suivent la même évolution. Ce sont principalement des oxydes, des sulfures ou des phosphates de métaux de transition en raison de leur potentiel de fonctionnement élevé (Figure 1.7). La différence principale se situe dans leur mise en forme en couche mince, sans additif, contrairement aux électrodes massives qui sont un mélange entre le matériau actif sous forme de poudres et d'agents pour améliorer la tenue mécanique et la conductivité électronique.

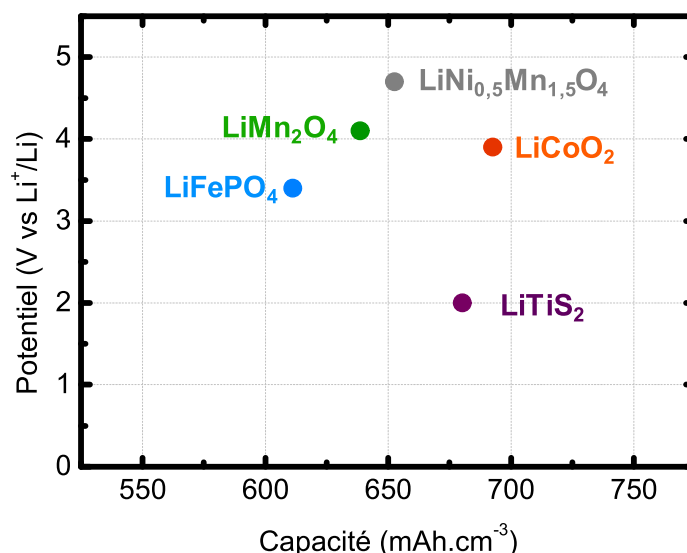


Figure I.7 : Représentation de quelques matériaux d'électrode positive d'accumulateur Li-ion en fonction de leur potentiel de travail et de leur capacité volumique calculée en fonction de la masse volumique théorique du matériau et du nombre d'électrons échangés.

Les propriétés recherchées sont les suivantes :

- les mécanismes d'insertion et d'extraction du lithium doivent être réversibles pour obtenir une bonne tenue en cyclage ;
- la capacité volumique doit être élevée (la capacité gravimétrique n'est pas pertinente pour les microsystèmes où la masse de matière active est négligeable) ;
- des conductivités ionique et électronique importantes
- une méthode de fabrication compatible avec les autres éléments de la microbatterie (nous reviendrons sur ce point dans le chapitre III de ce manuscrit) ;
- un potentiel de fonctionnement élevé.

Depuis son introduction par l'équipe de J. B. Goodenough [19], LiCoO₂ a été le premier oxyde lithié de métal de transition à connaître un succès commercial, et il est toujours utilisé aujourd'hui dans la majorité des batteries Li-ion massives. Son potentiel de ~3.8 V vs Li⁺/Li et sa capacité volumique théorique de 1363 mAh.cm⁻³ (pour une délithiation complète, en pratique seulement 50% de cette capacité est atteinte réversiblement) en font un matériau d'intérêt pour les microbatteries, d'où son étude [11] dans la littérature. D'autres oxydes de métaux de transition utilisés en batteries Li-ion massives comme LiMn₂O₄ ont été utilisés en microbatteries Li-ion [20] tout solide.

En 1997, A. K. Padhi et al. [21] ont reporté les propriétés électrochimiques d'une nouvelle classe de matériau d'électrode positive, les phospho-olivines. Bien que d'autres phosphates de métaux de transition présentent des potentiels supérieurs, aucun ne montre une réversibilité de l'extraction des ions Li⁺ aussi bonne que pour LiFePO₄. Son potentiel de 3,5 V vs Li⁺/Li avec une capacité théorique de 611 mAh.cm⁻³ (170 mAh.g⁻¹), en fait un matériau d'électrode positive peu cher, non toxique et respectueux de l'environnement. Comme LiCoO₂, il peut être déposé par pulvérisation cathodique, technique de dépôt en couche mince adaptée à la fabrication de microbatteries.

Les efforts de recherche continus sur le développement de matériaux d'électrode positive ont menés au développement d'autres matériaux à capacité et potentiel élevé tel que $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [22] dont le plateau est à environ 4,7 V vs Li^+/Li et la capacité théorique de 653 mAh.cm^{-3} (147 mAh.g^{-1}).

2.4. Les matériaux d'électrode négative

Alors que le lithium métallique a été complètement banni des systèmes massifs, les risques inhérents à son utilisation sont plus faibles dans le cas de microsystèmes. En effet, alors que la réactivité du lithium pose des problèmes avec des électrolytes liquides, des électrolytes solides très stables sont utilisés dans le cas de microbatteries. Ils protègent également le lithium contre le milieu extérieur au cas où l'encapsulation de la microbatterie venait à être détériorée. Ils limitent aussi la formation de dendrites lors des cyclages, évitant ainsi les courts-circuits observés en système liquide. Mais pour pouvoir intégrer une microbatterie comme composant classique à un microcircuit électronique, il est indispensable d'utiliser d'autres matériaux d'électrodes négatives, car la température de fusion du lithium ($180,5 \text{ }^\circ\text{C}$) n'est pas compatible avec le traitement thermique nécessaire au procédé d'assemblage (appelé solder-reflow) des composants électroniques, dont la température peut atteindre 260°C pendant plusieurs secondes.

Le graphite est le matériau d'électrode négative qui domine largement le marché des batteries massives en raison de son faible coût, de sa capacité théorique assez élevée (formation de LiC_6 , 372 mAh/g), et de son potentiel d'intercalation des ions lithium très bas ($0,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Cependant, son utilisation n'a pas pu être adaptée aux microbatteries à cause de la difficulté à obtenir des films minces de graphite capables de supporter le dépôt des autres couches. De plus, la masse volumique du graphite étant faible, la capacité volumique est limitée (841 mAh.cm^{-3}).

Ces limites ont conduit à proposer des matériaux alternatifs pour l'électrode négative des microbatteries. Ils doivent avoir une capacité volumique importante ainsi qu'un potentiel de fonctionnement le plus faible possible. Actuellement, les matériaux formant des alliages binaires avec le lithium comme le silicium ou l'étain sont étudiés de manière intensive [23] car les valeurs de capacités théoriques (voir Figure I.8) sont très élevées et ces matériaux peuvent travailler à un potentiel proche de celui du graphite (inférieur à $1\text{V vs Li}^+/\text{Li}$). Mais, contrairement aux processus d'intercalation des ions lithium dans une structure d'oxyde, les atomes des métaux doivent réagir avec un ou plusieurs ions lithium (par exemple $15 \text{ Li} + 4 \text{ Si} \rightarrow \text{Li}_{15}\text{Si}_4$ soit 3,75 atomes de lithium pour un silicium [24]) ce qui s'accompagne d'une expansion volumique considérable (elle peut atteindre plus de 300%). Les contraintes mécaniques dans les films sont très importantes, entraînant la décrépitation du matériau, la création de fissures, voire le décollement des couches, ce qui explique la mauvaise tenue en cyclage de ce type d'électrode.

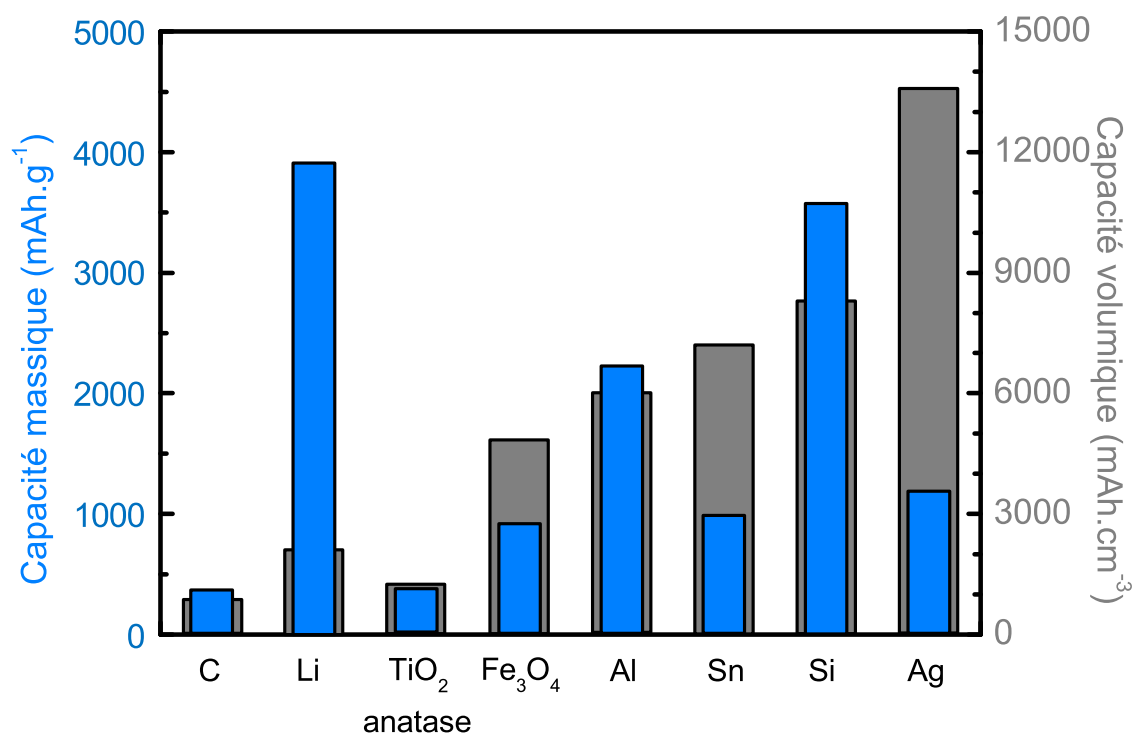


Figure I.8 : Comparaison de la capacité massique et de la capacité volumique de quelques matériaux pour électrode négative, calculée selon la densité théorique de la phase non lithiée.

Plusieurs stratégies d'optimisation sont étudiées. La nanostructuration de l'électrode [25], [26] et l'association avec un autre métal inactif électrochimiquement [27] ou actif [28], [29] permettent d'accommoder plus facilement les variations de volume, mais diminuent la quantité de matériau actif dans l'électrode négative, et donc sa capacité. La lithiation partielle du matériau [30] est aussi un moyen efficace de limiter la variation de volume liée à l'insertion de lithium mais entraîne également une limitation de la capacité volumique du matériau.

En gardant à l'esprit que l'abondance, le coût et la toxicité des matériaux d'électrode sont des paramètres primordiaux, le silicium est certainement l'élément d'alliage le plus prometteur. La phase complètement lithiée est Li₁₅Si₄ [24], soit une capacité de 3579 mAh.g⁻¹ de silicium. La capacité volumique est également remarquable (8334 mAh.cm⁻³ en considérant le volume de silicium avant lithiation et 2189 mAh.cm⁻³ en considérant Li₁₅Si₄ en fin de charge). Ceci explique les nombreuses études à son sujet depuis le milieu des années 1970 [31], [32]. Comme les autres alliages, il subit une importante expansion volumique de 270% [30], ce qui réduit drastiquement sa cyclabilité. Les études se concentrent donc sur l'amélioration de la cyclabilité de l'électrode.

Mais ces techniques ne sont pas toujours compatibles avec des procédés de dépôt en couche mince, et on a vu qu'elles diminuent la capacité volumique de l'électrode. C'est pourquoi d'autres matériaux, aux performances plus faibles, mais avec une tenue en cyclage maîtrisée, demeurent encore aujourd'hui intéressants.

Parmi eux, l'oxyde de titane (TiO₂) est un bon candidat comme électrode négative, car comme le silicium, il est bon marché et n'est pas toxique. Bien que son potentiel

d'insertion/extraction des ions Li^+ soit supérieur au carbone ou au silicium (1,4 à 1,7 V vs Li^+/Li selon la phase), réduisant la densité d'énergie de la batterie, l'insertion et l'extraction de lithium dans ce matériau s'accompagne d'une faible déformation, entraînant une très bonne cyclabilité. Parmi les nombreux polymorphes de TiO_2 existants, le rutile, l'anatase, la brookite et le $\text{TiO}_2(\text{B})$ sont les plus étudiés [33]. Alors que la phase rutile dans sa forme massive ne peut insérer qu'une quantité négligeable de Li^+ , la phase anatase peut insérer 0,5 Li^+ par formule unitaire de TiO_2 de façon réversible. L'insertion du lithium est grandement favorisée lorsque le TiO_2 , quelque soit sa phase, est synthétisé à l'échelle nanométrique [34]. La distance de diffusion des ions Li^+ est alors raccourcie, permettant d'intercaler jusqu'à 1 Li par TiO_2 , ce qui correspond à une valeur de ~ 1200 à 1385 mAh.cm^{-3} (335 mAh.g^{-1}) selon la densité de la phase.

2.5. L'électrolyte solide

Comme pour un accumulateur Li-ion, l'électrolyte a le rôle de conducteur d'ions Li^+ entre les deux électrodes. Un matériau d'électrolyte en couche mince joue également le rôle de séparateur. Il doit donc posséder les caractéristiques suivantes :

- une bonne conductivité ionique et une énergie d'activation faible pour assurer sa fonction de conducteurs d'ions ;
- avoir une conductivité électronique négligeable, afin d'empêcher les courts-circuits entre les deux électrodes et limiter l'autodécharge de la batterie;
- Etre inerte chimiquement et stable électrochimiquement vis-à-vis des matériaux d'électrodes avec lesquels il est en contact ;
- La possibilité d'être déposé en couche mince compacte sans fissuration.

Les verres conducteurs ioniques du lithium sont des matériaux inorganiques, généralement à base d'oxyde, et sont actuellement le type de matériau qui répond le mieux à tous ces critères.

Comme les verres ne sont pas organisés par nature, ils ne possèdent pas de direction de diffusion privilégiée et la conduction des ions est donc isotrope. Cette absence d'organisation structurale est également bénéfique sur le plan mécanique : elle permet d'accommoder les contraintes mécaniques lors de l'empilement des couches minces qui forment la microbatterie et lors des changements de volumes pendant son fonctionnement.

Ces verres sont composés [35] d'un formateur de réseau comme SiO_2 , P_2O_5 ou B_2S_3 , d'un modificateur de réseau comme Li_2O ou Li_2S , dont les anions sont incorporés au réseau formateur et dont les cations, accommodés interstitiellement dans la matrice vitreuse, sont à l'origine de la conduction ionique. Ils peuvent aussi contenir un sel dopant comme LiI ou Li_2SO_4 , permettant d'augmenter la conductivité ionique.

Ils ont fait l'objet de nombreuses études. Dès 1983, un électrolyte solide vitreux sulfuré [36] de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ présente une conductivité ionique de l'ordre $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ et une stabilité sur 4,5V, mais cette conductivité reste néanmoins assez faible pour que cet électrolyte soit utilisé en microbatterie. Comme on l'a vu précédemment, c'est la découverte du LIPON [13] qui a permis d'obtenir les premières microbatteries performantes. Cet oxynitride de phosphate de lithium, ne présente pas de réaction avec le lithium et est stable

électrochimiquement jusqu'à 5,5V vs Li⁺/Li. Il possède une conductivité qui peut atteindre $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ avec une composition $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ [37]. Le LIPON est généralement obtenu en couche mince par pulvérisation réactive d'une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère d'azote. Cet électrolyte a permis le développement de microbatteries au lithium [38], et ses propriétés le désignent comme l'électrolyte le plus utilisé dans les microbatteries Li-ion.

2.6. Performance des microbatteries commerciales

Ces recherches ont permis la mise sur le marché de microbatteries par plusieurs compagnies comme Front Edge Technology (www.frontedgetechnology.com), Cymbet (<http://www.cymbet.com/>), Infinite Power Solutions (www.infinitepowersolution.com), STMicroelectronics (www.st.com/en/film) ou Excellatron (www.excellatron.com).

Tableau I.2 : dimensions et capacité de quelques microbatteries commerciales

Fabricant	Tension (V)	Surface (cm ²)	Epaisseur (μm)	Capacité (mAh.cm ⁻²)
Cymbet	3.9	0.04	200	0.13
	3.9	0.35	200	0.18
Front Edge Technology	3.9	5.0	100	0.02
	3.9	10.5	400	0.48
Infinite Power Solutions	3.9	1.6	170	0.08
	3.9	12.9	170	0.17
STMicroelectronics	3.9	6.6	220	0.11
Excellatron	3.9	19	370	0.05

La lecture du tableau I.2 permet de constater qu'à l'heure actuelle, les capacités surfaciques des microbatteries ne dépassent pas $200 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$ (la microbatterie de $480 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$ commercialisée par Front Edge Technology est un empilement de plusieurs cellules) principalement à cause de la limite imposée par l'épaisseur de matériaux actifs déposables en couche mince. Si cette épaisseur limite est atteinte ou dépassée, les contraintes mécaniques sont telles que le film mince déposé n'adhère plus au collecteur de courant. Afin d'augmenter cette valeur, il est impossible d'augmenter la surface des microbatteries car l'objectif est de miniaturiser les dispositifs. L'exploration de nouvelles architectures en trois dimensions, permettant notamment l'augmentation de la quantité de matériaux actifs dans le volume du dispositif tout en gardant la même empreinte surfacique, s'impose comme l'alternative la plus prometteuse.

3. Les microbatteries 3D

3.1. Motivation et concept de microbatteries 3D

Les performances des microbatteries commerciales sont limitées du fait de la faible quantité de matériau actif. En effet, le design de microbatterie planaire en couches minces ne permet

pas d'obtenir des grammages, c'est-à-dire une masse de matériau actif par unité de surface, importants car l'augmentation des épaisseurs des matériaux d'électrodes se heurte à 2 limites principales :

- dans les couches minces, les contraintes mécaniques augmentent avec l'épaisseur, entraînant des fissures voire la délamination des couches et la rupture de la microbatterie ;
- les conductivités ioniques et électroniques des matériaux d'électrodes sont limitées, et augmenter l'épaisseur entraîne une diminution de la puissance du microsystème de stockage.

Ces limitations pratiques des dimensions des électrodes ont entraîné l'émergence d'un nouveau concept de microbatterie en trois dimensions. La topologie 3D permet de fabriquer des électrodes plus volumineuses sans être plus épaisses et en maintenant la même surface occupée sur le substrat. Il consiste à créer une architecture dans la direction perpendiculaire au substrat, contrairement à la configuration planaire des microbatteries classiques. On parle alors de gain de surface, qui est le ratio entre la surface développée (3D) et l'empreinte surfacique sur le substrat (2D). Ainsi, le volume total de matériau actif est augmenté en préservant une épaisseur faible, puisque la surface développée du dispositif est plus importante. Ce domaine de recherche s'étend au développement de collecteurs de courants et de matériaux actifs en 3D et leurs procédés, à la simulation des distributions de courant et de potentiel dans les électrodes 3D, à la caractérisation des électrodes et la fabrication de dispositif.

Différentes configurations d'électrodes en 3D ont été proposées dans un article de 2004 de J. W. Long et al. [39]. Elles sont représentées schématiquement dans la Figure I.9. Le design interdigité, consiste en un réseau d'électrodes côte-a-côte alternativement positives et négatives, englobé dans un électrolyte continu. Il peut s'agir d'un réseau de cylindres sur un même substrat (a) ou de plaques qui peuvent être assimilé à l'empilement de microbatteries 2D connectées en parallèle (b). Plutôt que de positionner les électrodes à côté les unes des autres, on peut empiler les différentes couches actives de la microbatterie : une électrode, un électrolyte et la deuxième électrode, qui peut venir complètement remplir l'espace restant. On parle alors de design monobloc ou concentrique. Le réseau 3D peut alors être périodique (c) ou aperiodique (d).

Cependant, la plupart de ces designs sont restés à l'heure actuelle à l'état de concept ou sont partiellement fabriqués. En effet, les études publiées montrent des demi-cellules ou des dispositifs où l'électrolyte est sous forme liquide car la fabrication de microbatteries 3D est un challenge, notamment en ce qui concerne le dépôt conforme de matériaux sur le réseau 3D (électrodes, électrolyte et éventuellement collecteurs de courants). Des approches très différentes ont été proposées pour générer cette architecture 3D. A ce jour, aucune microbatterie 3D tout solide en couches minces n'a été fabriquée.

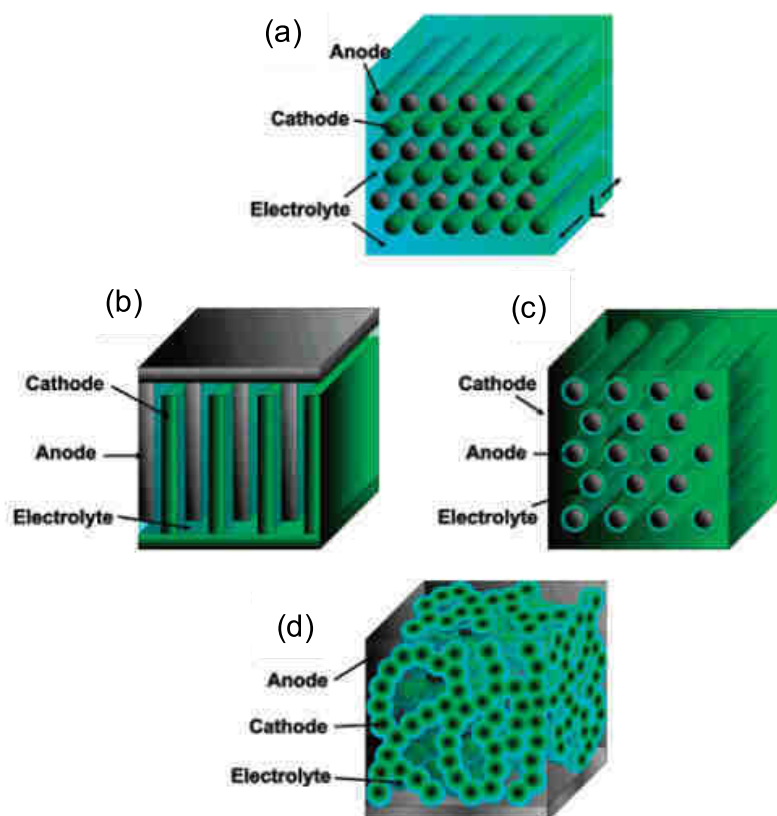


Figure 1.9 : Quatre configurations géométriques potentielles pour microbatterie 3D. D'après J. W. Long et al.[39].

3.2. Différentes voies d'élaboration d'architectures 3D

3.2.1. Nano-architectures en utilisant un "template"

Le dépôt de matériau à travers un moule ("template") est bon moyen de générer une nanostructure. Le principe, présenté en Figure 1.10, est le dépôt électrochimique d'un métal qui jouera le rôle de collecteur de courant à travers un matériau poreux comme une membrane anodisée d'alumine (AAO). La membrane est ensuite dissoute afin de libérer le collecteur de courant 3D nano-architecturé. Un matériau d'électrode peut ensuite être déposé sur ce collecteur de courant. Le groupe de Patrice Simon au CIRIMAT est très actif dans ce domaine. En 2006, ce groupe et ses collaborateurs ont publié une électrode négative de Fe_3O_4 [40] obtenue par dépôt électrochimique sur des nanopiliers de cuivre de 200 nm de diamètre et 1,8 μm de profondeur, permettant d'atteindre $350 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ grâce à l'importante capacité volumique de Fe_3O_4 (Figure. 1.10). D'autres matériaux électrodes de cette géométrie ont été fabriqués comme des électrodes négatives d'alliages avec le lithium à base de Sn [41], [42], ou d'intercalation comme TiO_2 [43] et des électrodes positives telles que LiCoO_2 [44]. Les valeurs de capacité reportées ne dépassent pas beaucoup celles des électrodes planaires, car les épaisseurs de matériau actif sont relativement faibles, et les gains de surface de ces structures sont limités. En effet, ces nanostructures ne sont pas assez rigides pour permettre d'augmenter leur longueur et donc la quantité de matériau actif. Cette limitation a été outrepassée en incorporant des impuretés dans l'aluminium avant anodisation. Il est alors possible de faire croître un réseau interconnecté plutôt que des

nanopiliers, permettant d'augmenter leur longueur jusqu'à 32 μm et par voie de conséquence le gain de surface [45].

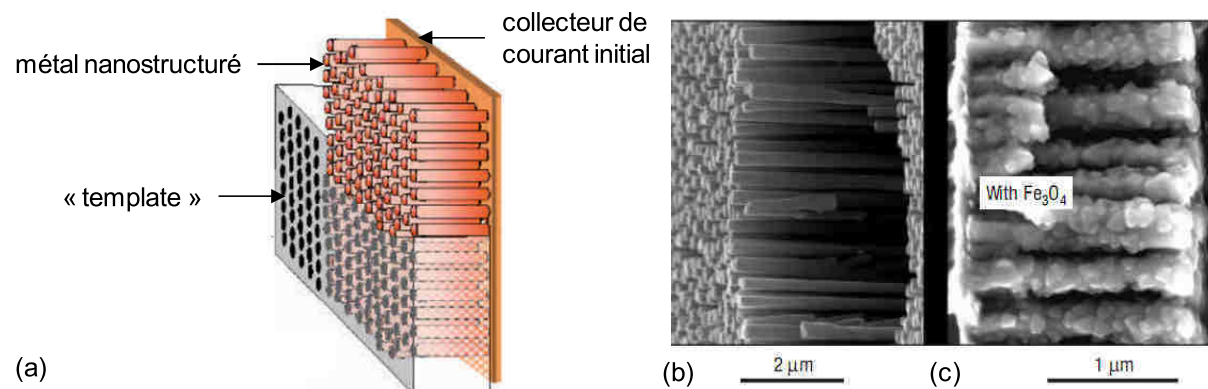


Figure I.10 : Schéma du collecteur de courant nanostructuré à la fin du dépôt, avant et après dissolution du « template » (a) ; images MEB en coupe d'un collecteur de courant nanoarchitecturé avant (b) et après dépôt du matériau actif (c) D'après P. L. Taberna et al. [40].

Plus récemment, d'excellentes performances ont été reportées pour une électrode de NiS_x [46]. Des nanofils de nickel de 13.5 μm sont fabriqués par dépôt électrochimique à travers une membrane. Ce collecteur de courant est ensuite complètement sulfurisé, ce qui permet de diminuer considérablement le volume de matériau non actif électrochimiquement et atteindre 1,5 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, multipliant par presque un ordre de grandeur les capacités des électrodes en 2D. Mais cette électrode de conversion est limitée par sa cyclabilité, puisqu'elle ne conserve que 60% de sa capacité après 50 cycles.

Une autre solution consiste à déposer le collecteur de courant directement sur une nanostructure. K. Gerasopoulos et al. [47] ont utilisé un "template" biologique, le virus de la mosaïque du tabac afin de générer une nano-architecture 3D, sur laquelle un collecteur de courant (nickel) et un matériau d'électrode négative (TiO_2) peuvent être déposés.

Les études utilisant ces techniques se limitent à une demi-cellule actuellement. En effet, l'espace entre 2 structures est très faible (de l'ordre d'une centaine de nanomètres), rendant extrêmement difficile le dépôt d'autres couches pour réaliser un système concentrique complet de type (c). Mais le dépôt électrochimique d'un métal depuis un collecteur de courant interdigité peut permettre d'obtenir des collecteurs de courant nano-architecturés en 3D interdigités de type (a). Ce design a été utilisé par le groupe de W. King pour fabriquer une microbatterie 3D [48]. Ici, le "template" est un empilement de billes nanométriques de polystyrène, qui une fois dissoutes permettent d'obtenir une grille 3D métallique. Par dépôt électrochimique d'un alliage NiSn comme électrode négative et de MnO_2 comme électrode positive (lithié électrochimiquement par la suite), cette équipe a pu réaliser une microbatterie 3D. Cependant, l'électrolyte utilisé reste liquide et les faibles épaisseurs de matériau actif permettent limitent l'énergie et la tenue en cyclage de la batterie.

3.2.2. Nano-architectures aperiodiques

Des nanostructures en 3D aperiodiques (Figure I.9(d)) issues de procédés sol-gel ont été proposées par R. Rolison et al. [49]. Ces gels sont composés d'un réseau interconnecté de

matériau présentant une porosité supérieure à 75%. La microbatterie 3D est obtenue par dépôts successifs sur cette nano-architecture. En 2004, cette équipe a fabriqué une demi-cellule [50] composée de MnO_2 poreux préparé par sol-gel comme cathode hôte d'ions Li^+ . Une couche de polyoxophénylene obtenue par électropolymérisation a été déposée de façon conforme sur l'architecture pour jouer le rôle de membrane perméable aux ions Li^+ et isolante électroniquement. La réalisation d'une microbatterie complète n'a cependant pas encore été démontrée.

3.2.3. Electrodes 3D interdigitées à base de photorésine pyrolysée

En 1999, K. Kinoshita et al. [51] publient une étude où une microbatterie 3D interdigitée est basée sur des électrodes de carbone. Les piliers de résine sont réalisés par photolithographie, puis celle-ci est pyrolysée afin d'obtenir des piliers de carbone conducteurs. En insérant électrochimiquement du lithium dans une électrode et en déposant une couche de polypyrrole par électropolymérisation sur l'autre, une microbatterie interdigitée, peut être obtenue. Ce concept de microbatterie a été fabriqué en 2008 [52] et testé en électrolyte liquide, mais les performances restent limitées ($30 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$).

3.2.4. 3D générée par microfabrication d'un substrat

Le groupe de P. H. L. Notten utilise [53] des techniques de microfabrication (lithographie et gravure anisotrope profonde d'un substrat de silicium) pour générer un substrat en 3D, sur lequel peuvent être déposées les couches de matériaux actifs de la microbatterie 3D. Les dépôts d'un collecteur de courant de TiN (jouant également le rôle de barrière de diffusion des ions Li^+) et d'une électrode négative de silicium [54] dans des tranchées ou des pores (Figure I.11) ont été réalisés. Le gain de surface étant limité ($\times 7$), la capacité surfacique n'atteint que $225 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ce résultat a été obtenu sur une demi-cellule testée en électrolyte liquide.

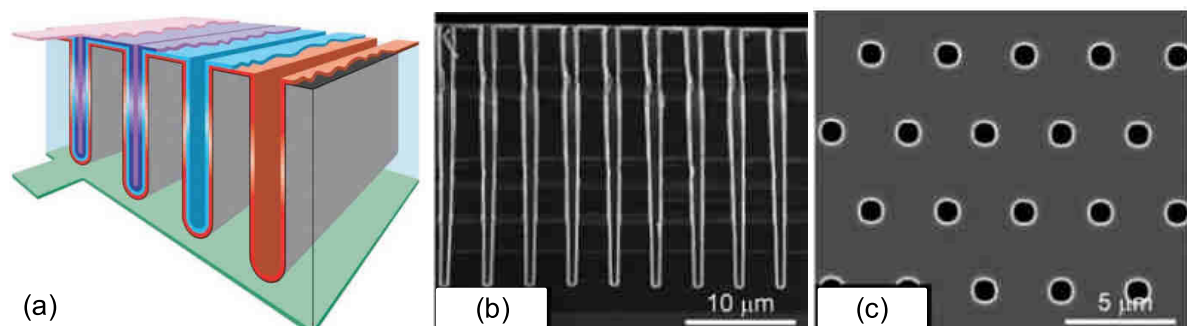


Figure I.11 : schéma de la microbatterie [53] du groupe de P. H . L. Notten structurée en tranchées (a) et images MEB en coupe de microbatterie structurée en pores [54] (b) et (c).

Alors que les approches précédentes proposent de générer une architecture 3D à partir d'une face d'un substrat plan, une autre approche consiste à utiliser les deux faces du substrat. Le groupe de E. Peled a publié une étude [55] où un substrat de verre ou de silicium est percé et cinq couches sont déposées successivement pour fabriquer la batterie. D'abord, un collecteur de courant de nickel par dépôt chimique autocatalytique qui est ensuite couvert de MoS_2 obtenu par dépôt électrochimique. Un séparateur polymère est ensuite déposé par étapes successives d'enduction centrifuge et d'imprégnation sous vide.

C'est la même technique qui permet d'obtenir une électrode négative composite de microbilles de carbone poreux comportant un liant polymère à partir d'une solution. Le carbone est ensuite lithié électrochimiquement et la cellule est plongée dans un électrolyte liquide pour imbiber le séparateur polymère. Ces études ont prouvé la faisabilité de ce type de batterie 3D. Cependant, comme les deux faces du substrat sont utilisées, l'intégration dans un système microélectronique semble difficile. De plus, les techniques de fabrication utilisées et la présence d'un électrolyte liquide ne permettent pas d'envisager cette solution pour remplacer les microbatteries planaires actuelles.

M. Kotobuki et al. [56] ont proposé une batterie tout solide en partant d'un autre type de substrat perforé. Il s'agit de $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.35}\text{TiO}_3$ (LLT) disponible commercialement. Ce substrat a été utilisé comme électrolyte. Le substrat a été perforé sur chaque face (Figure I.12). Les pores d'une face sont ensuite imprégnés par une solution, et une calcination permet d'obtenir le matériau actif d'électrode. Les pores de l'autre face subissent par la suite le même traitement pour obtenir le matériau actif de l'électrode opposée.

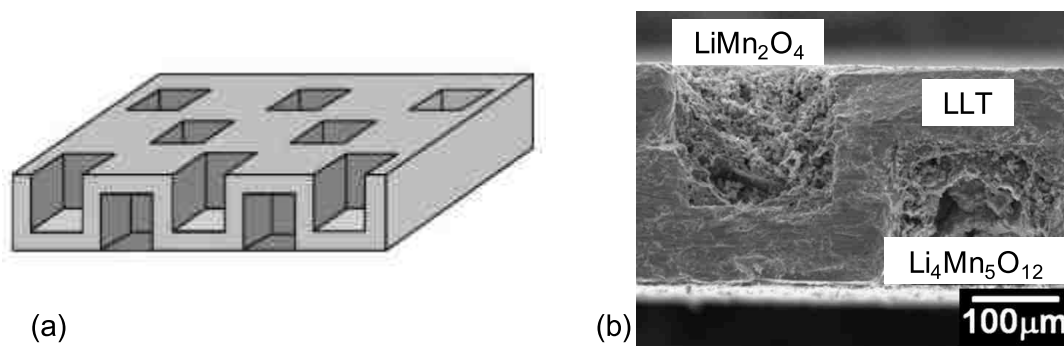


Figure I.12: schéma du substrat-électrolyte en nid d'abeille (a) et image MEB en coupe de la batterie (b) d'après [56].

Les performances sont cependant limitées : tension de cellule de 1,2V et capacité de $32 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0,004 C. D'après les auteurs, la résistance de contact entre l'électrolyte et les électrodes est élevée et les dimensions des pores contenant l'électrode ($180 \mu\text{m}$) et de l'électrolyte solide (l'épaisseur des parois est de $80 \mu\text{m}$) correspondent à des distances importantes pour la diffusion des ions Li^+ . Pour améliorer ce résultat, ils suggèrent l'amélioration de l'imprégnation des électrodes et l'utilisation de techniques de microfabrication pour réduire la taille des pores et de l'électrolyte.

3.2.5. Electrodes 3D combinant des architectures aux échelles nanométrique et micrométrique : électrodes hiérarchisées

Les exemples précédents ont montré que les électrodes nano-architecturées profitent de bonnes performances en puissance grâce à la faible épaisseur de matériau actif. Leur énergie est cependant limitée du fait de leur faible grammage. A l'inverse, les électrodes en 3D à l'échelle micrométrique cherchant à amplifier la surface des microbatteries 2D classiques, sont susceptibles d'augmenter la quantité de matériau actif. On peut donc envisager que la combinaison de ces deux approches peut mener à des électrodes au grammage et aux performances en puissance améliorées. Les travaux pionniers de K. Gerasopoulos et al. [57] rapportent un substrat composé de micropiliers d'or. Ces auteurs ont ensuite repris leurs travaux sur les virus de la mosaïque du tabac [47] pour compléter la

fabrication d'une électrode complète. Ils ont montré que la masse de matériau actif (V_2O_5) est augmentée par 3 pour l'utilisation des micropiliers seuls et par 7.5 pour l'utilisation des nanostructures à base de virus. En combinant les 2 architectures, le grammage est augmenté par un facteur 22,5, c'est à dire le produit des gains précédents, démontrant l'intérêt de cette approche. Cependant, il est encore faible dans cette étude, limitant la capacité à $85 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. Mais l'étude suggère l'utilisation de nanostructures et microstructures présentant chacune des gains plus importants afin d'améliorer considérablement l'énergie surfacique des microbatteries tout en permettant des puissances élevées.

Cette étude bibliographique témoigne du défi de la fabrication d'une microbatterie 3D : si l'on se base sur les critères de la partie 2.1 de ce chapitre définissant une microbatterie, c'est-à-dire un dispositif tout solide composé de couches minces de matériaux, il n'existe à ce jour aucune microbatterie 3D. Les études ont certes démontré la fabrication de systèmes 3D complets, mais ceux-ci emploient alors un électrolyte liquide et un séparateur polymère ou bien des matériaux en couches épaisses. La compatibilité des procédés de fabrication de ces systèmes avec les applications visées (microélectronique, MEMS) reste à démontrer.

La plupart des études démontrent avec succès la fabrication de demi-cellules 3D, que ce soit pour des électrodes positives ou négatives, mais beaucoup moins proposent la fabrication d'un électrolyte solide 3D conforme sur l'électrode, qui est pourtant un élément central du dispositif final.

3.3. La question de l'électrolyte solide pour les dispositifs 3D

Comme on a pu le voir précédemment, l'électrolyte solide de microbatterie planaire est aujourd'hui parfaitement défini : depuis les travaux de l'ORNL, le LIPON s'est imposé grâce à la combinaison de ses propriétés : résistance d'une couche de $1 \mu\text{m}$ limitée grâce à une conductivité des ions Li^+ suffisante, stabilité chimique et électrochimique élevée et compatibilité avec la fabrication sur puce. Mais actuellement, aucune étude n'a pu démontrer la fabrication d'une couche de LIPON conforme sur des architectures 3D et c'est pourquoi aucun électrolyte ne s'est imposé comme standard pour cette configuration.

Dans les accumulateurs massifs, la limitation cinétique due au transport des ions lithium dans l'électrolyte liquide est considérée comme négligeable si on la compare à celles dues à l'intercalation des ions lithium dans le matériau hôte (transfert de charge) et à la diffusion des ions et électrons dans les matériaux actifs. Ce n'est pas le vrai pour les microbatteries. En se basant sur les résultats de la littérature, on peut dire que la puissance d'une microbatterie 3D est limitée par la vitesse à laquelle les ions Li^+ peuvent diffuser à travers l'électrolyte [48], [56], qui dépend directement de son épaisseur et de sa conductivité ionique (tableau I.3).

Aujourd'hui, les électrolytes polymères sont utilisés massivement dans les batteries commerciales et il est logique de chercher à étendre leur utilisation aux microsystèmes. Ils présentent certains avantages [39], [58] alors que les polymères gel sont assimilables à une membrane renfermant un électrolyte liquide, d'autres peuvent être complètement séchés, ce qui en fait des électrolytes à l'état solide. Ils sont flexibles, ce qui leur permet d'accommoder les déformations des électrodes, et stables chimiquement et électrochimiquement. Des méthodes pour réaliser le dépôt conforme de polymère en couches minces ont été

développées comme l'électro-polymérisation [59]. Mais, le principal obstacle à leur utilisation pratique est leur dégradation à haute température et empêchant l'opération de solder-reflow qui permet de monter les microbatteries sur une puce électronique.

Tableau I.3 : ordre de grandeur de la conductivité ionique σ à température ambiante de classes de matériaux candidats à une utilisation comme électrolyte de microbatterie 3D ; le LIPON, les liquides ioniques et le LP30 sont données à titre indicatif.

Electrolyte	Etat	σ (S.cm ⁻¹)
Polymère	solide	$\sim 10^{-5}$ [60]
Gel polymère	solide + liquide	$\sim 10^{-3}$ [60]
ionogel	solide + liquide	$\sim 10^{-3}$ [61]
LIPON	solide	$\sim 10^{-6}$ [37]
Liquide ionique	liquide	$\sim 10^{-3}$ [62]
LP 30	liquide	$\sim 10^{-2}$ [14]

Les ionogels sont une classe originale de matériaux dans lesquels un liquide ionique est confiné dans un réseau hôte solide. Les liquides ioniques sont des sels fondus à température ambiante. Leur utilisation comme électrolyte [63] suscite un intérêt qui s'explique par leur large fenêtre de stabilité électrochimique, leur bonne conductivité ionique, leurs bonnes stabilités chimique et thermique et leur ininflammabilité. Cependant, leur état liquide freine leur utilisation dans les microsystèmes. Leur pression de vapeur négligeable rend possible leur confinement dans un réseau poreux. Ceci permet d'obtenir un matériau avec les propriétés mécaniques d'un solide et les propriétés dynamiques d'un liquide. Des ionogels composés d'une matrice hôte de silice poreuse monolithique et d'une grande quantité de liquide ionique ont été reportés [64]. Une équipe de l'IMN a récemment validé [61] l'utilisation de ce type d'électrolyte dans un prototype de batterie complète. Alors que les membranes polymères sont limitées par la température de décomposition du polymère, la stabilité thermique de la silice et des liquides ioniques permet de les envisager pour la fabrication de microbatteries. La conductivité ionique assez faible des verres conducteurs ioniques inorganiques conjuguée à la grande distance séparant les électrodes des microbatteries 3D en configuration interdigitée leur confèrent une résistance trop importante. La conductivité ionique élevée des ionogels permet néanmoins d'envisager cette configuration de microbatterie.

Pour une configuration concentrique, l'électrolyte se trouve pris en sandwich entre les deux électrodes. Comme dans une microbatterie planaire, l'électrolyte joue à la fois le rôle de conducteur ionique et d'isolant électronique entre les deux électrodes. Il doit donc avoir une rigidité diélectrique et une résistance électronique suffisantes ainsi qu'un très faible courant de fuite. Un film mince de verre conducteur ionique du lithium, comme le LIPON qui domine le domaine des électrolytes pour les microbatteries planaires, semble aussi tout indiqué pour ce type de configuration 3D. Cependant, des challenges supplémentaires sont inhérents à la configuration 3D : le film doit être conforme à la surface 3D et particulièrement mince. Le dépôt de la même épaisseur que pour les systèmes planaires (environ 1 μm de LIPON) empêche l'utilisation de nanostructures, voir même de microstructures dont l'espace entre deux motifs ne dépasse pas plusieurs micromètres (au minimum deux fois l'épaisseur du LIPON et deux fois l'épaisseur des couches de l'électrode positive et de l'électrode négative). La fabrication de ce type de couche est un défi, qui ne peut être relevé avec la pulvérisation

cathodique. Cette technique, qui est la plus répandue pour la fabrication de LIPON, ne permet pas d'obtenir des couches conformes. De plus, lorsque l'épaisseur de la couche de LIPON est diminuée, elle n'assure plus l'isolation entre les deux électrodes.

3.4. Le projet de microbatterie 3D de cette thèse

Cet état de l'art des microbatteries 3D montre qu'un certain nombre de structures ont été identifiées, ainsi que les challenges relatifs à leur fabrication. Le principal facteur limitant les performances des électrodes interdigitées est leur capacité surfacique divisée par un facteur d'au moins deux étant donné que les électrodes se trouvent côte-à-côte sur le substrat, séparées par l'électrolyte. La microbatterie concentrique semble donc plus prometteuse puisque les deux électrodes et l'électrolyte sont empilés. Cette configuration a été choisie pour augmenter les performances des microbatteries planaires. Un nouveau design, basé sur la microfabrication d'un substrat de silicium pour générer des piliers ou des tubes comme architecture 3D est proposé dans cette thèse. Les structures sont judicieusement dimensionnées pour maximiser le gain de surface tout en conservant suffisamment d'espace entre 2 structures pour envisager la fabrication d'un dispositif complet pour lequel le grammage des électrodes serait substantiellement augmenté. Ces considérations géométriques seront d'avantage explicitées dans le chapitre III de ce document.

Les techniques de microfabrication développées dans cette thèse permettent d'envisager également une architecture interdigitée et cette voie semble particulièrement prometteuse pour la fabrication de micro-supercondensateurs 3D.

Chapitre II : Micro-supercondensateurs

Dans ce deuxième chapitre, une description générale des supercondensateurs est donnée, puis les spécificités des micro-supercondensateurs sont exposées. Dans une première partie, les principes de fonctionnement des supercondensateurs basé sur la double couche électrochimique et la pseudocapacité sont décrits. La deuxième partie présente les particularités des micro-supercondensateurs et l'état de l'art des différentes configurations de micro-supercondensateurs.

1. Les supercondensateurs

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, la batterie est capable de stocker de grandes quantités d'énergie, grâce aux matériaux faradiques qui composent ses électrodes. Mais pour un grand nombre d'applications, d'autres critères que la quantité d'énergie sont également à prendre en compte. Il y a d'une part la puissance du système, c'est-à-dire la vitesse à laquelle l'énergie peut être disponible et également emmagasinée. De ce point de vue, les cinétiques de transfert de charge lentes au niveau des matériaux faradiques limitent la puissance des batteries, et les cycles de charges et décharges ont une durée typique de quelques heures. D'autre part, la durée de vie des accumulateurs, c'est-à-dire le nombre de cycles que peut supporter le dispositif en maintenant ses performances, est un critère essentiel. Bien que les réactions faradiques puissent être thermodynamiquement réversibles, elles s'accompagnent de changements de phase des matériaux d'électrodes (plus ou moins importants selon la technologie considérée). Il en résulte des contraintes et des déformations dans tout le volume du matériau faradique. Elles sont à l'origine de la diminution progressive et irréversible de leurs performances, limitant la durée de vie des batteries à quelques milliers cycles de charge/décharge. Un supercondensateur peut au contraire être déchargé et chargé en seulement quelques secondes ou moins et pendant plusieurs centaines de milliers à plusieurs millions de cycles car les mécanismes impliqués dans le stockage de l'énergie sont différents. Ces propriétés en font une alternative à la batterie lorsque la quantité d'énergie stockée n'est pas le critère primordial. Les deux systèmes peuvent également être couplés : le supercondensateur répond aux demandes répétées en puissance afin notamment d'éviter une dégradation prématurée de la batterie.

Il existe deux types de supercondensateurs, selon les mécanismes de stockage des charges mis en jeu dans les électrodes : 1) la double couche électrochimique, où les charges sont stockées de façon électrostatique à l'interface entre le matériau d'électrode stable

électrochimiquement et l'électrolyte ; c'est un processus non-faradique, sans transfert d'électron. 2) la pseudocapacité où des réactions faradiques rapides et réversibles ont lieu à la surface ou quasi-surface de l'électrode. Ce mécanisme met donc en jeu des réactions de transfert d'électrons, mais contrairement aux accumulateurs, elles n'ont pas lieu dans tout le volume du matériau d'électrode.

Quel que soit le mécanisme, les supercondensateurs sont caractérisés par la variation proportionnelle de la charge q (en coulombs, C) en fonction de la différence de potentiel U (en V) appliquée aux électrodes, comme dans un condensateur diélectrique classique [65]:

$$dq = CdU \quad (\text{II.1})$$

Où la constante C est la capacité (en farads F). Cette propriété fondamentale permettant de différencier les processus faradiques des accumulateurs et les processus mis en jeu dans les supercondensateurs sera détaillée plus loin dans ce chapitre.

1.1. Condensateurs à double couche électrochimique

1.1.1. La double couche électrochimique

Lorsqu'on impose une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un électrolyte et n'impliquant aucune réaction d'oxydoréduction, un excès ou un déficit d'électrons de la bande de conduction est contrebalancé par l'accumulation d'anions ou de cations de l'électrolyte à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Cette séparation des charges positives et négatives aux deux électrodes est appelée double couche électrochimique (Figure II.1).

Le concept original de la double couche électrochimique a été introduit en 1879 par Helmholtz. Le modèle consiste en deux couches bidimensionnelles : un excès de charge à la surface de l'électrode est compensé par l'adsorption d'ions de l'électrolyte de charge opposée.

Réalisant que les ions de la solution ne restent pas statiques car sujets à l'agitation thermique, Gouy développe le concept de couche diffuse en 1910. Le modèle décrit la compétition entre les forces électrostatiques et l'agitation thermique, entraînant une diminution progressive des charges lorsqu'on s'éloigne de la surface de l'électrode. Le modèle décrivant les ions comme des charges ponctuelles, il prédit un profil de potentiel près de l'électrode incorrect entraînant une capacité trop importante, car la capacité de deux couches de charges opposées augmente inversement proportionnellement à la distance qui les sépare. En 1913, le traitement mathématique complet du modèle de la couche diffuse est donné par Chapman.

En 1924, Stern résout le problème de la surestimation de la capacité de la théorie de Gouy-Chapman en introduisant la couche de solvatation des ions. Le plan de Stern définit la distance minimale à laquelle les ions solvatés peuvent s'approcher de l'électrode qui correspond à la couche compacte de Helmholtz. Au-delà de cette région dans l'électrolyte, c'est une couche diffuse de type Gouy-Chapman.

Enfin, dans les années 1940, Grahame fait la distinction entre une couche interne et externe de Helmholtz, correspondant aux différentes distances d'approche des anions et des cations. Ces différences s'expliquent par le fait que les cations communs sont plus petits que les anions communs et que l'interaction cation-solvant est plus forte. Le modèle de Grahame consiste donc en trois régions différentes délimitées par le plan interne de Helmholtz (IHP), le plan externe de Helmholtz (OHP) et au delà la couche diffuse de Gouy-Chapman.

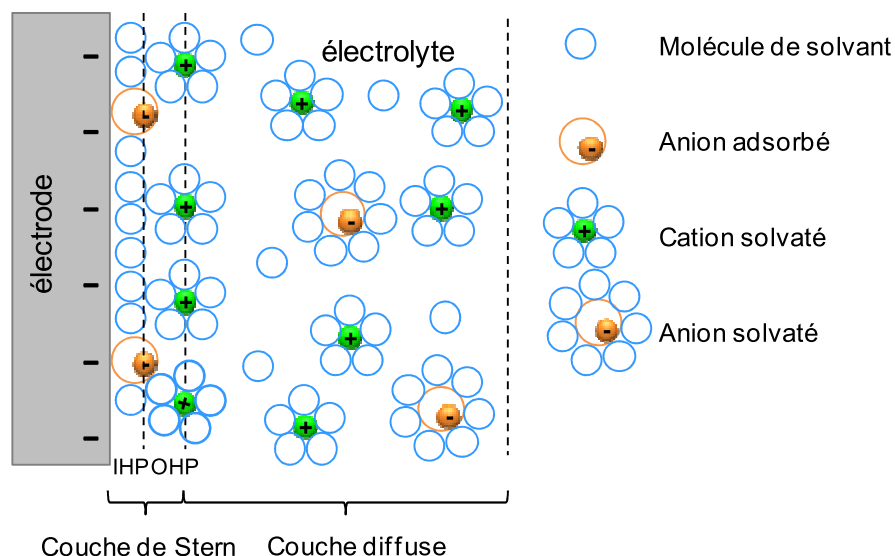


Figure II.1: représentation de la double couche électrochimique d'après le modèle de Gouy-Chapman-Stern et Grahame

La double couche électrochimique permet d'atteindre des capacités variant typiquement de 10 à 50 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans les électrolytes aqueux et des valeurs légèrement plus faibles dans les électrolytes organiques [66].

1.1.2. Les condensateurs à double couche électrochimique

Comme le préfixe "super" l'indique, un supercondensateur permet d'atteindre des valeurs de capacité nettement plus élevées qu'un condensateur diélectrique conventionnel (ou électrolytique). En effet, la capacité d'un condensateur est proportionnelle à la surface de contact entre ses électrodes métalliques et le diélectrique, et inversement proportionnelle à la distance de séparation des charges. Dans le supercondensateur ou condensateur à double couche électrochimique (EDLC) les matériaux d'électrode utilisés sont des carbones de très grande surface développée : jusqu'à plusieurs milliers de m^2 par gramme. Les capacités spécifiques atteignent alors des valeurs de 100 F/g à 150 F/g. Un EDLC classique est un système symétrique, composé de deux électrodes de carbone poreux isolées par un séparateur et imprégné d'électrolyte liquide. Typiquement, la tension d'utilisation maximale atteint 2,5 V à 2,85 V dans les dispositifs commerciaux (<http://www.maxwell.com>) en milieu organique. Les électrolytes sont composés d'acétonitrile (ACN) ou de carbonates organiques comme le carbonate de propylène (PC) qui contiennent des sels tel que le tétraéthylammonium tétrafluoroborate $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4)$.

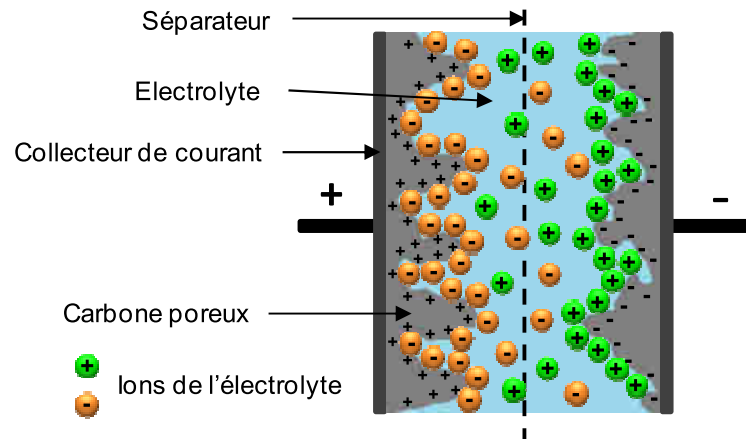


Figure II.2: schéma d'un supercondensateur à double couche électrochimique dans son état chargé.

1.1.3. Les carbones pour les supercondensateurs

Grâce à leur grande surface développée, leur bonne conductivité électronique, leur stabilité chimique et électrochimique ainsi que leur faible coût, les carbones activés (AC) sont les carbones les plus communs comme matériau actif d'électrode de supercondensateur. Il s'agit de poudre de carbone constituée de particules poreuses. De nombreux matériaux précurseurs permettent d'obtenir des carbones activés comme le charbon, le coke de pétrole, les polymères ou d'autres sources provenant de la biomasse [67]. Une fois carbonisés, un procédé, l'activation, permet d'augmenter la surface du carbone, en ouvrant des pores remplis de carbone "désorganisé" et en créant de nouveaux pores. L'activation thermique ou activation physique est un traitement à haute température (700 à 1100°C [67]) en atmosphère oxydante, alors que pendant une activation chimique le matériau précurseur est placé dans un milieu acide ou basique à une température généralement plus faible (400 à 700°C [67]).

Comme le nombre de charges stockées dépend de la surface disponible, les recherches se sont d'abord tournées vers l'augmentation de la surface spécifique des carbones pour augmenter la capacité. Mais la capacité spécifique des carbones dépend également de la taille des pores et de leur répartition. En effet, les carbones activés sont constitués de pores de tailles différentes (Figure II.3) : les macropores (>50 nm), les mésopores (compris entre 2 et 50 nm) et les micropores (< 2 nm). En faisant varier le précurseur de carbone et les conditions du procédé d'activation, on peut influencer sur la distribution de taille de pores.

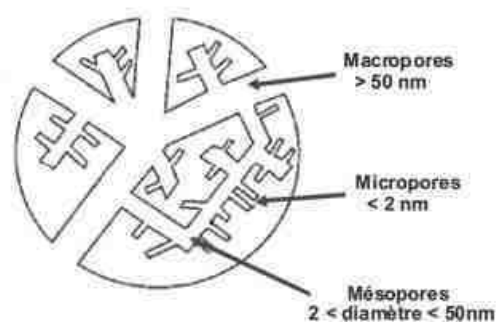


Figure II.3 : Représentation schématique du réseau de pores d'un grain de carbone activé

Une vision antérieure indiquait qu'en électrolyte organique, les micropores étaient trop petits et inaccessibles aux ions solvatés et ne contribuaient pas à la capacité spécifique [68] jusqu'à ce que Chimiola et al. [69] montrent en 2006 une augmentation anormale de la capacité dans des matériaux constitués presque exclusivement de micropores. Ces matériaux sont des carbones dérivés de carbure, appelés CDC (Carbide -Derived Carbons). Ils sont fabriqués par un procédé de chloration de carbures métalliques (le carbure de titane TiC par exemple) à haute température ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) qui permet de contrôler précisément la taille des pores. D'autres études ont permis de mettre en évidence une désolvation partielle des ions dans les micropores [70] et de montrer que la capacité est maximale lorsque la taille des ions d'un liquide ionique correspond au diamètre des pores du carbone [71].

Avec les CDC, d'autres carbones [72] à porosité ou surface contrôlée sont étudiés comme les "nano-oignons" de carbone, les nanotubes de carbone (CNT) et le graphène, dans le but d'augmenter la capacité des EDLC.

1.2. Supercondensateurs pseudocapacitifs

1.2.1. Pseudocapacité

On a vu que la double couche électrochimique provient de l'accumulation de charges électrostatiques stockées à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. La quantité de charges stockées varie linéairement avec le potentiel. Dans les accumulateurs, les réactions d'oxydoréduction qui ont lieu pendant la charge ou la décharge entraînent un changement de degré d'oxydation des cations métalliques dans tout le volume du matériau d'électrode. Ces réactions ont lieu à un potentiel imposé par la thermodynamique du système. Les phénomènes dits pseudocapacitifs mettent en jeu un autre mécanisme : un transfert de charge faradique a lieu à travers la double couche sans transformation de phase dans tout le volume du matériau. Pour des raisons thermodynamiques particulières, il s'agit d'un comportement qui confère à l'électrode une signature de capacité de double couche électrochimique comme cela a été montré expérimentalement. Comme pour cette dernière, on peut calculer une capacité (en F) constante selon l'équation II.1. [65] sur une plage de potentiel dépendant de la stabilité du matériau et de l'électrolyte.

La pseudocapacité prend son origine dans les réactions faradiques de surface. Un transfert de charges a lieu à travers la double couche électrochimique, entraînant des réactions d'oxydoréduction qui dépendent du potentiel :



La charge ne^{-} échangée pendant ce processus, est analogue à celle dans un accumulateur. Cependant, les processus sont différents d'un processus Nernstien où un potentiel d'équilibre existe indépendamment de l'avancement de la réaction entre l'espèce sous sa forme oxydée et réduite. En appliquant à un condensateur un balayage de potentiel linéaire en fonction du temps à une vitesse $dU/dt = s$ on génère un courant i . En appliquant le balayage opposé $-s$ on obtient un courant $-i$. Le voltammogramme dans un sens de balayage est alors l'image miroir de celui généré dans le sens opposé. La voltamétrie cyclique (CV) est utile pour mettre en évidence le comportement pseudocapacitif (ou de

double couche électrochimique) des supercondensateurs, soulignant la réversibilité des mécanismes mis en jeu. La CV permet de différencier le comportement des accumulateurs à celui des condensateurs [65]. En effet, lors de processus faradiques ayant lieu dans les accumulateurs, une différence existe entre les potentiels de réduction et d'oxydation des matériaux actifs. Le voltammogramme caractéristique ne présente pas une branche anodique miroir de la branche cathodique. Les réactions à l'origine du stockage de l'énergie dans les matériaux pseudocapacitifs ont lieu à la surface et éventuellement dans une zone proche de la surface [73] de l'électrode, expliquant la très bonne réversibilité de ce processus et sa rapidité.

1.2.2. Les matériaux pseudocapacitifs

Les matériaux présentant des propriétés pseudocapacitives sont certains oxydes et nitrures de métaux de transition ainsi que des polymères conducteurs (Figure II.4), bien que pour ces derniers le calcul d'une capacité constante sur toute la plage de potentiel soit parfois problématique. La capacité des électrodes pseudocapacitives est généralement supérieure à celle stockée par la double couche. Cependant, les cinétiques des mécanismes pseudocapacitifs sont moins rapides en raison de la diffusion des ions dans le matériau hôte, même si la distance de diffusion est faible [74].

Parmi les oxydes de métaux, l'oxyde de ruthénium (RuO_2) est certainement le plus étudié grâce à sa capacité théorique exceptionnelle (1358 F/g) et sa conductivité électronique remarquable pour un oxyde ($3 \cdot 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$) [75].

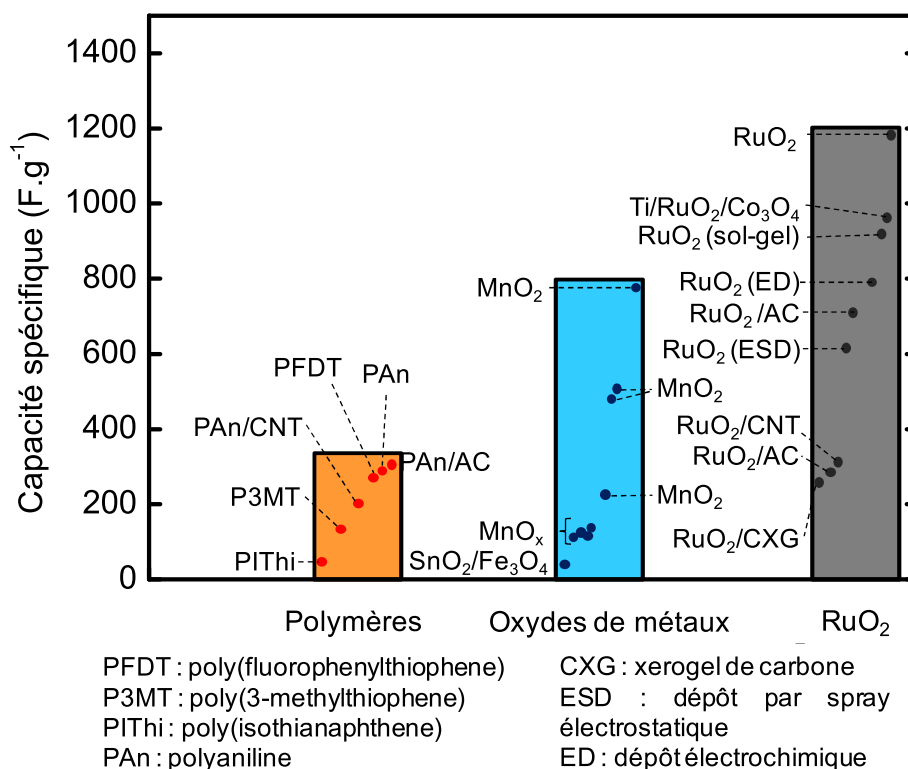


Figure II.4 : Capacité spécifique de matériaux pseudocapacitifs testés comme électrodes de supercondensateurs. Adapté de K. Naoi et P. Simon [75].

En milieu protique, le mécanisme pseudocapacitif peut être décrit comme des transferts d'électrons rapides et réversibles, avec de façon concomitante l'adsorption et l'insertion de protons en surface et en proche surface, entraînant le changement d'état d'oxydation du Ru selon l'équation suivante :



L'avancement de la réaction x (où $0 \leq x \leq 2$) pendant l'insertion ou l'extraction de protons a lieu à travers une fenêtre de potentiel dépassant 1,2 V (Figure II.4).

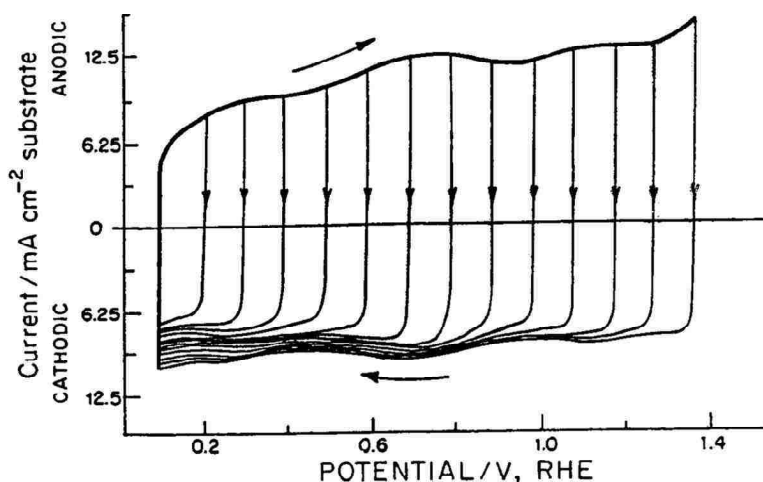
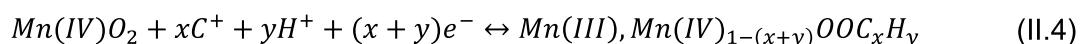


Figure II.5 : voltammogramme d'une électrode de RuO_2 dans une solution aqueuse de H_2SO_4 à 1 M. Les réponses successives du matériau à des fenêtres de potentielles différentes illustrent les propriétés pseudocapacitives du matériau dans toute cette gamme de potentiel. D'après S. Hadzi-Jordanov et al. [76].

Cependant, le coût élevé de RuO_2 limite son utilisation à des marchés de niche et des matériaux alternatifs ont été envisagés.

Parmi eux, le dioxyde de manganèse (MnO_2) a été largement étudié en raison de son faible coût, son abondance dans l'environnement et sa non-toxicité. Les capacités des électrodes conventionnelles à base de poudre de MnO_2 peuvent atteindre 300 F/g [77]. De plus, ces valeurs sont obtenues dans des électrolytes aqueux neutres qui ne suscitent donc aucun risque en matière de sécurité. Le principal défaut du MnO_2 est sa faible conductivité électronique qui entraîne une percolation des charges limitée à travers le matériau jusqu'au collecteur lorsque les épaisseurs des couches actives sont importantes.

Cette pseudocapacité est attribuée à des réactions faradiques réversibles mettant en jeu l'adsorption/désorption de protons et de cations de l'électrolyte en surface et leur intercalation/extraction dans une couche très fine proche de la surface [78]. Certains polymorphes de MnO_2 ont une structure cristalline qui facilite l'intercalation des cations et protons de l'électrolyte dans le matériau, à l'origine d'un couple de pics faradiques sur les branches anodiques et cathodiques des voltammogrammes [79]. C'est par exemple le cas de la structure δ - MnO_2 (birnessite) pour laquelle les cations alcalins s'intercalent entre les feuillets d'octaèdres MnO_6 , en complément des phénomènes pseudocapacitifs dus à l'adsorption des cations sur la surface du matériau. Ce mécanisme entraîne des changements de degré d'oxydation du manganèse selon l'équation suivante :



Où C^+ représente un cation de l'électrolyte (comme Na^+ , Li^+ ou K^+). On peut voir sur le voltammogramme schématique de la Figure II.6 que de la même manière que le RuO_2 , le MnO_2 est caractérisé en milieu aqueux neutre par une signature rectangulaire, révélatrice de son caractère pseudocapacitif. A contrario, MnO_2 présente un comportement purement faradique en milieu fortement basique. En milieu aqueux neutre, les réactions pseudocapacitives se produisent sur une fenêtre de potentiel allant généralement de 0 V vs Ag/AgCl jusqu'à une valeur comprise entre 0,8 et 1,0 V. A une valeur inférieure à 0 V vs Ag/AgCl, la capacité décroît au fur et à mesure des cycles en raison de la formation irréversible de $Mn(II)$ qui est quant à lui inactif électrochimiquement. Si la fenêtre de potentiel est poussée vers des potentiels plus oxydants, les cations Mn^{4+} ont tendance à s'oxyder et à passer en solution sous forme d'anions MnO_4^- .

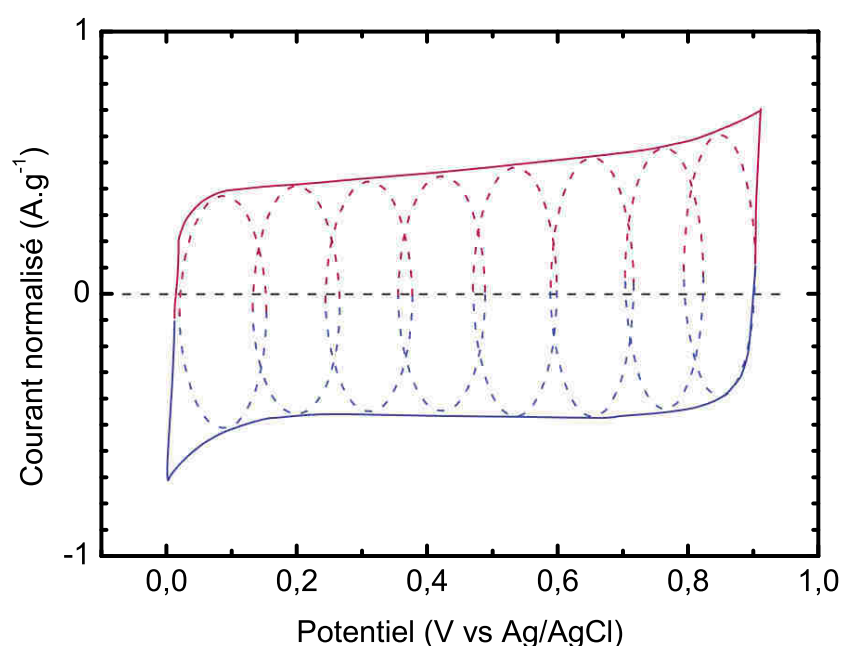


Figure II.6 : Schéma d'un voltammogramme d'une électrode de MnO_2 dans un électrolyte aqueux neutre. Les processus de charge (absorption et intercalation) sont représentés par la partie rouge de la courbe de CV (branche anodique) alors que la partie bleue (branche cathodique) représente les processus de décharge (désorption et extraction). Les réactions faradiques de surface, réversibles et successives sont schématisées par les pointillés pour montrer le mécanisme pseudocapacitif dans toute la fenêtre de potentiel. Adapté de P. Simon et Y. Gogotsi [7].

La fenêtre de potentiel du MnO_2 (généralement 0,8 V) est faible si on la compare à celle d'un supercondensateur carbone-carbone en électrolyte organique (2,5 à 2,8 V). Une approche intéressante pour augmenter la tension de cellule est de coupler une électrode positive de MnO_2 avec un autre matériau comme électrode négative, possédant un domaine d'électroactivité différent. On forme alors un dispositif asymétrique. L'utilisation d'un électrolyte aqueux est privilégiée pour les matériaux pseudocapacitifs, car ce sont les formes hydratées des oxydes les plus courants (RuO_2 et MnO_2) qui montrent les capacités les plus importantes et les électrolytes aqueux possèdent également une conductivité ionique élevée. Bien que la thermodynamique limite la fenêtre de stabilité de l'eau à 1,23 V, les surtensions

d'hydrogène et d'oxygène dépendent fortement de la nature des électrodes [80] et permettent de dépasser cette limite. C'est ce qui explique par exemple les 2,1 V par élément d'une batterie au plomb où l'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique (H₂SO₄). De plus, les électrolytes aqueux sont moins toxiques, ne s'enflamment pas et sont moins coûteux. En jouant sur les surtensions d'hydrogène et d'oxygène des deux matériaux d'électrode choisis, on peut conserver un électrolyte aqueux et obtenir une tension de cellule élevée. Par exemple, une électrode positive pseudocapacitive de MnO₂ peut être couplée à du carbone [81] ou de la magnétite (Fe₃O₄) [82] en électrode négative. Il existe également des dispositifs couplant une électrode de supercondensateur et une électrode faradique d'accumulateur. On utilise alors le terme "hybride", comme par exemple pour les supercondensateurs hybrides Li-ion (Li-ion capacitor) [75].

1.3. Les grandeurs caractéristiques des supercondensateurs

Le circuit électrique simplifié d'un supercondensateur complet est composé de deux condensateurs (les deux électrodes) et d'une résistance en série (Figure II.7) appelée résistance équivalente en série (ESR). Les facteurs principaux qui contribuent à cette résistance sont la conductivité électronique du matériau d'électrode, les résistances de contact entre l'électrode et le collecteur de courant et la résistance de l'électrolyte. Pour les condensateurs à double couche électrochimique, on peut ajouter à cette liste la résistance à la diffusion ionique des ions dans les pores de petites tailles. Pour les supercondensateurs pseudocapacitifs, la résistance en série inclut une contribution de transfert de charge associée au transfert d'électron des réactions d'oxydoréduction de surface.

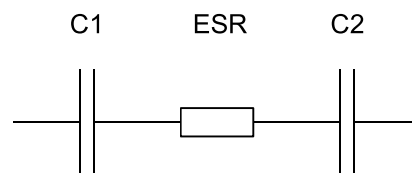


Figure II.7: Schéma équivalent simplifié d'un supercondensateur.

La capacité totale C peut donc être écrite :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C1} + \frac{1}{C2} \quad (\text{II.5})$$

La capacité s'exprime en farads (F). Elle est constante dans une fenêtre de tension U (en V) donnée et peut être calculée selon l'équation II.7.

$$C = \frac{Q}{U} \quad (\text{II.6})$$

où Q est la charge stockée (exprimée généralement en C pour les supercondensateurs). Le potentiel d'une électrode varie linéairement avec la charge stockée, contrairement à un accumulateur : on a vu dans le chapitre I que le potentiel d'une électrode varie peu et est quasi-constant pour une réaction mettant en jeu deux phases (potentiel d'équilibre).

La représentation de la comparaison de la variation de la tension en fonction de l'état de charge pour un supercondensateur et pour un accumulateur (Figure II.8) permet d'illustrer la

différence d'énergie entre un supercondensateur et un accumulateur : l'aire sous la courbe de chaque système est proportionnelle à la quantité d'énergie stockée. Pour deux systèmes avec la même tension maximum et la même charge, l'énergie stockée dans le supercondensateur serait la moitié de celle de l'accumulateur.

On peut exprimer ces énergies selon les relations suivantes :

$$E_{\text{accumulateur}} = \int_0^Q U(q) dq = U \int_0^Q dq = QU \quad (\text{II.7})$$

$$E_{\text{supercondensateur}} = \int_0^Q U(q) dq = \frac{1}{2} U \int_0^Q dq = \frac{1}{2} QU = \frac{1}{2} CU^2 \quad (\text{II.8})$$

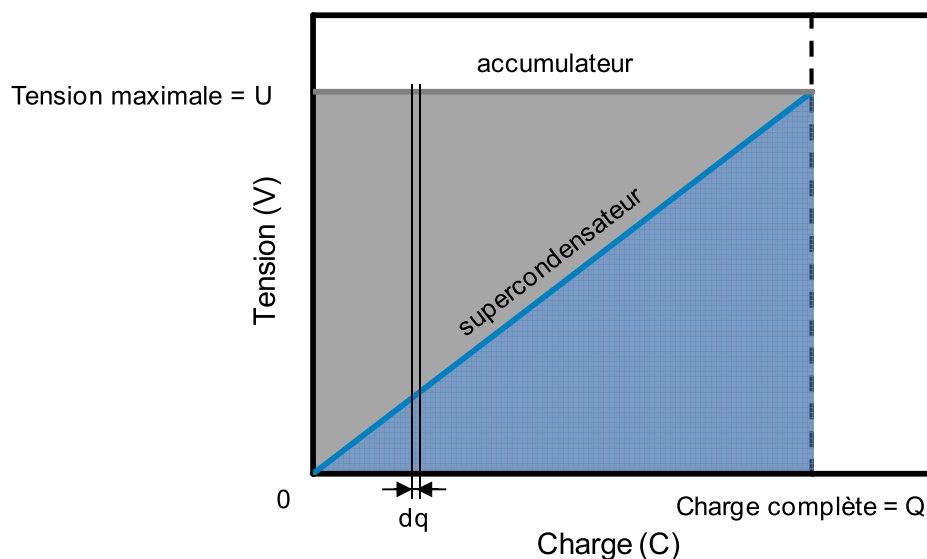


Figure II.8 : Variation schématique de la tension en fonction de l'état de charge dans un supercondensateur et une batterie.

La puissance maximale P_{max} (W) théorique est calculée selon la relation :

$$P_{max} = \frac{U^2}{4 ESR} \quad (\text{II.9})$$

Les facteurs définissant la puissance maximale sont le carré de la tension maximale U (en V) et l' ESR (en Ω) du supercondensateur. La puissance réelle moyenne peut être calculée en divisant l'énergie par la durée de la décharge.

Il existe un deuxième indicateur des performances en puissance d'un supercondensateur : La constante de temps τ (s), qui est définie comme le produit de la résistance ESR et de la capacité C .

$$\tau = ESR \cdot C \quad (\text{II.10})$$

2. Micro-supercondensateurs

2.1. Particularités des micro-supercondensateurs

Alors qu'une attention particulière a été portée sur la recherche en matière de batteries en couches minces depuis plusieurs dizaines d'années, les micro-supercondensateurs connaissent un engouement beaucoup plus récent. A l'heure actuelle, il existe très peu de dispositifs commerciaux à l'échelle microscopique et compatibles avec les procédés de solder-reflow. Ce sont essentiellement les supercondensateurs miniatures de Taiyo Yuden (<http://www.t-yuden.com>) et Seiko Instruments (<http://www.sii.co.jp/en>) dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau II.1. Ils répondent plutôt aux applications où la densité de puissance est cruciale. On peut citer l'alimentation de secours des horloges temps réel, notamment dans les ordinateurs ou les flashes LED des équipements portables (comme les smartphones ou les appareils photo).

Tableau II.1: Caractéristiques de supercondensateurs commerciaux d'une empreinte surfacique de moins de 10 mm² et compatibles avec le solder-reflow.

Fabricant	Capacité (F)	Surface (cm ²)	Epaisseur (mm)	Tension (V)
Taiyo Yuden	0,014	0,08	0,9	2,6
Seiko Instruments	0,011	0,08	0,9	3,3

Ces composants discrets doivent être assemblés avec les autres composants électroniques sur un circuit intégré commun, et ne permettent donc pas une fabrication monolithique adaptée par exemple à un MEMS pour les capteurs communicants autonomes.

Les accumulateurs en couches minces commerciaux ont été standardisés dans leur conception avec l'utilisation de techniques de dépôt CVD et PVD pour fabriquer l'empilement des couches minces et l'emploi de LIPON comme électrolyte solide. Ce n'est pas le cas pour les micro-supercondensateurs, où la technologie est à un stade de développement moins mature.

Les micro-supercondensateurs fonctionnent de la même manière qu'un supercondensateur conventionnel : selon le mécanisme de double couche électrochimique, de pseudocapacité ou une combinaison des deux. Dans cette thèse, ils sont définis comme des supercondensateurs dont la surface peut varier de quelques millièmes de mm² à un cm², capables d'être intégrés sur une puce électronique. Cela implique donc comme pour les microbatteries des techniques de dépôt en couches minces, compatibles avec les procédés de fabrication en microélectronique. Deux configurations peuvent répondre à ce cahier des charges (Figure II.9). En configuration concentrique, un empilement de couches minces (collecteurs de courant, électrodes positive et négative et électrolyte solide) est réalisé sur le substrat à la manière d'une microbatterie commerciale, c'est-à-dire que les couches sont placées l'une sur l'autre. La résistance globale du dispositif sera fortement liée à l'épaisseur de l'électrolyte. Dans la deuxième configuration, les collecteurs de courant et les deux

électrodes sont positionnées côte-à-côte sur le substrat, et l'électrolyte vient combler l'espace entre ces deux blocs. Il est ainsi possible de fabriquer des électrodes symétriques en une seule étape et de ne pas développer d'électrolyte jouant le rôle de séparateur mécanique, puisque les électrodes sont séparées géométriquement. Cependant, la résistance est alors liée à la distance entre les deux blocs formés par les couples collecteur de courant - électrode. Elle peut être minimisée par la réalisation de dispositifs comportant des doigts, comme c'est également le cas pour des microbatteries à électrodes interdigitées, encore au stade de développement en laboratoire. Comme les micro-supercondensateurs sont des dispositifs de puissance, la résistance de la couche d'électrolyte est un paramètre particulièrement sensible pour les performances : une attention particulière doit être portée sur l'espace latéral entre deux doigts.

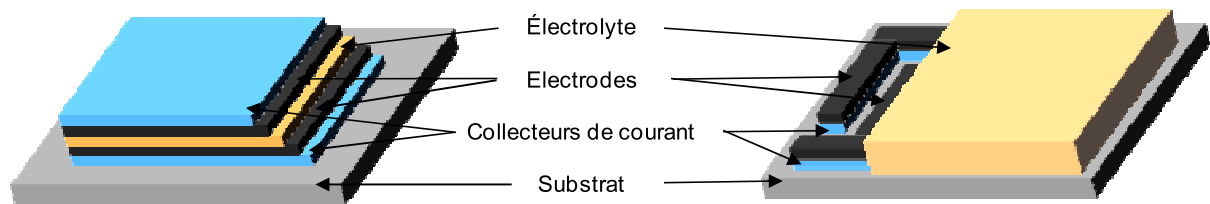


Figure II.9: Vue schématique (en coupe partielle) de micro-supercondensateurs dont les électrodes sont en configuration "sandwich" (à gauche) et interdigitées (à droite).

Il n'est pas pertinent de rapporter les performances des micro-supercondensateurs en fonction de la masse ou du volume de matériau actif. Comme pour les microbatteries, le substrat et l'encapsulation ont un volume et une masse très supérieure à ceux des matériaux actifs. L'encombrement surfacique du dispositif sur le substrat (l'empreinte surfacique) est un critère plus adéquat. On utilisera donc la capacité surfacique en $F.cm^{-2}$ afin d'évaluer les performances d'un micro-supercondensateur. La capacité volumique en $F.cm^{-3}$ permet quant à elle d'évaluer les performances relatives de différents matériaux actifs d'électrode. L'épaisseur totale des microdispositifs est également un critère qui permet de les situer par rapport à une application pratique.

2.2. Etat de l'art des micro-supercondensateurs

2.2.1. Micro-supercondensateurs "sandwich"

Les premiers micro-supercondensateurs ont suivi l'architecture des microbatteries : il s'agit de l'empilement en 2D de couches minces. Les matériaux utilisés sont des oxydes de métaux de transition : grâce au panel de techniques de dépôt disponibles (qui incluent la pulvérisation cathodique RF ou DC, les techniques de CVD et le dépôt électrolytique notamment), leur dépôt en couche mince a déjà été réalisé et ne comporte donc pas de problème de mise au point. De plus, on a vu précédemment que certains oxydes pseudocapacitifs permettaient d'atteindre des capacités spécifiques élevées.

Au début des années 2000, un micro-supercondensateur sur substrat silicium a été proposé par Y.S. Yoon et al. [83]. Il s'agit de deux électrodes planes de RuO_2 de 200 nm séparées par une couche de LIPON qui joue le rôle d'électrolyte solide. La capacité du dispositif atteint quelques $mF.cm^{-2}$ et la tension maximum est de 2,5 V. Cependant, la chute ohmique du dispositif est élevée si on la compare aux supercondensateurs à l'échelle macroscopique

utilisant un électrolyte liquide. Elle peut être interprétée comme la perte initiale de tension pour établir le champ électrique nécessaire pour conduire le courant de décharge prédéfini. Les auteurs attribuent cette résistance à la faible conductivité du LIPON. Le micro-supercondensateur montre également une perte rapide de la capacité en cyclage. La faible mobilité ionique des ions Li^+ dans le LIPON peut l'expliquer, notamment en regard de la grande mobilité des H^+ dans un électrolyte aqueux. Cette équipe parviendra à optimiser le dispositif initial en co-pulvérisant une couche plus épaisse de RuO_2 avec du tungsten (W), et une capacité de 54.2 mF.cm^{-2} sera démontrée (Figure II.10). Les auteurs attribuent ce meilleur résultat à la présence de nano-cristallites de WO_3 facilitant le transport des ions Li^+ et à une interface moins rugueuse en présence de W [84].

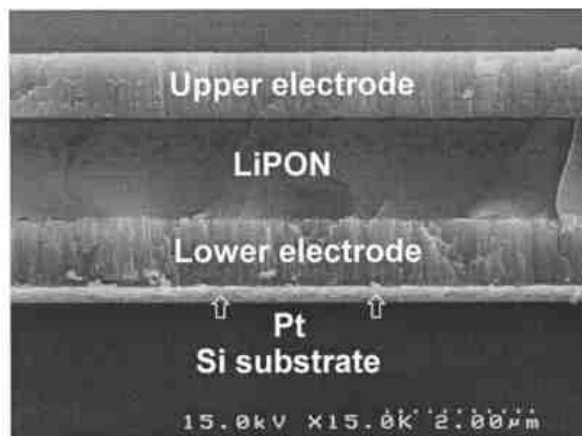


Figure II.10 : Vue au MEB en coupe du micro-supercondensateur de H. K. Kim et al. [84].

Cette configuration a l'avantage d'être facilement industrialisable en utilisant les technologies couches minces déjà adaptées aux microbatteries. Cependant, la résistance du micro-supercondensateur est élevée si on la compare à des supercondensateurs classiques, malgré l'utilisation de RuO_2 , matériau pseudocapacitif offrant une conductivité électronique importante, et de LIPON, connu pour ses propriétés d'électrolyte solide dans les microbatteries Li-ion. Cette configuration par empilement n'ayant pas donné satisfaction au niveau de la puissance et de la cyclabilité qui sont comparables aux microbatteries Li-ion, la plupart des études qui ont suivi se sont portées sur une configuration interdigitée.

2.2.2. Micro-supercondensateurs à électrodes interdigités

Dans les années 1980, M.S. Wrighton et al. [85] proposent le concept de micro-supercondensateur interdigité sur un substrat silicium, composé d'électrodes de polymères conducteurs et d'un électrolyte aqueux. Quinze ans plus tard, le concept est repris par J-H. Sung et al. [86], qui utilisent des techniques de photolithographie et d'électropolymérisation pour fabriquer un supercondensateur composé d'électrodes interdigitées : du polypyrrole (PPy) ou du poly-(3-phenylthiophène) est déposé sur des collecteurs de courant d'or. L'électrolyte liquide utilisé est cependant organique. En 2004, la même équipe utilise des gels polymères [87] pour fabriquer des dispositifs quasi-solides, mais la tenue en température reste problématique (Figure II.11).

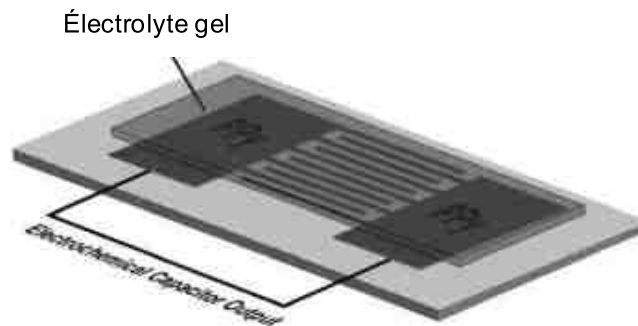


Figure II.11: Micro-supercondensateur à base d'électrodes de PPy interdigitées. D'après J. H. Sung et al. [86].

A partir de la fin des années 2000, des études sur la fabrication de micro-supercondensateurs à base d'électrodes interdigitées de carbone ont été réalisées. En 2009, Y.Q. Jiang et al. [88] ont fabriqué des électrodes composées de nanotubes de carbones alignés verticalement. Ils sont synthétisés par CVD directement sur les collecteurs métalliques interdigités. Malgré une épaisseur du film de CNT de 80 μm , la capacité du micro-supercondensateur testé en milieu organique liquide n'atteint que 0,42 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Des techniques consistant à garder la composition des électrodes à l'échelle macroscopique et à les déposer de façon contrôlée sur la surface ont également été développées. En 2010, D. Pech et al. [89] ont proposé des électrodes de 1 à 2 μm de carbone activé par impression jet d'encre sélective sur des collecteurs de courant interdigités. L'encre contient 3% de carbone activé et 5% de polytetrafluoroéthylène (PTFE) comme liant dans de l'éthylène glycol. Le micro-supercondensateur testé en milieu organique liquide à 1 mV/s atteint 2,1 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur une fenêtre de potentiel de 2,5 V, c'est-à-dire une énergie de 1,83 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$. La puissance maximale atteint 44,9 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Un autre type de dépôt par spray, le dépôt par spray électrostatique, a été utilisé pour réaliser des électrodes interdigitées sans liant par M. Beidaghi et C. Wang [90]. Le matériau actif des électrodes symétriques est composé d'un mélange de CNT et de l'oxyde de graphène réduit. Les CNT permettent d'empêcher l'empilement compact des feuilles de d'oxyde de graphène réduit et donc une meilleure accessibilité aux ions de l'électrolyte. Testés en électrolyte aqueux sur une fenêtre de potentiel de 1 V, les micro-supercondensateurs atteignent jusqu'à 6,1 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 10 mV/s , soit 0,85 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$. La puissance réelle (calculée en divisant l'énergie en décharge par la durée de la décharge) est environ 46 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une vitesse de balayage de 50 V/s .

D. Pech et al. [91] ont également fabriqué un micro-supercondensateur composé d'électrodes de carbone interdigitées sans utilisation de liant. Des "nano-oignons" de carbone sont obtenus par recuit de poudre de nano-diamants et déposés depuis une suspension colloïdale par électrophorèse. Ces nanoparticules et l'utilisation d'un électrolyte organique liquide standard permettent d'atteindre des vitesses de balayage en CV jusqu'à 200 V/s pour une capacité du même ordre de grandeur (quelques $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le dépôt des nanoparticules localisé sur les électrodes d'or est également réalisé par électrophorèse.

Il existe d'autres techniques pour réaliser des films minces de carbone sans utiliser de liant. M. Heon et al. [92] ont réalisé des couches minces de carbone dérivé de carbure (CDC). Le carbure, ici TiC est déposé par pulvérisation cathodique réactive, puis une chloration

(traitement au dichlore à haute température) permet de réaliser le CDC. En électrolyte organique liquide, une capacité de 180 F.cm^{-3} a été obtenue pour des couches de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur et moins. Les électrodes interdigitées peuvent être réalisées par photolithographie et gravure [93], du TiC non chloré jouant le rôle de collecteur de courant. Les performances sont prometteuses malgré l'épaisseur des électrodes qui reste faible ($1,6 \mu\text{m}$). La capacité mesurée est de $1,5 \text{ mF.cm}^{-2}$, soit une énergie $0,83 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ et une puissance maximale de 84 mW.cm^{-2} .

Ces exemples de micro-supercondensateurs à base d'électrodes de carbone interdigitées présentent des puissances très élevées mais les capacités demeurent assez limitées en comparaison avec les micro-supercondensateurs de type "sandwich" à base d'oxyde de ruthénium. Afin d'augmenter les capacités, des études ont porté sur la fabrication d'électrodes interdigitées d'oxyde de métaux de transition. C-C Liu et al. [94] ont ainsi réalisé un micro-supercondensateur à base d'électrodes interdigitées de RuO_2 déposé par pulvérisation cathodique et de RuO_2 hydraté obtenu par dépôt électrolytique. La capacité atteint 40 mF.cm^{-2} en électrolyte aqueux sur une fenêtre de potentiel de 1 V .

La tension maximale d'un supercondensateur peut être augmentée en utilisant deux électrodes de nature différente et de fenêtres électrochimiques complémentaires pour réaliser un dispositif asymétrique. Dans une étude publiée en 2013 [95], C. Shen et al. ont fabriqué un micro-supercondensateur composé d'une électrode de carbone activé et d'une électrode MnO_2 . Pour cela, le substrat est gravé afin d'obtenir des canaux qui serviront de moules pour recevoir les matériaux d'électrodes. Un collecteur de courant d'or est déposé et partiellement gravé afin d'obtenir des collecteurs interdigités au fond des canaux. L'étude reprend la technique d'impression jet d'encre afin de remplir les canaux d'une électrode avec une encre composée de MnO_2 , d'un agent conducteur et d'un liant dispersés dans un solvant. L'autre électrode est remplie avec une encre composée de carbone activé, d'un agent conducteur et d'un liant. Les murs de silicium entre deux canaux sont ensuite gravés pour laisser place à l'électrolyte aqueux. Ce dispositif atteint 30 mF.cm^{-2} dans une fenêtre de potentiel de $1,5 \text{ V}$ pour des électrodes de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur correspondant à $\sim 2,5 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ et une puissance maximale réelle de $\sim 5 \text{ mW.cm}^{-2}$. Ces résultats sont prometteurs si on les compare à une étude précédente du même groupe publiée en 2011 [96]. Dans cette étude, des électrodes interdigitées et symétriques de carbone activé sont préparées par le même procédé, mais elles sont cependant plus épaisses ($\sim 50 \mu\text{m}$). Une capacité de $90,7 \text{ mF.cm}^{-2}$ sur une fenêtre de potentiel de 1 V est reportée pour le micro-supercondensateur ainsi préparé.

Acroître l'épaisseur de matériaux composites (matériau actif, agent conducteur et liant) ou celle de matériau actif en couche mince ne sont pas les seules voies pour augmenter les performances de dispositif de stockage de l'énergie sur puce. La tendance de micro ou nanostructuration 3D qui a émergé pour les microbatteries a également été proposée pour les micro-supercondensateurs à la fin des années 2000.

2.3. Electrodes 3D pour micro-supercondensateurs

Bien que le chapitre précédent montre la popularité des électrodes 3D pour les microbatteries, la littérature est moins fournie en exemples d'électrodes 3D pour les micro-supercondensateurs. W. Sun et al. [97] ont développé des électrodes 3D sur des canaux

gravés dans un substrat de silicium. Contrairement aux techniques visant à remplir les canaux présentées dans le paragraphe précédent, les auteurs ont réalisé les dépôts conformes et successifs d'un collecteur de courant de nickel et du matériau actif d'électrode, le PPy. Dans une étude suivante, W. Sun et al. [98] ont réussi à fabriquer un dispositif symétrique complet avec deux électrodes interdigitées. La capacité d'une électrode est de 170 mF.cm^{-2} à 10 mV/s en électrolyte aqueux.

Une autre équipe a réalisé un micro-supercondensateur à base d'électrodes 3D interdigitées en carbone [99]. La technique consiste à structurer une résine photosensible (de type SU-8) épaisse et à la pyrolyser. Les micropiliers de carbone sont ensuite activés chimiquement afin de maximiser la capacité de double couche. Dans cette étude, des piliers de $\sim 130 \text{ }\mu\text{m}$ sont obtenus et permettent d'atteindre une capacité d'électrode de $\sim 75 \text{ mF.cm}^{-2}$ à 5 mV/s .

Ce principe a été réutilisé par S. Jiang et al. dans une étude de 2014 [100]. L'originalité de cette étude réside à la fois dans l'ajout de nanotubes de carbone dans les micropiliers de carbone dérivés de résine photosensible (SU-8) et dans le dépôt d'un matériau actif pseudocapacitif (MnO_2) sur ces piliers. Le schéma Figure II.12 décrit le procédé de fabrication : après le dépôt d'un collecteur de courant (non représenté sur le schéma) grâce à une résine photosensible (de type AZ5214) peu épaisse carbonisée, une dispersion de CNT est réalisée dans la résine photosensible SU-8. La photolithographie de cette résine modifiée permet d'obtenir des piliers de SU-8 contenant des CNTs. Une pyrolyse conduit à la formation, de piliers de carbone comportant également des CNTs. Le carbone des micropiliers n'est pas activé, il joue ici le rôle de support 3D pour le MnO_2 déposé électrochimiquement par chronopotentiométrie. Les épaisseurs de MnO_2 déposées sont élevées (de $0,5$ à $2,3 \text{ }\mu\text{m}$), expliquant la grande capacité surfacique de l'électrode (jusqu'à 238 mF.cm^{-2}) à une densité de courant de décharge faible ($0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$). Cette épaisseur importante semble également à l'origine de la diminution importante de la capacité lorsque la densité de courant augmente ($\sim 100 \text{ mF.cm}^{-2}$ à 3 mA.cm^{-2}).

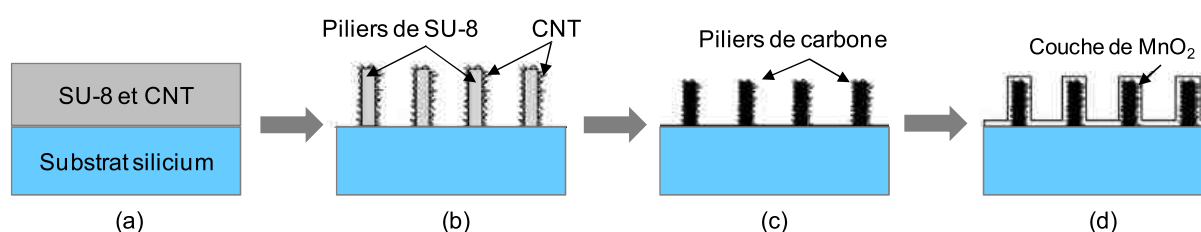


Figure II.12 : procédé de fabrication d'électrodes 3D de MnO_2 basée sur des micropiliers de carbone. (a) spin-coating de la photorésine chargée en CNT; (b) photolithographie ; (c) pyrolyse ; (d) électrodépôt de MnO_2 . D'après S. Jiang et al. [100].

Un autre concept développé dans le cadre des microbatteries 3D a été adapté aux micro-supercondensateur : la fabrication d'une nano-architecture en utilisant un "template". Y. Lei et al. [101] ont fait croître des nanopiliers de nickel de $5 \text{ }\mu\text{m}$ de hauteur et 200 nm de diamètre comme collecteur de courant 3D à travers une membrane d'oxyde d'aluminium anodisée. Une couche conforme de MnO_2 est ensuite obtenue par dépôt électrochimique pulsé, permettant d'atteindre une capacité d'électrode de 64 mF.cm^{-2} en électrolyte aqueux alors que la couche de MnO_2 ne semble pas dépasser 200 nm , expliquant le maintien de la capacité en augmentant la vitesse de balayage en CV. D'autres études ont été publiées, visant à réaliser des dépôts de fines couches de MnO_2 sur des substrats 3D variables comme des nanofils de silicium [102] ou des nanotubes de manganèse [103].

2.4. L'électrolyte pour micro-supercondensateur à électrodes interdigitées

L'électrolyte est au cœur des systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie car (1) sa fenêtre de potentiel maximale peut limiter l'énergie du supercondensateur comme l'équation II.8 ($E=CU^2/2$) le montre, ainsi que la puissance du dispositif d'après l'équation II.9 ($P_{max} = U^2/4ESR$), et (2) la capacité à délivrer des puissances importantes du micro-supercondensateur est également corrélée à la contribution de l'électrolyte à la résistance série équivalente. Comme les supercondensateurs sont des dispositifs de puissance, le niveau d'exigence sur la conductivité de l'électrolyte est encore plus élevé que pour les microbatteries. C'est pourquoi les micro-supercondensateurs de cet état de l'art ont été testés avec des électrolytes liquides à forte conductivité ionique. Mais l'utilisation d'un électrolyte liquide n'est pas sans soulever des problèmes : il doit être encapsulé pour ne pas générer de fuite ni s'évaporer. Une étude [104] publiée par H. Durou et al. en 2012 montre avec succès l'encapsulation d'un micro-supercondensateur à électrodes composites de carbone interdigitées. Mais l'encapsulation des électrolytes organiques et aqueux ne résout pas le problème du solder-reflow nécessaire pour fixer les composants électroniques sur le même support que le micro-supercondensateur qui doit alors résister à une température de $\sim 250^\circ\text{C}$ pendant plusieurs dizaines de secondes.

Les différentes alternatives aux électrolytes liquides ont été évoquées dans le premier chapitre de cette thèse. Parmi elles, les ionogels, composés d'un liquide ionique (sel fondu à température ambiante) confiné dans une matrice hôte de silice poreuse monolithique, sont une voie prometteuse pour les systèmes à électrodes interdigitées. En effet, la conductivité ionique élevée des liquides ioniques (de l'ordre de 1 à 10 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) par rapport à un électrolyte solide comme le LIPON (jusqu'à $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) est conservée alors que l'électrolyte possède les propriétés mécaniques d'un solide. La pression de vapeur négligeable des liquides ioniques assure la fiabilité du système sur le long terme. La capacité des liquides ioniques à résister à des températures élevées rend également possible le solder-reflow [105], puisque la matrice de silice est également capable de résister à de hautes températures, contrairement aux matrices polymères utilisées dans les électrolytes organiques sous forme de gels polymères.

Un liquide ionique est un sel fondu à température ambiante, c'est-à-dire un liquide composé uniquement d'ions, sans solvant. Ils sont essentiellement composés d'ions organiques, ce qui permet de créer une large palette de compositions, grâce à la grande variété des molécules synthétisables [106]. Différents cations et anions peuvent être utilisés pour répondre à un cahier des charges de propriétés particulier. Parmi eux, le liquide ionique composé de 1-Ethyl-3-Methyl Imidazolium (EMIm) Bis(trifluorométhanesulfonylimide) (TFSI ou également TFSA et NTF_2^-) possède une large fenêtre de stabilité thermique, avec une température de fusion de -16°C et une température de dégradation de 417°C [107]. Sa conductivité ionique atteint $9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante sur une fenêtre de potentiel d'environ 4,3 V [108]. Dans une étude publiée en 2015 [105], un groupe de l'IMN a présenté le concept d'un supercondensateur tout solide, en utilisant des électrodes symétriques de carbone activé et un électrolyte de EMImTFSI confiné dans un gel chimique de silice poreuse. Si la formation de la double couche électrochimique est possible avec les liquides ioniques, les phénomènes pseudocapacitifs qui ont lieu dans les oxydes de métaux de transition sont moins documentés. Si ces phénomènes se manifestent, il serait alors possible

de réaliser un micro-supercondensateur tout solide composé d'électrodes pseudocapacitives interdigitées et d'un ionogel.

Les études qui ont cherché à répondre à cette question sont en effet peu nombreuses. D. Rochefort et A-L. Pont [109] ont cherché à faire cycliser une électrode de RuO_2 dans un liquide ionique protique composé de 2-méthylpyridine (P) et d'acide trifluoroacétique (TFA) et également dans un liquide ionique aprotique composé de EMIm et de tétrafluoroborate (BF_4). L'électrode montre un comportement pseudocapacitif avec le liquide ionique protique avec une capacité obtenue de 83 F.g^{-1} . La capacité obtenue en milieu aprotique est beaucoup plus faible ($6,5 \text{ F.g}^{-1}$). Les auteurs expliquent le mécanisme par la seule capacité de double couche dans ce deuxième liquide ionique. Ce résultat concorde avec la pseudocapacité de RuO_2 obtenue en milieu aqueux, puisqu'elle met en jeu des protons d'après l'équation II.3. Cependant, ces valeurs restent bien en-deçà de celles obtenues pour des électrodes de RuO_2 hydraté (en milieu protique aqueux) [75].

Des études ont également été publiées afin de déterminer si un comportement pseudocapacitif pouvait être obtenu avec une électrode de MnO_2 en utilisant des liquides ioniques protiques ou aprotiques comme électrolyte. J-K Chang et al. [110] ont utilisé le même liquide ionique protique que D. Rochefort et A-L. Pont. Le test de CV n'a pas permis d'obtenir de comportement pseudocapacitif car le MnO_2 n'est pas stable chimiquement dans l'électrolyte et se dissout rapidement. L'évaluation en CV d'une électrode de MnO_2 dans deux liquides ioniques aprotiques, EMIm BF_4 pour l'un, l'autre étant composé d'EMIm et d'isocyanamide (DCA), montre des capacités respectives de 28 F.g^{-1} et de 72 F.g^{-1} sur une fenêtre de potentiel de 2V. Ces valeurs sont trop élevées pour être expliquées par la seule double couche électrochimique étant donné la surface spécifique limitée des électrodes de MnO_2 utilisées (moins de $50 \text{ m}^2/\text{g}$). Des analyses en spectroscopie photoélectronique X (XPS) en milieu EMImDCA ont montré qu'un changement de degré d'oxydation du MnO_2 a lieu lorsque l'électrode est polarisée, corroborant l'hypothèse d'un comportement pseudocapacitif. Un suivi des différents pics de l'azote, associés aux anions DCA^- ou bien aux cations EMIm $^+$, en polarisant l'électrode à +0,5 V et - 1,5V, a permis de déterminer que ce sont les anions DCA^- qui sont impliqués dans les réactions faradiques, alors que le comportement pseudocapacitif de MnO_2 met en jeu les protons et les cations (Li^+ , K^+ , Na^+ ...) de l'électrolyte en milieu aqueux d'après l'équation II.4. L'XPS a également permis de montrer que la profondeur de pénétration des ions BF_4^- est plus faible que celles des ions DCA^- , ce qui peut être un élément expliquant la capacité plus faible dans cet électrolyte qui utilise cet anion. D'autres liquides ioniques ont également été évalués [111] et montrent un mécanisme similaire à celui observé avec EMIm-DCA, bien que les performances soient moindres.

Alors que l'utilisation de liquides ioniques protiques semble être limitée avec des électrodes de MnO_2 en raison de son instabilité dans les milieux acides, C. A. Castro Ruiz et al. [112] ont montré qu'il était possible de cycliser une électrode de MnO_2 dans un liquide ionique composé de 2-méthoxypyridinium et de trifluoroacétate avec une capacité très élevée ($\sim 400 \text{ F.g}^{-1}$) pour des films allant jusqu'à 70 nm d'épaisseur. Cependant, pour limiter la dissolution de MnO_2 en Mn^{2+} et afin que la capacité soit réversible, la fenêtre de potentiel doit être restreinte à 0,45 V.

2.5. Le projet de micro-supercondensateur 3D de cette thèse

De la même manière que pour les microbatteries, l'état de l'art des micro-supercondensateurs montre des avancées dans le domaine de la fabrication d'électrodes, et également des systèmes comportant deux électrodes interdigitées. Alors que des dispositifs à base d'électrodes de carbone ont démontré des puissances élevées, avec des électrodes capables de supporter des vitesses de balayage allant de plusieurs dizaines à centaines de V/s [90], [91], les capacités surfaciques sont quant-à-elle plus limitées. Pour atteindre des valeurs de capacité élevées, la combinaison d'électrodes interdigitées 3D et de matériaux pseudocapacitifs comme le MnO_2 semble être prometteuse [100]–[103] et compatible avec la microfabrication d'un substrat de silicium envisagée pour les microbatteries. De plus, il est possible de confiner un liquide ionique dans une matrice hôte de silice, permettant ainsi d'obtenir un électrolyte avec des propriétés mécaniques d'un solide et la conductivité ionique d'un liquide. Bien que la conductivité des liquides ioniques soit inférieure à celle d'un électrolyte aqueux d'un à deux ordres de grandeur, l'état de l'art montre que les couches minces de MnO_2 sont capables de cycliser en milieu liquides ioniques.

Chapitre III : Structuration 3D de substrat silicium à l'échelle micrométrique

Ce chapitre présente le procédé technologique qui a permis la fabrication des microstructures 3D avec un collecteur de courant continu pour la réalisation de microbatteries en topologie monobloc. Il rapporte aussi la fabrication technologique des collecteurs de courants en configuration interdigitée sur les microstructures 3D pour les micro-supercondensateurs. La première partie du chapitre est une introduction générale aux techniques de microfabrication. La deuxième partie présente la conception et le procédé de microfabrication des microstructures 3D. La troisième partie synthétise quant à elle les développements qui ont permis la réalisation de collecteurs de courant interdigités sur structures 3D à rapport d'aspect élevé.

1. Les principales techniques de microfabrication

Dans l'industrie de la Microélectronique, les composants peuvent avoir des dimensions de l'ordre de quelques micromètres cube. La manipulation d'objets de telle dimension est possible car plutôt que d'être indépendants, ils sont fabriqués collectivement sur un support appelé le substrat. Aujourd'hui, le silicium est toujours le matériau de substrat semi-conducteur le plus largement répandu. Pour une grande quantité de composants semi-conducteurs, il joue un rôle actif grâce à ses propriétés (conducteur thermique, semi-conducteur électronique aux propriétés modifiables grâce au dopage). Néanmoins, son rôle principal du substrat reste majoritairement de servir de plateforme de base sur laquelle les différentes étapes de fabrication vont s'opérer afin d'aboutir au dispositif final. Ces étapes de fabrication visent au dépôt de matériaux sous forme de couches minces et à leur structuration géométrique afin de réaliser un dispositif particulier, comme un transistor ou un Laser. La grande majorité des étapes de microfabrication vise à réaliser des motifs dans un matériau pour réaliser une fonction particulière. Chacune de ces étapes se décompose en trois parties successives : le dépôt du matériau, la fabrication d'un masque (souvent en résine) et la structuration du matériau au moyen d'une gravure sélectivement par rapport au masque utilisé (qui peut être métallique ou à base de matériaux diélectriques).

Lorsque l'on veut réaliser un microsystème, il faut connaître les différentes options de fabrication possible et définir le procédé en fonction de l'application, des propriétés des matériaux et des lois d'échelle. De plus, les contraintes thermiques imposées par les

matériaux (température de dépôt ou recuit) doivent être prises en compte dès la conception du procédé de fabrication.

1.1. Les techniques de dépôt

Il existe un grand nombre de techniques de dépôt pour la fabrication de matériaux en couche mince. Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition - CVD) regroupe un ensemble de techniques de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux, qui se décomposent ou réagissent à la surface du substrat. Pendant un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (Low Pressure CVD - LPCVD), la faible pression a tendance à réduire les réactions en phase gazeuse et à améliorer l'uniformité du dépôt. En CVD assisté par plasma (Plasma Enhanced CVD - PECVD), le plasma permet de générer des espèces réactives et rend souvent possible des dépôts à température réduite, ce qui peut être critique pour un procédé de microfabrication. Le dépôt de matériaux par ALD, qui a déjà été évoqué dans le chapitre précédent, est une technique où les gaz précurseurs sont envoyés successivement dans la chambre de dépôt. Le film mince est formé par des réactions autolimitantes à la surface du substrat.

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) sont des méthodes de dépôt de films minces sous vide utilisant des principes physiques (évaporation et condensation, bombardement d'ions) plutôt que des réactions chimiques à la surface du substrat comme pour les techniques de CVD. Lors de cette thèse, plusieurs techniques de PVD ont été utilisées. Des techniques d'évaporation thermique de métaux ont permis de réaliser les marques d'alignement pour les étapes de lithographie (voir paragraphe suivant). Le matériau à déposer est chauffé ou soumis à un faisceau d'électrons dans une chambre à basse pression jusqu'à atteindre une haute pression de vapeur. La matière se condense ensuite sur le substrat. La pulvérisation cathodique permet quant à elle de déposer toute sorte de matériaux (oxydes et nitrures de métaux de transition, phosphates, alliages etc). Dans une enceinte sous vide secondaire, une cible de matériaux est bombardée par un gaz d'ions inertes grâce au plasma créé par une décharge électrique. Les ions arrachés de la cible viennent se déposer sur le substrat. Il est possible aussi d'utiliser un gaz d'élément(s) actif(s), afin de modifier la composition du film déposé par rapport à la cible et on parle alors de pulvérisation réactive.

Enfin, à pression atmosphérique, le dépôt électrochimique (appelé aussi électrolyse ou dépôt électrolytique) est un procédé par voie liquide, souvent sous l'action d'un courant électrique. Les ions présents dans la solution sont oxydés ou réduits à la surface de l'électrode de travail. Selon le procédé, l'électrolyse peut être localisée sur une surface conductrice, sans avoir recours à un masquage.

Les technologies de dépôt les plus usuelles sont certainement les techniques de PVD pour leur facilité de mise en œuvre et leur coût limité. Ces techniques permettent d'obtenir des couches uniformes, mais non conformes sur des surfaces qui ne sont pas planes. Une couche est conforme si elle est identique (morphologie, épaisseur) sur une surface complexe. Les techniques de CVD permettent de réaliser des dépôts conformes sur des surfaces accidentées de faible rapport d'aspect mais la conformité est perdue si le rapport d'aspect devient important. Ce rapport d'aspect, ou facteur de forme, désigne le ratio entre la plus grande distance et la plus petite, dans deux directions différentes et généralement

perpendiculaire. Par exemple, pour des piliers de 70 μm de large, 3 μm de côté et séparés de 1 μm , le rapport d'aspect est de 70 (ou 70:1). La Figure III.1 illustre les notions d'uniformité, de conformité et de rapport d'aspect. Les microstructures développées dans cette thèse auront des rapports d'aspect élevés pour maximiser la surface spécifique. Le dépôt conforme de matériaux en couches minces sur de telles structures impose l'utilisation de techniques spécifiques, comme l'ALD, qui est la technique a été majoritairement utilisée dans cette étude et sera décrite davantage dans la suite de ce chapitre, ou le dépôt électrolytique en mode pulsé qui a été utilisé pour le dépôt des couches minces de MnO_2 utilisées comme électrodes dans les micro-supercondensateurs 3D.

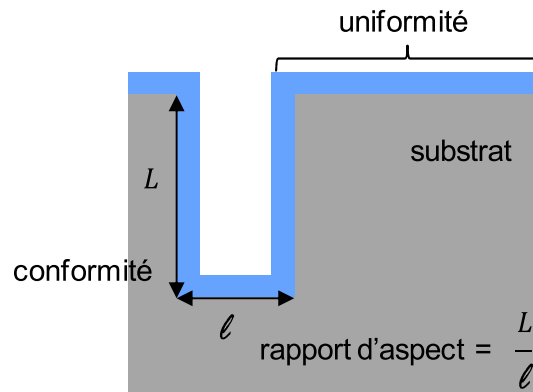


Figure III.1 : Vue en coupe d'un substrat recouvert par une couche mince.

1.2. La photolithographie, étape cruciale pour la réalisation de motifs structurés

La grande majorité des procédés de microfabrication comptent des étapes de lithographie. Cette technique est utilisée pour transférer la copie d'un modèle sur la surface d'un substrat ou d'une couche mince. La technique la plus utilisée est la photolithographie ou lithographie optique. Le motif est transféré en sensibilisant une résine polymère grâce à une exposition à des photons dont la longueur d'onde se situe dans l'ultraviolet (UV) voire l'ultraviolet profond (DUV, Deep UV). La lithographie électronique utilise quant à elle des électrons. Cette exposition photonique est réalisée au travers d'un masque solide comportant des zones transparentes ou opaques (verre ou verre chromé). L'industrie des semi-conducteurs utilise presque exclusivement la photolithographie en raison sa capacité à projeter l'image d'un masque sur toute la surface du substrat et ainsi d'obtenir des cadences de production très élevées. La lithographie électronique, où le motif est transféré grâce à des électrons, permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de quelques nanomètres. Néanmoins, elle atteint des cadences beaucoup plus faibles ce qui limite son utilisation à la fabrication des masques et à la réalisation de circuits prototypes. Alors qu'elle est soumise à la diffraction de la lumière, les progrès de la photolithographie permettent aujourd'hui d'atteindre des résolutions proches de celles accessibles par la lithographie électronique, mais ces équipements sont très coûteux et indisponibles hors de l'industrie ou dans des laboratoires spécifiques dédiés. La majorité des laboratoires de recherche en Microélectronique comme l'IEMN sont donc équipés de système de lithographie électronique pour atteindre des résolutions de l'ordre de quelques nanomètres, et de systèmes de photolithographie pour les motifs de taille plus importante ($>1 \mu\text{m}$ environ). Dans le cadre de cette thèse, la photolithographie a été

exclusivement utilisée pour définir les motifs. En effet, les résolutions semblant intéressantes pour la fabrication de structures 3D performantes sont compatibles avec la résolution de cette technologie.

La photolithographie implique un ensemble d'étapes résumées sur la Figure III.2. Le substrat est enduit d'une résine photosensible par centrifugation au moyen d'une tournette (enduction centrifuge ou laquage). L'épaisseur typique de résine est de l'ordre de 1 μm mais peut varier d'une centaine de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres pour des applications spécifiques. L'épaisseur dépend principalement de la vitesse de centrifugation (généralement entre 1500 et 4500 tours/min) et de la viscosité de la résine utilisée et du temps de centrifugation qui assure l'uniformité du film de résine. S'en suit une étape d'insolation, où un masque comportant des zones transparentes et opaques aux UV est placé entre la résine et la source lumineuse. Cette insolation entraîne des réactions photochimiques au sein de la résine insolée, voyant sa solubilité modifiée localement. Lors de l'étape de développement, la résine est éliminée localement, selon sa solubilité qui a été modifiée lors de l'exposition.

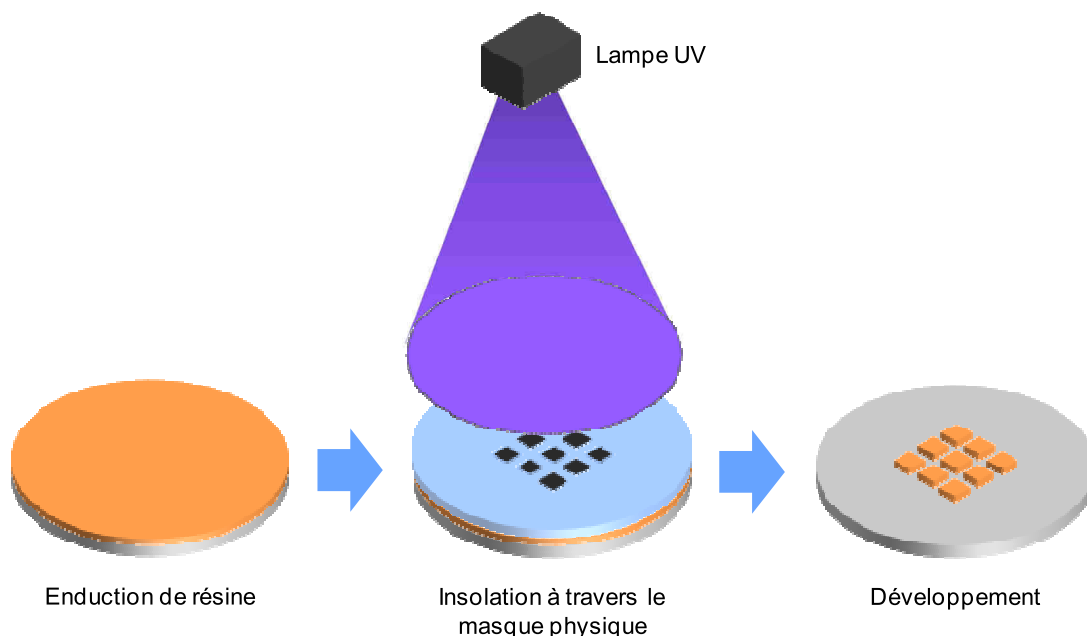


Figure III.2 : schéma d'un procédé de photolithographie.

Le masque est généralement une plaque de verre, sur laquelle se trouvent les motifs à transférer. Cette couche, par exemple en chrome, est opaque au rayonnement ultraviolet (UV) proche du visible contrairement au verre qui est transparent au rayonnement. La face du masque optique comportant les motifs est placée en contact direct ou à proximité (de l'ordre de 10 à 20 μm) de la résine lors de l'insolation.

En photolithographie, il existe deux types de résine : les résines positives et les résines négatives. Dans le cas d'une résine positive, la zone exposée à la lumière de la résine deviendra soluble dans le développeur, alors que la portion protégée par le masque reste insoluble. On obtient donc une image en résine qui est le positif du masque. Pour une résine négative, c'est l'inverse : l'image obtenue est le négatif du masque. Les résines utilisées dans cette thèse sont des produits commerciaux, de même que les développeurs. Pour un bon résultat, les résines ont besoin d'une étape de recuit avant d'être exposées : on appelle

cette étape le "soft-bake". On utilise une plaque chauffante ou un four. Cette étape permet de durcir les résines et d'éliminer les solvants (qui déterminent la viscosité des résines) qu'elles contiennent.

Un procédé technologique de fabrication de composants électroniques comporte plusieurs étapes successives qui nécessitent un alignement parfait entre chaque étape. Afin de positionner précisément le substrat à chacune des étapes, une étape préliminaire permet de réaliser des marques d'alignement. Il s'agit généralement de croix métalliques. On les réalise par dépôt d'un métal, lithographie et gravure ou lift-off (voir paragraphe 1.4). Ces marques d'alignement se retrouvent ensuite sur chacun des masques optiques pour les étapes suivantes.

L'aligneur permet le positionnement précis de l'échantillon à insoler sous le masque optique puis son exposition au rayonnement lumineux pendant une durée déterminée. L'IEMN dispose d'aligneurs MA/BA6 SÜSS Microtec. Pour cette thèse, la source lumineuse utilisée est une lampe de mercure (I-line) de longueur d'onde $\lambda = 365$ nm. L'équipement permet d'obtenir une résolution d'environ $1\mu\text{m}$. Après l'exposition, un deuxième recuit de la résine peut être nécessaire, qui permet de compléter les réactions initiées lors de l'insolation. Il peut aussi permettre de changer la polarité d'une résine inversable, on parle alors de recuit d'inversion.

Lors du développement, une dissolution sélective de la résine a lieu. Pendant cette thèse, les développements ont été réalisés par immersion dans un solvant. Un traitement plasma en milieu oxygène peut être nécessaire pour enlever un résidu de résine après développement. En effet, les résines peuvent laisser une fine couche de polymère sur le substrat qui peut être gênante pour les prochaines étapes de fabrication.

Les résines sont sélectionnées en fonction de leurs propriétés (viscosité, résistance chimique) pour permettre le bon déroulement de l'étape suivante qui peut être un dépôt de matériau ou une gravure.

1.3. Les procédés de gravure

Les étapes de gravures permettent d'enlever les parties non voulues d'un matériau en couche mince afin de réaliser le motif souhaité. Une partie du film mince est protégée par la résine, et l'autre est exposée au réactif d'attaque. La partie exposée à ce réactif sera attaquée jusqu'à ce qu'il disparaisse complètement ou que le procédé soit arrêté. Lors d'une gravure par voie humide, le réactif d'attaque est une solution alors que lors d'une gravure sèche, il s'agit d'un plasma.

Dans un procédé de gravure humide, l'échantillon est plongé dans une solution qui va dissoudre le matériau à la surface non-protégée du wafer. On utilise généralement des acides, parfois un mélange, ou des bases. Cette gravure chimique est isotrope, c'est-à-dire que le substrat est gravé de façon uniforme dans toutes les directions, donnant des profils en forme de demi-sphère (Figure III.3). L'isotropie peut être rédhibitoire pour certaines applications. L'un des avantages de la gravure chimique est sa sélectivité : une solution chimique bien sélectionnée n'a tendance à graver que la couche visée sur des substrats composés de plusieurs couches. Par exemple, l'acide fluorhydrique (HF) dissout SiO_2 avec

une très bonne sélectivité par rapport au Si. De la même manière, les résines photosensibles ont souvent une bonne résistance à la gravure chimique. Pour augmenter la vitesse de gravure, on utilise des solutions plus concentrées. La durée de la gravure doit alors être contrôlée de façon précise.

Dans un procédé de gravure sèche, une enceinte sous vide est nécessaire pour réaliser cette étape. Après avoir généré un plasma à l'aide d'un gaz ou d'un mélange de gaz neutres/réactifs, des espèces ionisées attaquent la surface exposée. Les ions sont accélérés par un champ électrique afin de venir frapper la surface du substrat. Il existe différents type de procédé de gravure sèche. La gravure par faisceau d'ions est une gravure physique, due au bombardement des ions du gaz ionisé sur la surface. La gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching - RIE) combine à la fois une gravure physique et une gravure chimique due à l'affinité des espèces utilisées avec le matériau de la surface attaquée. De manière générale, en augmentant la puissance du plasma ou en introduisant un gaz non réactif comme l'argon, on peut augmenter la contribution physique de la gravure et la rendre plus directive alors que l'effet inverse se produit en augmentant la pression des gaz réactifs dans la chambre.

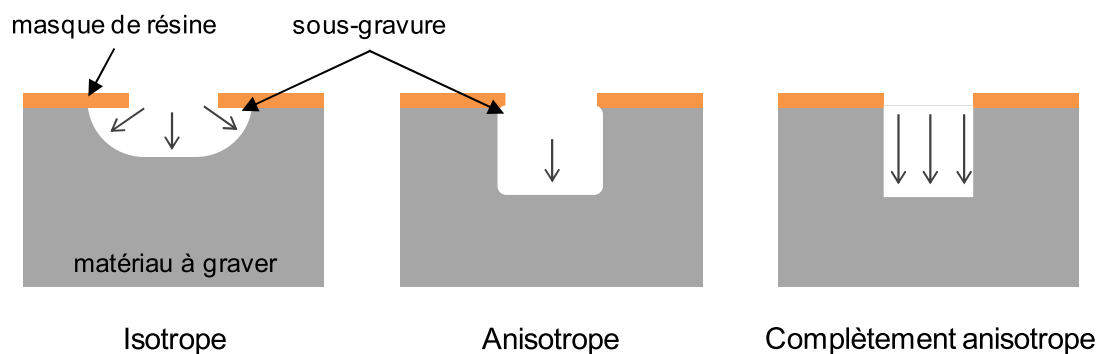


Figure III.3 : Représentation schématique de l'isotropie d'un procédé de gravure

Dans les industries des semi-conducteurs et des MEMS, la gravure profonde du silicium au moyen de plasmas très énergétiques est aujourd'hui un procédé de grande importance. Elle s'effectue au moyen de procédés de gravure anisotropes, appelés procédés de gravure ionique réactive profonde (Deep Reactive Ion Etching - DRIE). La DRIE consiste à exposer le substrat à un plasma provenant d'espèces gazeuses ionisées, densifié à l'aide d'un champ magnétique radiofréquence (13,56 MHz). Ce procédé nommé ICP (Inductively Coupled Plasma) permet d'augmenter les vitesses de gravure. Les deux principales techniques permettant la gravure de murs verticaux ou légèrement évasés sont les procédés cryogénique et Bosch. Le procédé Bosch, breveté en 1996 [113] permet de réaliser des structures avec un rapport d'aspect élevé (plus de 10:1). Les masques utilisés sont généralement des résines photosensibles, de la silice déposée en couche mince SiO_2 ou des métaux comme le chrome ou l'aluminium. Le procédé Bosch consiste en l'alternance rapide (durée : quelques secondes) d'étapes de gravure isotrope du silicium, de passivation et éventuellement de dépassivation (Figure III.4). Ces étapes sont répétées afin d'obtenir un profil global de gravure anisotrope. Pendant l'étape de gravure, un plasma est généré à partir de SF_6 . Les radicaux fluorés formés par le plasma réagissent avec le silicium pour former des espèces volatiles SiF_4 . Le silicium est gravé de manière isotrope. Après ce court plasma SF_6 , l'étape de passivation permet de protéger les flancs de la structure gravée. Un plasma

de fluorocarbure comme C_4F_8 est réalisé afin d'obtenir un dépôt conforme de quelques monocouches de polymère de type C_xF_y (composition voisine du téflon). Lors de l'étape de gravure suivante, le plasma de SF_6 n'a pas de réactivité chimique avec la couche de passivation déposée. Les ions générés par le plasma bombardent préférentiellement la surface horizontale de la couche de passivation, résultant en une gravure isotrope du polymère puis anisotrope du silicium. Une étape de dépassivation peut permettre de graver spécifiquement cette couche de polymère horizontale, où les paramètres du plasma sont modifiés par rapport à l'étape de gravure. La répétition de ces étapes permet de réaliser des gravures profondes, composés donc de nombreuses petites étapes de gravure isotrope du silicium. Le caractère cyclique du procédé entraîne une ondulation des flancs verticaux des structures gravées appelée le "scalloping".

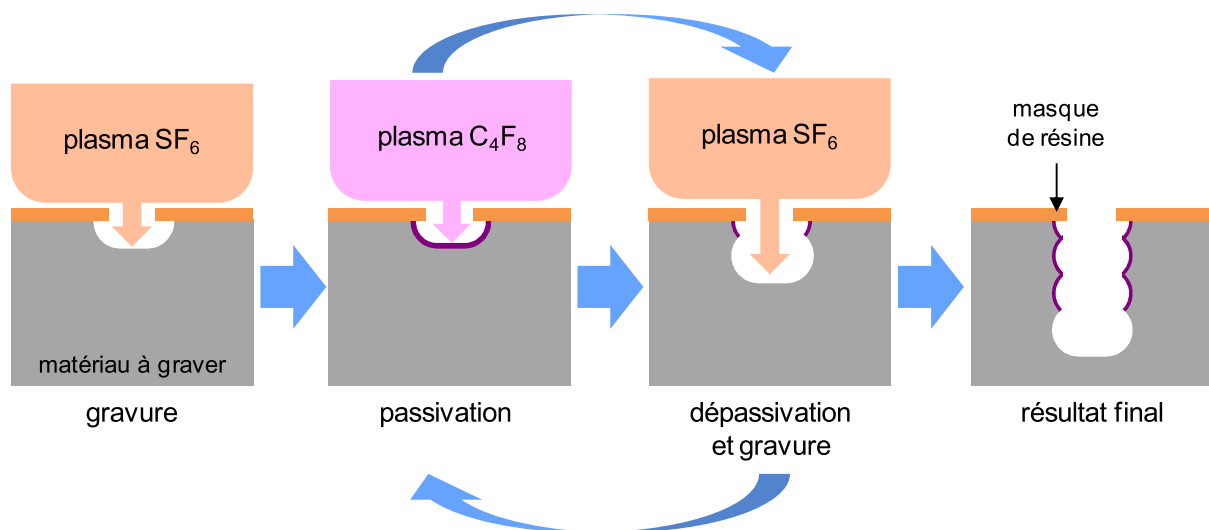


Figure III.4 : les différentes phases du procédé Bosch

Au commencement de cette thèse, l'IEMN disposait d'un bâti de gravure STS DRIE. Ce bâti est exclusivement dédié à la gravure du silicium selon le procédé Bosch. Sur ce bâti, on n'utilise pas d'étape de dépassivation. L'étude a été commencée sur le bâti STS et les résultats présentés ont été obtenus sur ce bâti. Néanmoins, l'IEMN a fait l'acquisition au cours de cette thèse d'un système de gravure Oxford PlasmaPro 100 Estrelas, capable de réaliser des gravures de type Bosch et cryogénique, avec des vitesses de commutation de la puissance du plasma entre les étapes de gravure, de passivation et de dépassivation inférieures à la seconde, permettant un contrôle plus précis des paramètres de gravure et une réduction de l'ondulation sur les flancs des structures 3D. On peut envisager une amélioration des résultats obtenus dans cette thèse en optimisant les procédés sur le bâti Estrelas.

1.4. Le lift-off

Le lift-off est une autre technique qui permet de réaliser des motifs (Figure III.5). Il consiste à réaliser d'abord le masque en résine sur le substrat et comportant un profil « casquette » comme illustré sur le schéma, puis le dépôt du matériau en couche mince, qui vient recouvrir la résine et le substrat laissé libre. La résine est ensuite dissoute, emmenant avec elle le film de matériau localisé au-dessus de celle-ci. La dissolution de la résine est rendue possible grâce au profil en casquette qui empêche les flancs de la résine d'être recouverts par le

matériau lors de son dépôt : cette technique est donc restreinte aux techniques de dépôt directives comme l'évaporation. Elle impose que le dépôt soit réalisé à faible température (< 100 °C) car la résine possède une faible résistance thermique. Le lift-off est adapté à l'évaporation et la pulvérisation cathodique.

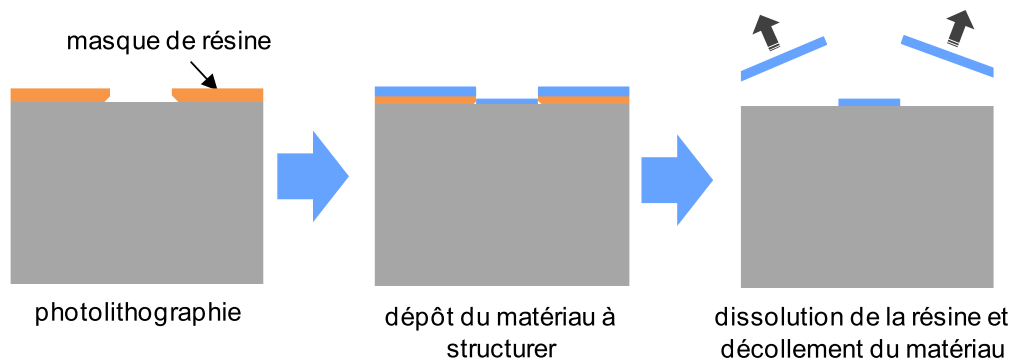


Figure III.5 : le procédé de lift-off

2. Structuration 3D d'un substrat en silicium

En utilisant les techniques citées ci-dessus, il est possible d'ajuster finement les dimensions des structures 3D, afin de maximiser les performances des microsystèmes de stockage. Il est donc pertinent d'intégrer des considérations géométriques à l'étude.

2.1. Considérations géométriques et gain de surface

La topologie 3D permet de générer une grande surface spécifique sans augmenter l'empreinte surfacique sur le substrat. On définit le gain de surface G comme le rapport entre la surface développée 3D (qui intègre l'aire latérale des structures 3D) et l'empreinte surfacique 2D. G représente donc un facteur multiplicatif de la surface planaire. L'état de l'art des microbatteries en chapitre I et des micro-supercondensateurs en chapitre II a dévoilé deux échelles dans la fabrication de ces dispositifs en 3D, qui aboutissent à des performances différentes. Les nanostructures, dont la dimension latérale d'une structure simple est de l'ordre de 50 à 500 nm, permettent d'atteindre des gains significatifs (G peut atteindre 65 [45]) mais ne permettent pas de déposer des épaisseurs de matériau importantes [45], [48], [57]. L'épaisseur est en effet limitée par l'espace entre deux structures, qui doit être faible pour augmenter la densité de structure, et donc le gain de surface. Grâce à cette faible épaisseur de matériau actif, les performances en puissance des électrodes 3D nanostructurées sont particulièrement importantes. Mais le grammage de l'électrode finale et donc son énergie surfacique ne dépassent pas toujours ceux d'une électrode planaire. De plus, ces nanostructures 3D sont en général très flexibles et semblent donc difficilement utilisables pour un système complet dont le procédé de fabrication comporte de nombreuses étapes successives comme l'utilisation du procédé d'enduction centrifuge de résine visqueuse qui peut détruire ce réseau de nanostructures. A l'opposé, les gains obtenus avec des microstructures sont généralement moins élevés (les valeurs

maximum de G dans la littérature sont de 20 à 30 [114]) mais la robustesse est plus importante que celle des nanostructures. Par ailleurs, il est intéressant de laisser suffisamment d'espace entre deux structures pour permettre le dépôt de couches de matériaux actifs d'épaisseur proche de celle des dispositifs planaires, et d'augmenter de façon conséquente les grammages. Alors que la puissance surfacique est peu augmentée, l'énergie surfacique se trouve grandement améliorée.

Dans cette thèse, la motivation première est d'augmenter l'énergie des micro-dispositifs et c'est pourquoi l'échelle micrométrique a été choisie. Notre approche consiste à concevoir des structures rigides présentant des gains significatifs et compatibles avec les procédés de microfabrication industriels. L'espace entre deux structures doit permettre le dépôt des différentes couches qui composent la microbatterie concentrique (1 isolant, 2 collecteurs de courants, 2 électrodes et un électrolyte) ou l'électrode interdigitée de supercondensateur (1 isolant, un collecteur de courant et une électrode). Les matériaux actifs doivent avoir une épaisseur suffisante pour augmenter sensiblement la quantité de matériaux actifs.

Pour atteindre cet objectif, nous avons développé une topologie 3D qui consiste en un réseau de microtubes ou de micropiliers rectilignes, en utilisant un procédé combinant photolithographie et gravure profonde réactive. Pour des microtubes, G est donné par :

$$G = \frac{S_{2D} + S_{latérale}}{S_{2D}} = 1 + \frac{S_{latérale}}{S_{2D}} = 1 + \frac{P_{int} \times h_{int} + P_{ext} \times h_{ext}}{SP^2} \quad (III.1)$$

où SP est le pas de répétition de la structure, c'est-à-dire la somme du diamètre externe ϕ_{ext} et de l'espace entre deux structures ; P_{int} et P_{ext} sont les périmètres interne et externe de la base des tubes ; et h_{int} et h_{ext} sont les hauteurs interne et externe des microtubes. La Figure III.6 représente schématiquement ces variables. ϕ_{int} correspond au diamètre interne d'un tube. Pour les piliers, l'équation se simplifie en

$$G = \frac{S_{2D} + S_{latérale}}{S_{2D}} = 1 + \frac{S_{latérale}}{S_{2D}} = 1 + \frac{P_{ext} \times h_{ext}}{SP^2} \quad (III.2)$$

G augmente avec la densité des structures : plus les structures sont proches, c'est-à-dire SP est petit, plus le gain sera important.

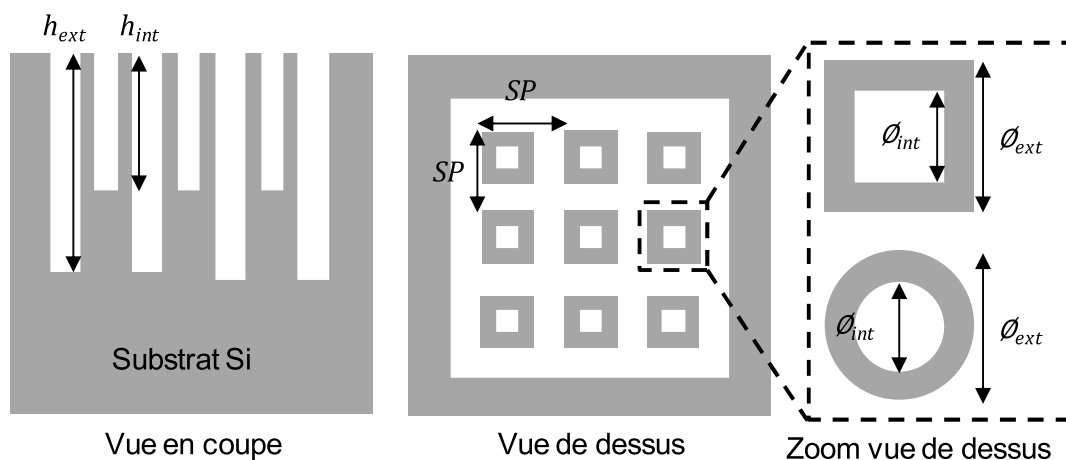


Figure III.6 : Vue schématique des microtubes

Si le gain est évidemment plus important pour des tubes à base carré, les procédés de gravure comme ceux utilisés dans cette thèse ont tendance à lisser les arêtes vives. Les gains réellement obtenus prendront donc une valeur comprise entre celle obtenue théoriquement pour une structure à base carré et une structure identique mais à base ronde.

Dans la suite de ce document, la notation $SP / \varnothing_{ext} / \varnothing_{int}$ sera utilisée pour décrire les microstructures, où chaque valeur est donnée en micromètres.

Le gain n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour la conception des structures 3D. C'est la multiplication du gain par l'épaisseur de matériau actif déposé qui régit le grammage final du système. En augmentant SP , on augmente cette épaisseur et on diminue donc la proportion de matériau inactif (substrat et collecteurs de courant). Mais il existe également des limites inhérentes aux techniques de microfabrication (lithographie, dépôt et gravure). Les épaisseurs des couches déposées doivent être en adéquation avec la technique de dépôt envisagée, c'est-à-dire l'ALD pour la microbatterie concentrique. Les vitesses de croissance en ALD étant faibles, il est raisonnable d'avoir des couches d'épaisseurs inférieures à celles des microbatteries planaires (l'épaisseur totale de la microbatterie 2D est de quelques microns jusqu'à 10 μm) réalisées par pulvérisation cathodique. C'est pourquoi nous avons fixé à 1 μm la distance entre 2 structures, afin de pouvoir déposer 500 nm de matériau sur chaque flanc : l'isolant (50 nm), les 2 collecteurs de courant (épaisseur $<50 \text{ nm} \times 2$), les 2 électrodes (100 à 200 nm) et l'électrolyte (50 à 100 nm). L'épaisseur des matériaux d'électrodes est inférieure d'un facteur <20 à celle des microbatteries planaires [15], il faut donc, à capacité volumique équivalente, $G > 20$ pour que ces microbatteries 3D permettent d'augmenter l'énergie stockée. Pour les microsupercondensateurs 3D, le dépôt électrolytique permet d'envisager des épaisseurs plus importantes.

Enfin, il existe une limitation mécanique. Selon la théorie des poutres, la contrainte max σ exercée sur une poutre encastree (ici dans le substrat) en flexion est proportionnelle à :

$$\sigma \propto \frac{\varnothing_{ext}}{2} \times \frac{1}{I_G} \leftrightarrow \sigma \propto \frac{\varnothing_{ext}}{2} \times \frac{1}{\frac{\varnothing_{ext}^4 - \varnothing_{int}^4}{12}} \quad (\text{III.3})$$

où I_G est le moment quadratique (en m^4), qui dépend de la forme de la base de la poutre. Plus les microstructures 3D sont fines, et plus leur robustesse mécanique diminue. Les structures profondes auront tendance à se déformer (voire se casser si le matériau a un comportement fragile comme le silicium) et à venir en contact les unes par rapport aux autres, perdant ainsi une partie de leur surface. C'est par exemple la raison qui a poussé W. Wang et al. [45] à chercher à réaliser un réseau de nanofils verticaux solidifiés par des excroissances horizontales entre chaque nanofil plutôt que d'avoir un tapis de nanofils de grande longueur ($> 50 \mu\text{m}$) et droit. Pour un gain de surface et un espace entre 2 structures équivalents, on cherchera à privilégier les structures les plus robustes.

En fixant la distance qui sépare 2 structures à 1 μm , c'est-à-dire $SP = \varnothing_{ext} + 1$, on peut tracer l'évolution du gain d'une structure simple comme un pilier carré. La Figure III.7(a) montre l'évolution de G en fonction de \varnothing_{ext} pour un réseau de piliers de 50 μm de profondeur de dimensions $\varnothing_{ext} + 1 / \varnothing_{ext} / 0$. On voit que G est maximal (51) pour $\varnothing_{ext} = 1$. Cependant, d'après l'équation I.3, la résistance mécanique de cette structure sera inférieure à des piliers de diamètre supérieur et des essais préliminaires à cette thèse ont montré que la résistance

mécanique de piliers 2/1/0 n'était pas suffisante lorsque les profondeurs de gravure atteignent plusieurs dizaines de micromètres. La Figure III.7(b) montre que cette géométrie de piliers 2/1/0 conduit aux mêmes valeurs de G que des tubes 4/3/1, en considérant une profondeur interne des tubes égale à 100% de la profondeur externe (le pourcentage gravure interne/gravure externe est à prendre en compte car les vitesses de gravure en gravure ionique profonde réactive utilisée pendant cette thèse dépendent de la géométrie). La résistance mécanique de tubes 4/3/1 est très supérieure à celle de piliers 2/1/0 et permet d'atteindre des profondeurs importantes (par exemple, 100 μm) tout en gardant des structures rigides. C'est pourquoi nous avons fixé un côté de 3 μm pour la majorité des structures de cette thèse. Cependant, nous montrerons plus tard dans ce chapitre que la profondeur de gravure interne ne vaut que 50% de celle à l'extérieur. La courbe grise est donc plus représentative des gains de surface que l'on peut atteindre. La profondeur de ces tubes n'est pas limitée par la résistance mécanique, mais par la sous-gravure, c'est-à-dire l'érosion latérale liée à une gravure pas complètement anisotrope, qui a lieu lors du procédé de DRIE. Plus la profondeur recherchée est grande et plus le procédé de gravure est long, entraînant une sous-gravure plus importante et donc une érosion des flancs des tubes, qui dans les cas extrêmes disparaissent complètement. Bien qu'ils ne montrent pas des gains aussi élevés que les tubes, on réalise également des piliers 4/3/0 car les profondeurs que l'on peut atteindre sont plus importantes du fait de l'épaisseur des flancs moins limités par la sous-gravure, grâce à leur épaisseur de 3 μm , contre 1 μm pour les tubes 4/3/1.

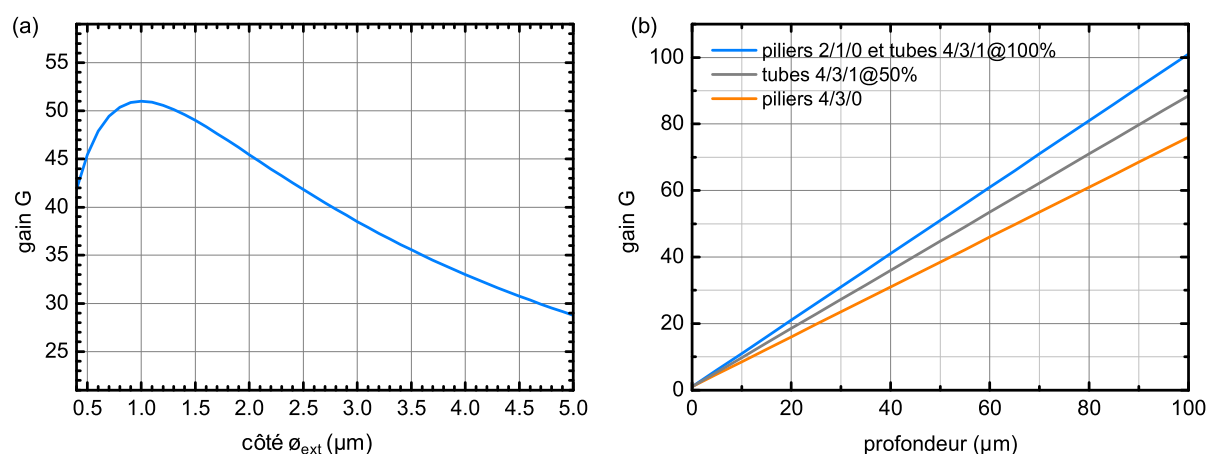


Figure III.7 : Gain théorique en fonction des paramètres géométriques. Gain en fonction du côté de piliers carrés de 50 μm de profondeur espacés de 1 μm (a) et gain en fonction de la profondeur de 3 géométries (b).

On peut voir sur la Figure III.7 que pour $G = 20$ et donc atteindre les performances des microbatteries planaires, il faut réaliser un pilier 4/3/0 de plus de 25 μm , alors qu'un tube 4/3/1 de 19 μm est suffisant. C'est en définitif la faisabilité technique du procédé de gravure de telles structures, liée en majorité à la sous-gravure, qui détermine celle qui permet d'atteindre le gain le plus important.

Le choix de la géométrie des microstructures (forme de la base et espacement entre deux structures) est un compromis entre le gain de surface, l'épaisseur des matériaux à déposer, la résistance mécanique et les limites des procédés de microfabrication.

2.2. Procédé de microfabrication du substrat 3D

Les substrats utilisés pour réaliser tous les échantillons de cette thèse sont des wafers de silicium orientés (100) d'un diamètre de 3" et d'une épaisseur de 400 μm . Le procédé de fabrication (Figure III.8) autorise également l'utilisation de wafers moins épais. La première étape du procédé consiste à réaliser des motifs de résine par photolithographie. C'est ensuite une étape de DRIE qui permet de réaliser les structures 3D. Après avoir éliminé la résine restante, les croissances successives d'une couche isolante et d'un collecteur de courant sont réalisées par ALD.

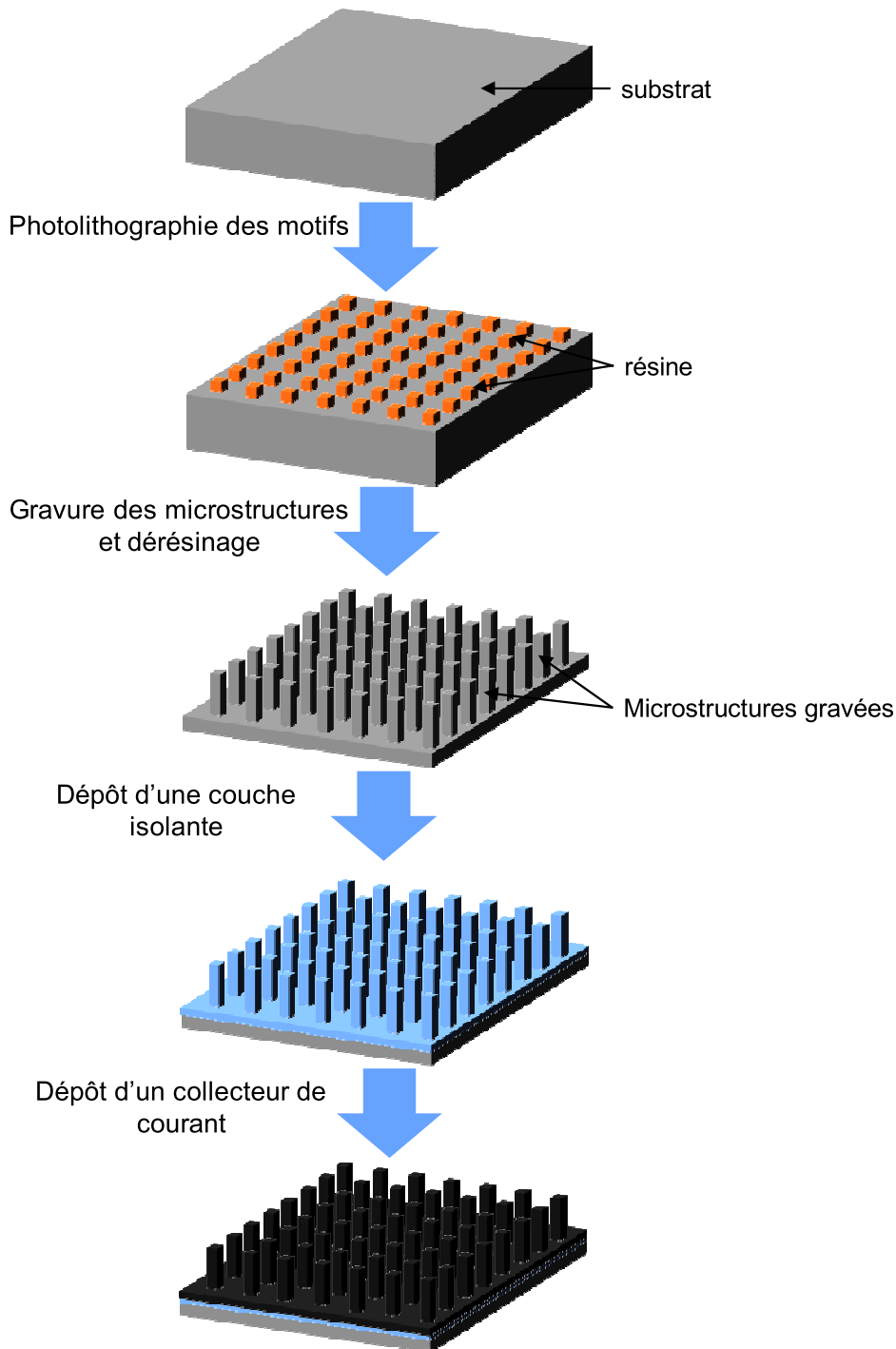


Figure III.8 : Vue générale du procédé de fabrication d'un substrat 3D

2.2.1. Photolithographie des motifs

Le procédé standard de photolithographie pour aboutir à la réalisation des motifs de résine se déroule selon les étapes suivantes:

- Le wafer est placé sur une plaque chauffante à 180°C pendant 10 min pour déshydratation.
- Un promoteur d'adhérence de type HMDS est ensuite étalé par enduction centrifuge.
- Une épaisseur uniforme de 3,7 μm de résine positive SPR220 est obtenue par enduction centrifuge. Elle est recuite sur plaque chauffante à 110°C pendant 5 min pour évaporer le solvant et être durcie.
- Avant son insolation, la résine est relaxée pendant au minimum 2h à l'air. Lors de l'étape d'insolation, la résine est exposée à une dose de 75 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ à travers les motifs du photomasque.
- Après une relaxation d'au moins 2h, un recuit post-exposition à 110°C pendant 5 min permet de compléter la photo-réaction.
- Un développeur MF-319 est utilisé pour obtenir les différents motifs de résine (Figure III.9), définis selon le photomasque.

Le contrôle de ces différentes étapes est crucial car l'étape de gravure dépend de la géométrie des motifs.

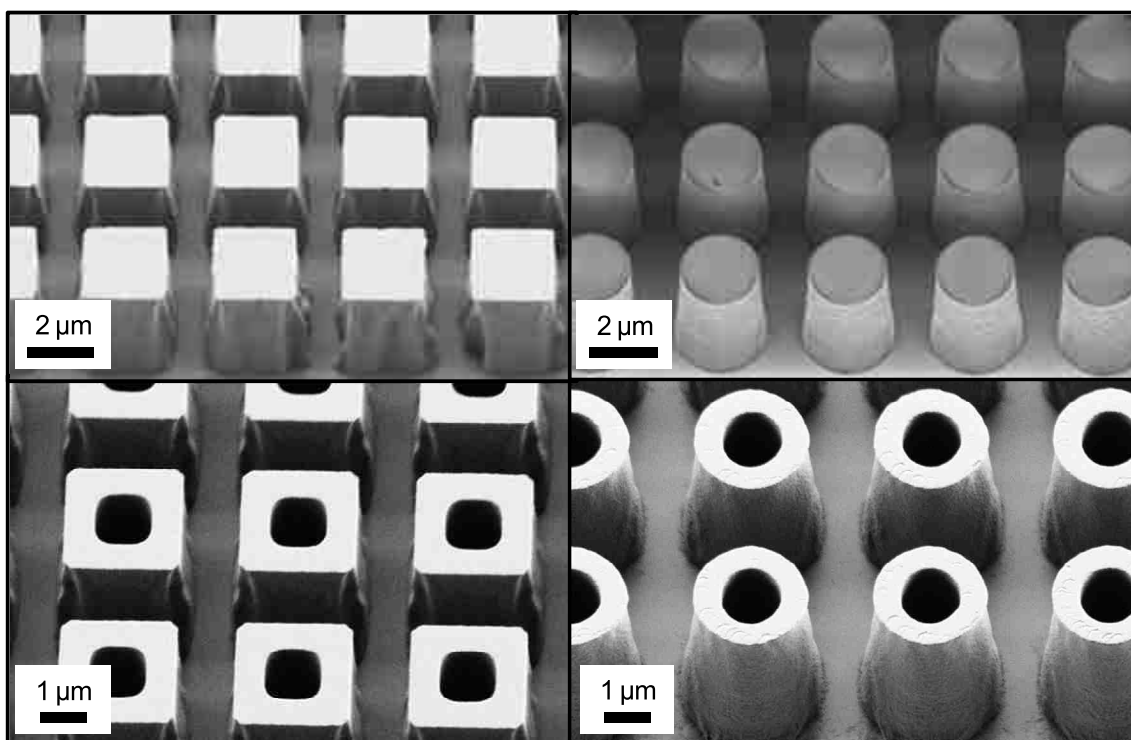


Figure III.9 : Vues MEB inclinées des motifs à base carré et circulaire de résine de dimensions 4/3/0 (en haut) et 4/3/1 (en bas) avant l'étape de gravure.

2.2.2. Gravure des microstructures et élimination de la résine

Après le développement de la résine, la gravure des microstructures est faite par DRIE en utilisant un procédé Bosch. Il consiste en deux étapes :

- une étape de gravure pendant 3.3s. Un mélange de SF₆ à 450 sccm et d'O₂ à 45 sccm est introduit dans la chambre. La source plasma ICP opérant à 13.56 MHz est portée à 2500 W et la source RF (380 kHz) à 45 W.
- une étape de passivation pendant 2,4s. L'espèce C₄F₈ sous forme gazeuse est introduite à 100 sccm dans l'enceinte de gravure puis le gaz est ionisé par la source plasma ICP portée à 1000 W. La puissance RF est nulle.

En répétant ces opérations, on obtient une vitesse de gravure moyenne de 2.9 μm/min.

Une fois l'échantillon gravé à la profondeur désirée, la résine et le polymère déposé sur les flancs des structures 3D lors du procédé Bosch sont éliminés en 2 étapes. D'abord, l'échantillon est placé dans une solution EKC265 pendant 5 min chauffée à 70°C. Après rinçage et séchage, il est placé dans un bâti TEPLA permettant de générer un plasma O₂, de forte puissance (jusqu'à 1000 W) permettant de nettoyer les résidus de résine. La Figure III.10 présente des micropiliers et microtubes typiquement obtenus.

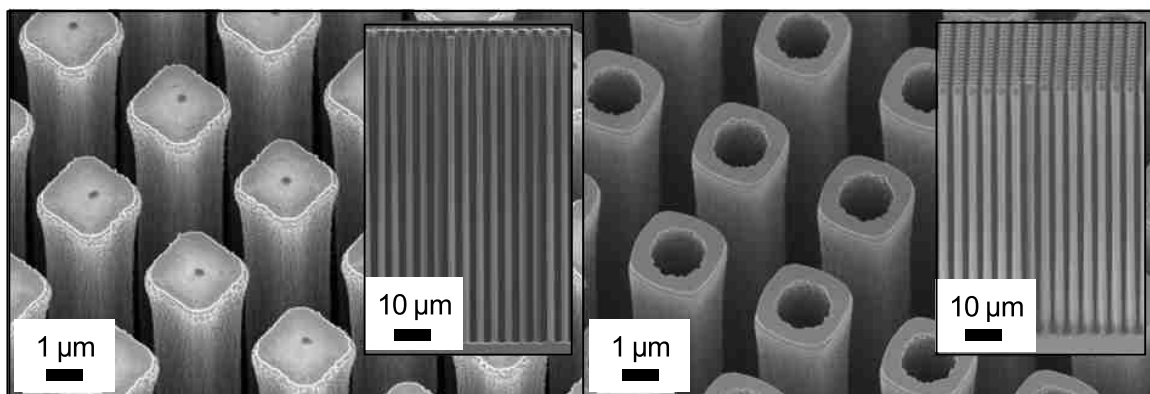


Figure III.10 : Vues MEB inclinées de piliers à base carré de 70 μm de profondeur (à gauche) et de tubes de 55 μm (à droite).

Les tubes obtenus à partir de masques de dimensions 4/3/1 montrent des vitesses de gravure à l'intérieur et à l'extérieur de la structure différentes, comme illustré par la Figure III.11. Un échantillon de tubes de 22 μm (l'image présentée est inclinée) a été découpé au FIB. La tranche a ensuite été imagée. On peut voir que la hauteur externe du tube est égale au double de la hauteur interne. Chaque échantillon gravé n'a pas été systématiquement coupé au FIB, et on considère dans la suite de cette étude que ce ratio h_{ext}/h_{int} est toujours égal à 2.

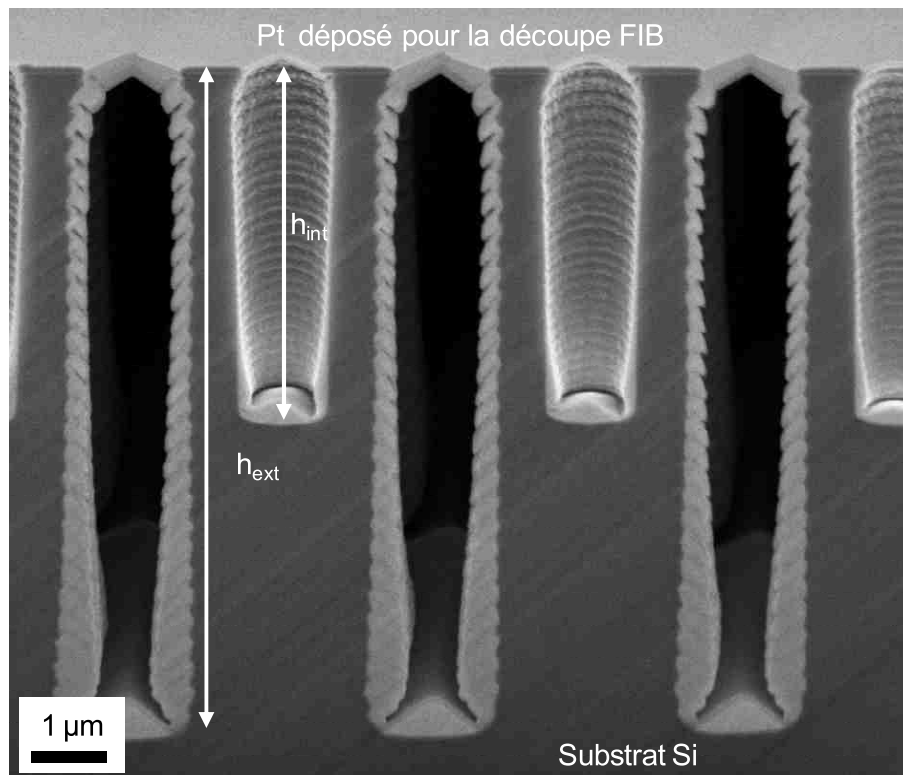


Figure III.11 : Vue MEB d'une coupe de microtubes réalisée par FIB.

Les ondulations de la surface des parois de silicium que ces images mettent également en évidence ne posent pas de problème particulier pour notre application. Au contraire, les ondulations sont bénéfiques pour augmenter l'adhésion des couches déposées. Elles apportent aussi un gain de surface supplémentaire théorique. En pratique, elles sont trop petites et elles seront lissées par les dépôts successifs de matériaux. En faisant le parallèle avec l'état de l'art, on peut les considérer comme une nanostructuration additionnelle et donc, par cet effet de lissage, les gains de surface diminuent jusqu'à disparaître lorsque les couches déposées sont plus épaisses que la profondeur de ces nanostructures [57]. Lors de la lithographie, le contrôle de la durée de l'étape de développement est primordial pour avoir un résultat reproductible lors de l'étape de gravure. La différence d'épaisseur de la couronne des tubes de la Figure III.12 à base ronde (a) et à base carrée (b) de même profondeur provient de variations lors de l'étape de lithographie.

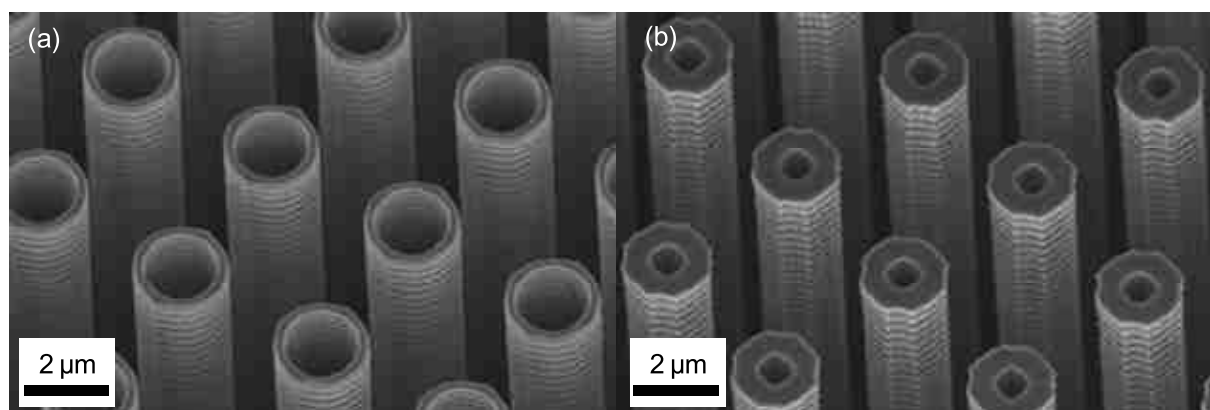


Figure III.12 : Vues MEB inclinées de tubes à base ronde (a) et carrée (b).

Comme on peut le voir sur la Figure III.13, les structures ont tendance à devenir de plus en plus étroites à mesure que la gravure est profonde (phénomène de sous-gravure), car le procédé n'est pas complètement anisotrope. La vitesse de sous-gravure latérale vaut $\sim 1\%$ de la vitesse de gravure verticale. Ainsi, des structures de dimensions théoriques $4/3/0$ (celle du masque de résine) gravées à une profondeur de $90\ \mu\text{m}$ ont des dimensions réelles de $4/1,2/0$ (1 % sur chaque face d'un pilier). Une gravure trop profonde des tubes entraîne l'érosion complète des flancs, comme c'est le cas sur la Figure III.13(c). Lors d'une gravure trop profonde des piliers comme sur la Figure III.13(d), leur résistance mécanique diminue et les contraintes de flexion qu'ils subissent augmentent et les déforment. La diminution des dimensions latérales des structures par rapport aux dimensions définies par le masque de résine peut être pris en compte de deux manières : dès la conception des masques optiques, en augmentant la dimension des motifs ; ou après l'étape de gravure, en déposant une couche d'un matériau isolant plus épaisse. C'est cette deuxième voie qui a été suivie dans cette étude, en déposant une couche d'alumine.

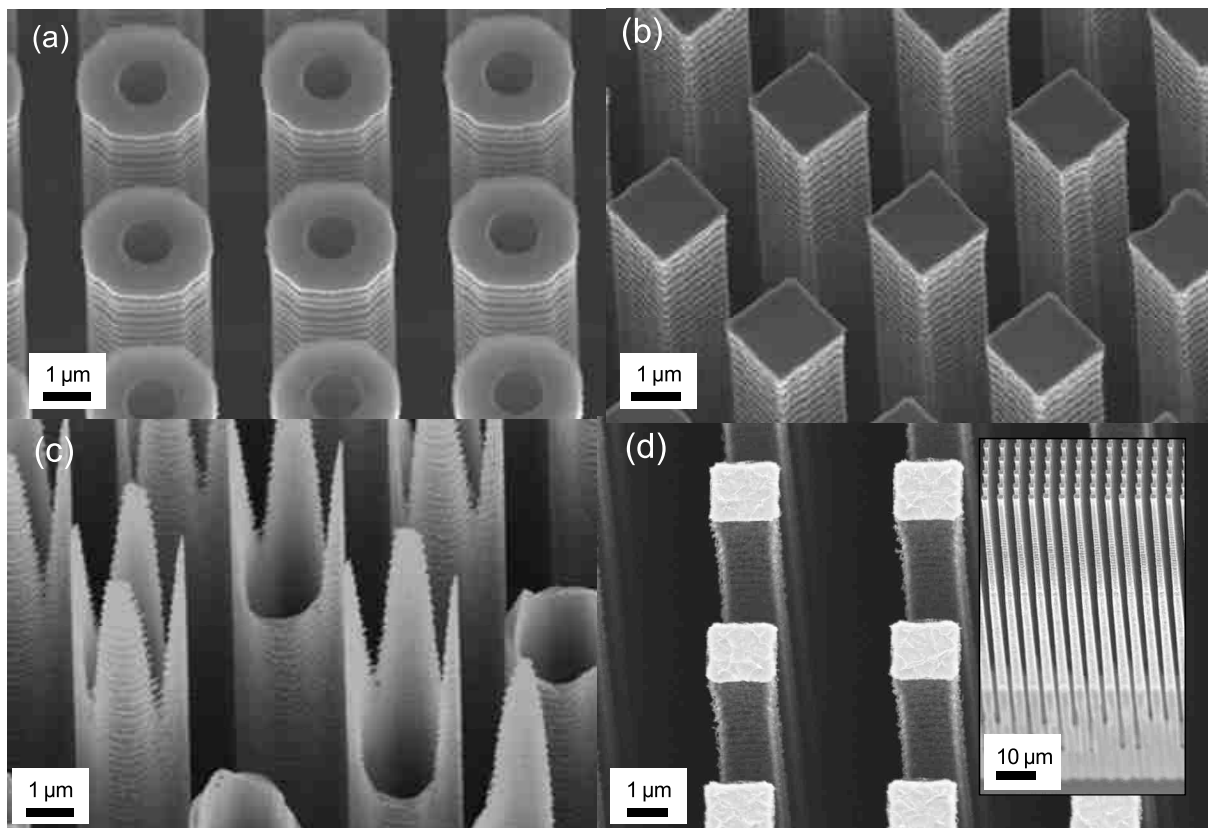


Figure III.13 : Microstructures obtenues avant et après élimination de la résine. Vue MEB à grossissement identique de tubes de $10\ \mu\text{m}$ (a); piliers de $40\ \mu\text{m}$ (b); tubes de $45\ \mu\text{m}$ (c); piliers de $90\ \mu\text{m}$ et vue à grossissement plus faible en insert (d).

2.2.3. Dépôt ALD d'une couche isolante d'alumine et d'un collecteur de courant de platine

Comme cela a été dit précédemment, des couches minces d'une excellente conformité peuvent être obtenues par ALD. Cette propriété repose sur le mode de croissance des films ALD : ils se forment par des réactions successives, séparées et autolimitantes (contrairement aux techniques de CVD) en phase gaz-solide, entre le précurseur volatil et des sites actifs sur la surface à revêtir. Pour illustrer ce procédé, la Figure III.14 décrit un

cycle ALD pour le dépôt d'alumine (Al_2O_3), qui a été utilisé comme couche isolante dans cette étude, à partir de deux précurseurs, le triméthylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ abrégé couramment TMA) et l'eau. Le procédé consiste en la répétition de cycles, où une monocouche de molécules de chaque précurseur sature la surface par chimisorption. Des liaisons hydrogènes pendantes existent à la surface du substrat (c'est notamment le cas pour les oxydes ; il existe une fine couche d'oxyde natif sur un substrat de silicium). Quand le premier précurseur gazeux (TMA) est introduit dans la chambre de réaction (a), l'adsorption autolimitante des molécules sur les groupements de surface disponibles a lieu. Lorsque la surface est saturée, le réactif ne réagissant ni avec les groupements méthyles terminant la surface, ni avec lui-même en phase gazeuse, il n'y a plus de réaction. Une étape de purge (b) grâce à l'introduction d'un gaz inerte (Ar ou N_2) permet d'éliminer l'excès de précurseur et les sous-produits de réaction (CH_4 qui est volatile). Le deuxième précurseur (H_2O) est introduit dans la chambre (c). La surface est exposée aux molécules de H_2O , qui réagissent de façon autolimitante avec les groupements de surface des molécules du premier précurseur adsorbé pour former Al_2O_3 . Une deuxième purge (d) permet de compléter le cycle. La surface est à nouveau terminée par des groupements OH et est prête pour le cycle suivant. Afin d'introduire une quantité suffisante de précurseur gazeux dans la chambre, il peut être nécessaire de chauffer le réservoir de précurseur. Comme les pressions de vapeur à température ambiante de TMA et H_2O sont élevées, il n'est pas nécessaire de chauffer les réservoirs de ces précurseurs.

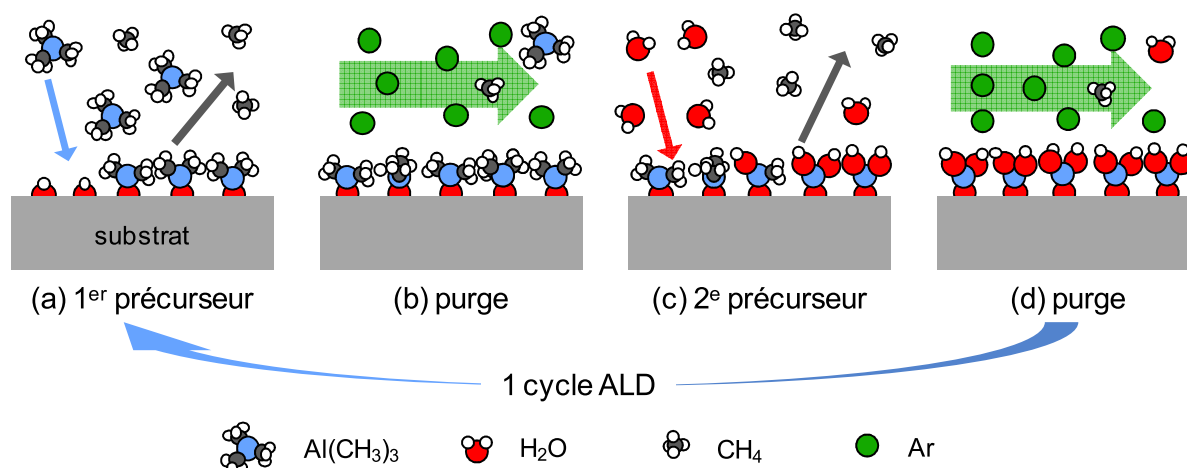


Figure III.14 : Illustration d'un cycle ALD d'alumine.

Les dépôts d'alumine et de platine ont été réalisés avec des procédés établis au laboratoire sur un bâti Beneq TFS200. Alors que le procédé ALD d' Al_2O_3 permet d'atteindre une croissance de 1,1 Å par cycle, le procédé ALD de platine atteint une vitesse du dépôt de l'ordre de 0,5 Å par cycle. Il met en jeu deux précurseurs : de l'eau maintenue à température ambiante et du (triméthyl)méthylcyclopentadiényle de platine ($(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Pt}$) chauffé à 54°C. Le platine a été choisi comme collecteur de courant pour sa stabilité chimique et électrochimique et car son dépôt par ALD est maîtrisé à l'IEMN. Nous ne souhaitons pas dans le cadre de cette thèse développer le dépôt ALD d'un autre métal utilisable en qualité de collecteur de courant. En raison du coût de ce métal, d'autres collecteurs de courant (nickel, aluminium, cuivre...) devront être envisagés pour une application pratique.

La fabrication d'électrodes 3D suivant le protocole explicité précédemment (photolithographie, gravure anisotrope du silicium, dépôt ALD d' Al_2O_3 et de Pt) a été

effectuée afin de réaliser les caractérisations matériau ainsi que les caractérisations électrochimiques en demi-cellule, à la fois pour les électrodes de microbatteries et de micro-supercondensateurs. En plus des motifs de piliers et de tubes, des murs (longueur = plusieurs millimètres et largeur = 3 μm) ont été réalisés (Figure III.15), notamment pour faciliter la mesure au MEB des épaisseurs des couches déposées car il est impossible de cliver en deux parties un pilier ou un tube de 3 μm de diamètre pour réaliser des vues en coupe au contraire de la structure 3D en forme de mur.

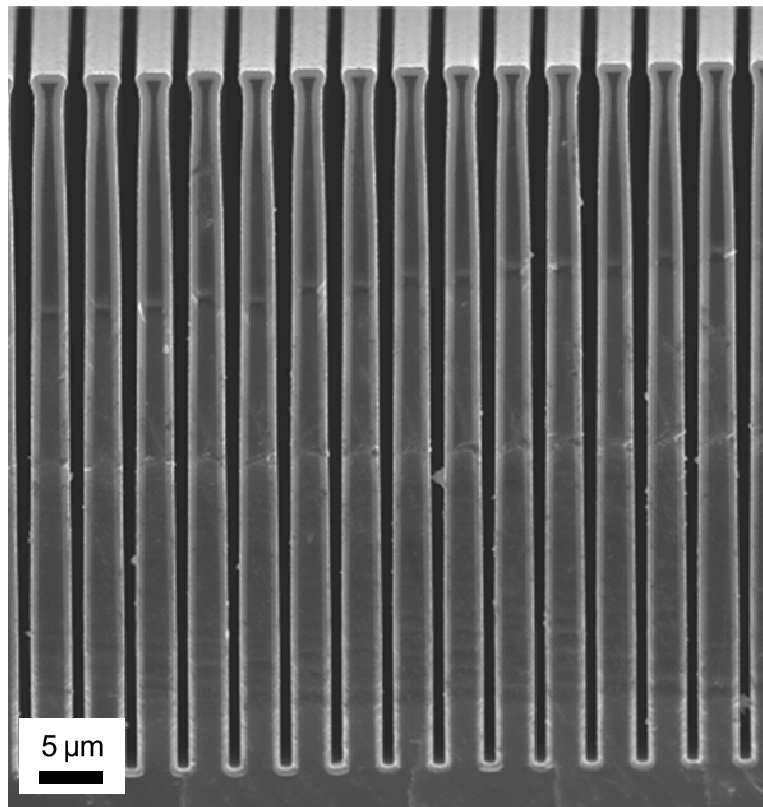


Figure III.15 : Coupe inclinée de micromurs après ALD d' Al_2O_3 et de Pt.

3. Développement d'un procédé de microfabrication de collecteurs de courant interdigités sur structures 3D à rapport d'aspect élevé

Pour réaliser un micro-supercondensateur avec deux électrodes les unes à côté des autres, la tendance est de réaliser des électrodes interdigitées, afin de réduire la largeur des électrodes et donc de minimiser l'ESR du dispositif. Afin de diminuer au maximum la contribution de l'électrolyte à l'ESR, on cherche aussi à minimiser la distance entre deux doigts interdigités. L'état de l'art [115], [116] a montré qu'il était possible d'atteindre des distances de l'ordre de 5 à 10 μm selon les matériaux actifs d'électrode. La réalisation d'électrodes interdigitées sur des structures 3D à rapport d'aspect élevé fabriquées par DRIE du silicium n'est pas triviale car les techniques de lithographie sont des procédés essentiellement planaires, avec une tolérance limitée pour les topographies non planaires.

Nous n'avons pas cherché à optimiser particulièrement la géométrie interdigitée (espacement entre deux doigts, dimensions d'un doigt), car elle est *in-fine* dépendante des conductivités respectives des matériaux d'électrode et de l'électrolyte. Nous sommes restés dans la gamme de dimensions de l'état de l'art car le but est de montrer une preuve de concept. Après le dépôt d' Al_2O_3 et de Pt, le procédé réside en deux étapes : la photolithographie permettant de réaliser un masque de résine comportant les motifs interdigités, et une étape de gravure du platine. La difficulté principale réside dans le fait que la photolithographie est essentiellement un procédé planaire. Deux générations de masques optiques ont été nécessaires pour aboutir à la réalisation d'électrodes de platine interdigitées sans court-circuit. Quant au procédé de gravure du platine, une gravure chlorée par plasma a été développée sur un bâti ICP-RIE Sentech etchlab SI 500. Le tableau III.2 présente les paramètres de gravure.

Tableau III.2 : paramètres de gravure du platine

Paramètres	Valeurs
Puissance RIE	100 W
Puissance ICP	200 W
Débit d'Ar	30 sccm
Débit de Cl_2	10 sccm
Pression	5 mT
Température	20 °C

La vitesse de gravure du platine sur une surface plane est de 0,78 nm/s. Ainsi, pour une couche de 50 nm de platine, il faut graver pendant 64s. Afin de s'assurer d'une gravure complète, on ajoute 20s de gravure supplémentaire. Pendant ce laps de temps, 5 à 6 nm d' Al_2O_3 sont gravés (la vitesse de gravure mesurée sur des échantillons de test de 0,28 nm/s). Il aurait également été possible de graver le platine par voie chimique, car celui-ci est connu pour être particulièrement sensible à l'eau régale.

3.1. Génération 1

La première génération développée consiste à réaliser le masque de résine sur les structures présentées dans la partie précédente de ce chapitre, sans modification du procédé (Figure III.16). La largeur d'un doigt est de 100 μm , et ils sont séparés par 20 μm .

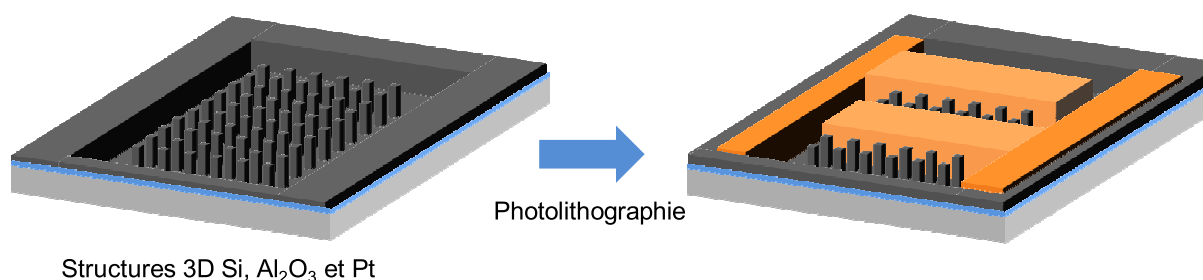


Figure III.16 : Schéma de la lithographie de génération 1. Légende : substrat Si (gris clair), couche d' Al_2O_3 (bleu), couche de Pt (gris foncé) et résine (orange).

Une résine AZ40XT a été utilisée. Particulièrement visqueuse, elle permet d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de 50 μm . Des essais avec les résines AZ4562 et AZ9260 ont également été menés sur des structures d'une profondeur d'au maximum 30 μm .

Comme on peut le voir sur les images de la Figure III.17(c) et (d), il est très difficile d'ouvrir la résine jusque'en bas des structures.

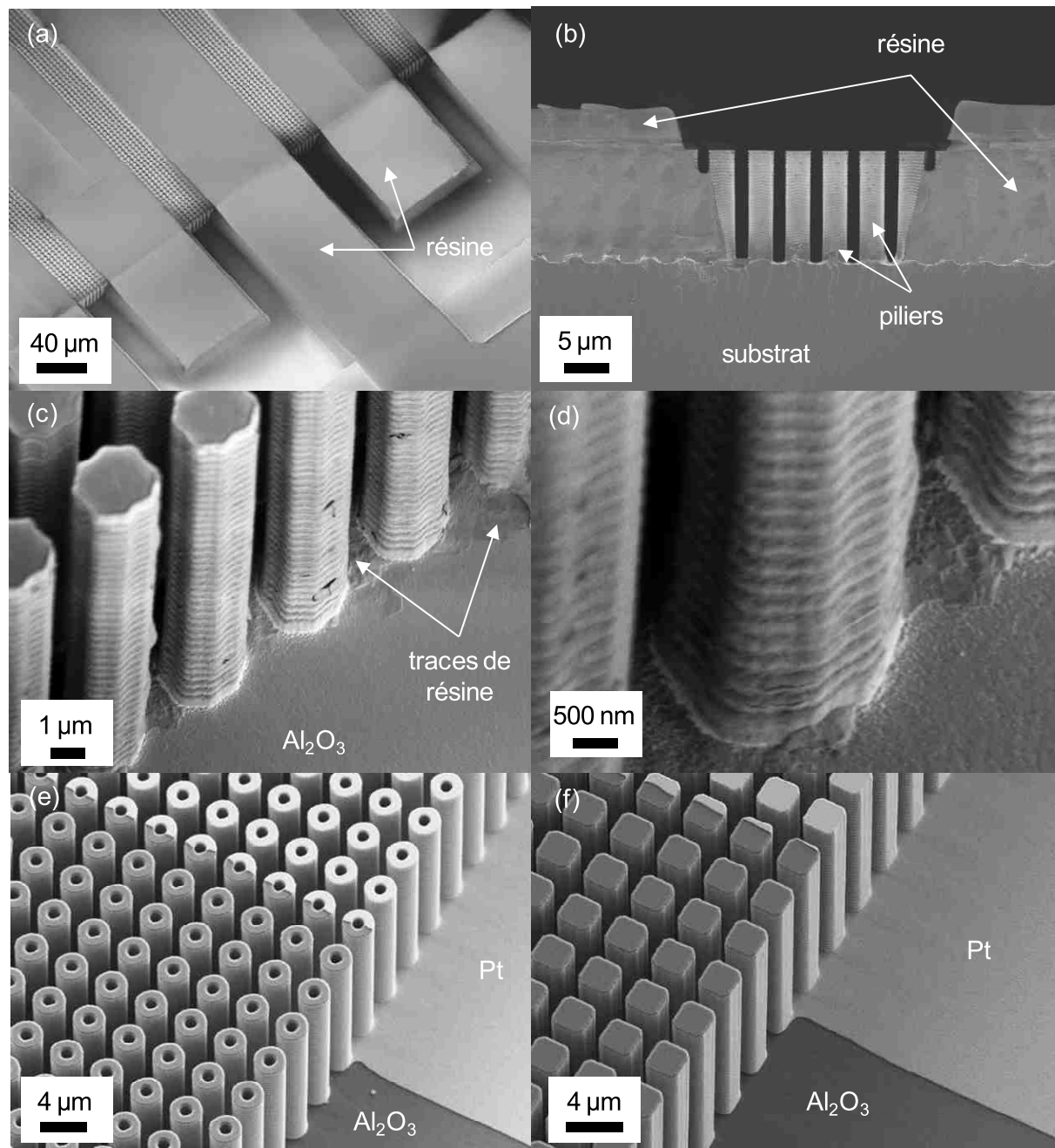


Figure III.17 : Vues MEB de la lithographie de génération 1 inclinée (a); en coupe (b); après gravure du platine (c) et zoom (d). Sur les vue de tubes (e) et de piliers (f), la résine a été éliminée par dissolution et plasma O_2 après la gravure du platine.

L'explication la plus plausible est un phénomène d'ombrage : les structures empêchent la lumière d'exposer la résine à leur pied lors de l'étape d'insolation. Après élimination de la résine, la totalité des échantillons ont présenté des courts-circuits lors des mesures

électriques. Cette raison nous a poussé à repenser la configuration interdigitée directement depuis la conception des microstructures 3D.

3.2. Génération 2

3.2.1. Conception des masques de génération 2

Afin de s'assurer de l'ouverture de la couche de résine, deux voies sont envisageables. Dans la première, le substrat est gravé entre les deux électrodes composées de piliers (Figure III.18, en haut), alors que la seconde voie consiste à créer une surface plane au même niveau que le haut des microstructures, sur laquelle est gravé le platine (Figure III.18, en bas) et qui s'apparente donc à l'ajout d'un mur entre 2 doigts d'une matrice de micropiliers ou de microtubes.

Du point de vue du parcours des ions entre les deux électrodes, la configuration sans murs semble idéale. Cependant, d'un point de vue de réalisation technologique, cette configuration n'est pas la plus simple à réaliser. Pour des structures très profondes et une distance entre deux doigts interdigités faible, l'épaisseur de résine doit être particulièrement élevée et la normalité des flancs doit être proche de 90°, contrairement à ce qui a pu être observé lors de la première génération (Figure III.17(b)).

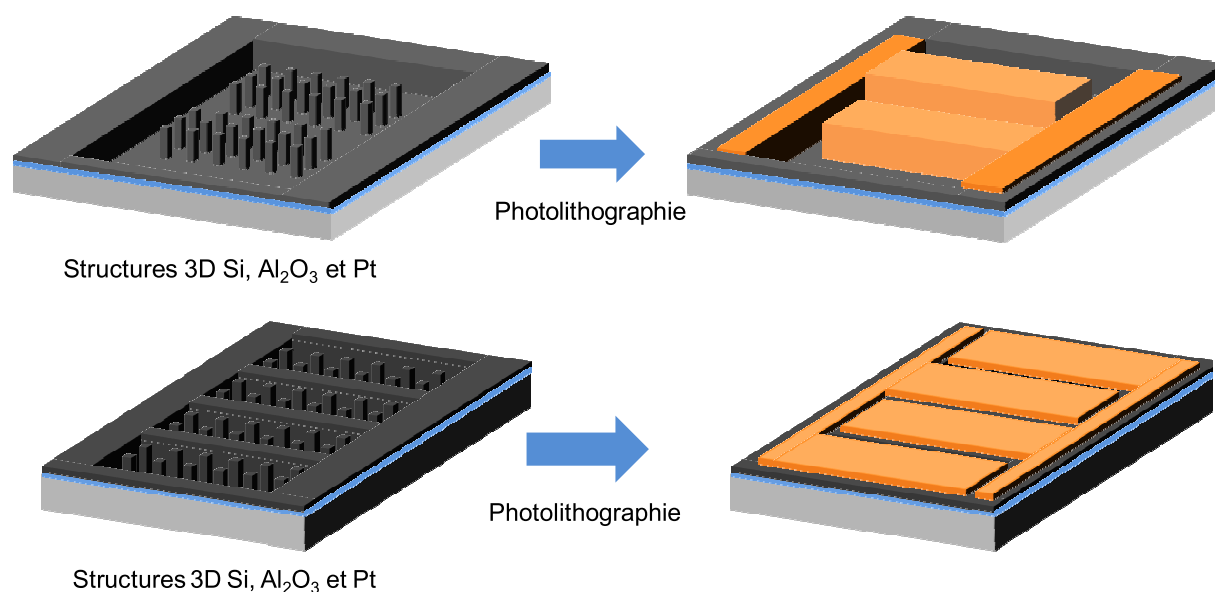


Figure III.18 : Schéma de la lithographie de deux doigts interdigités sans murs (en haut) et de quatre doigts avec murs (en bas), envisagée pour la génération 2.

Un jeu de masques a été conçu afin de déterminer la faisabilité de ces deux configurations. Le jeu de masques permet la fabrication de plusieurs micro-supercondensateurs. Le masque permettant de réaliser les microstructures 3D est séparé en deux régions. Dans la première, le substrat est masqué entre les motifs 3D (piliers ou tubes) pour qu'il ne soit pas gravé et donc laisse apparaître un mur de 17 μm de largeur comme on peut le voir sur le schéma de la Figure III.19. Dans la seconde, il n'est pas masqué, et le substrat sera gravé. Sur ce jeu de masque, les dimensions des tubes ont été augmentées à une valeur de 6/5/1,4. Bien que le gain théoriquement soit plus faible que pour les tubes 4/3/1, le gain obtenu en pratique

peut être supérieur car ces tubes peuvent être gravés plus profondément grâce à l'élargissement de la couronne annulaire du tube. Comme cette couronne a une épaisseur de $1,8 \mu\text{m}$ au lieu de $1 \mu\text{m}$, son érosion complète lors de la gravure est plus lente. De plus, en augmentant le diamètre du trou interne à $1,4 \mu\text{m}$, on augmente la surface et on facilite l'accès au plasma, ce qui permet d'augmenter la vitesse de gravure interne, pour dépasser potentiellement les 50% de la vitesse de gravure externe obtenue sur les microtubes 4/3/1, permettant de gagner de la surface développée.

Sur le masque des collecteurs de courant interdigités, il n'y a pas de différenciation entre les deux configurations. La distance entre les deux doigts interdigités de résine permettant de protéger les collecteurs de courant de chaque électrode lors de la gravure est de $9 \mu\text{m}$.

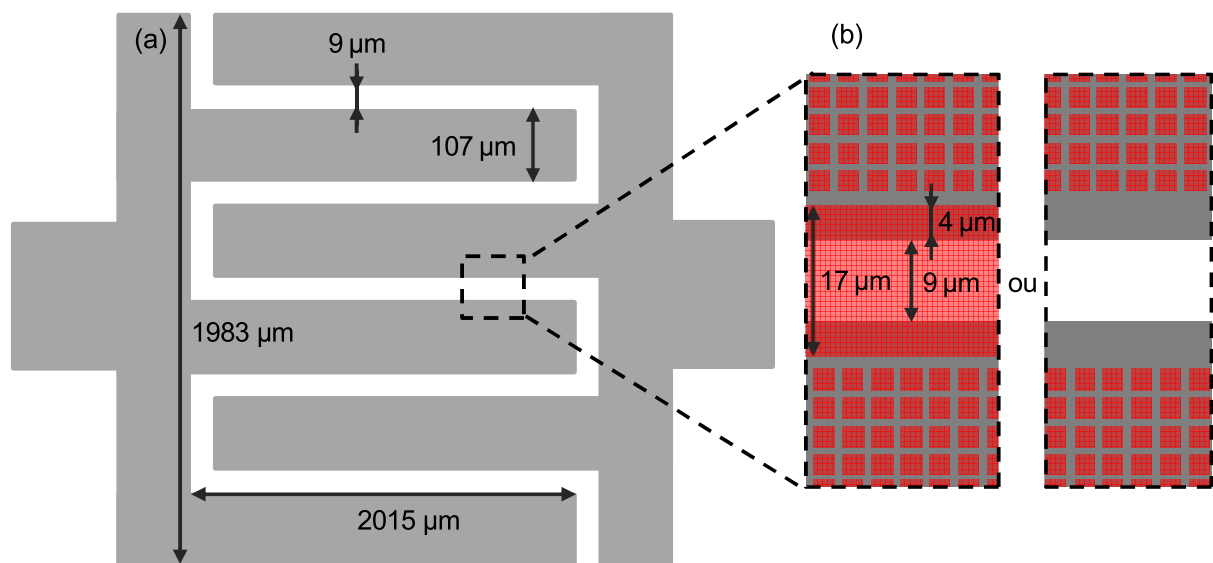


Figure III.19 : Vue schématique de dessus du masque des collecteurs de courant interdigité (a) ; zoom sur le masque des collecteurs (gris) et du masque des structures 3D (rouge) pour la configuration avec murs (à gauche) et sans murs (à droite).

Une électrode interdigitée compte 8,5 doigts (le doigt à chaque extrémité du système est deux fois moins large que les autres), pour une empreinte surfacique de $1,80 \text{ mm}^2$. L'empreinte surfacique du micro-supercondensateur en prenant en compte les deux électrodes et l'espace entre les deux électrodes est de $4,01 \text{ mm}^2$, soit 90% de surface active.

3.2.2. Procédé de fabrication de génération 2

Le procédé de fabrication est illustré par la Figure III.20 avec l'exemple des structures avec murs. Il suit les mêmes étapes que la génération 1 en utilisant les masques de génération 2.

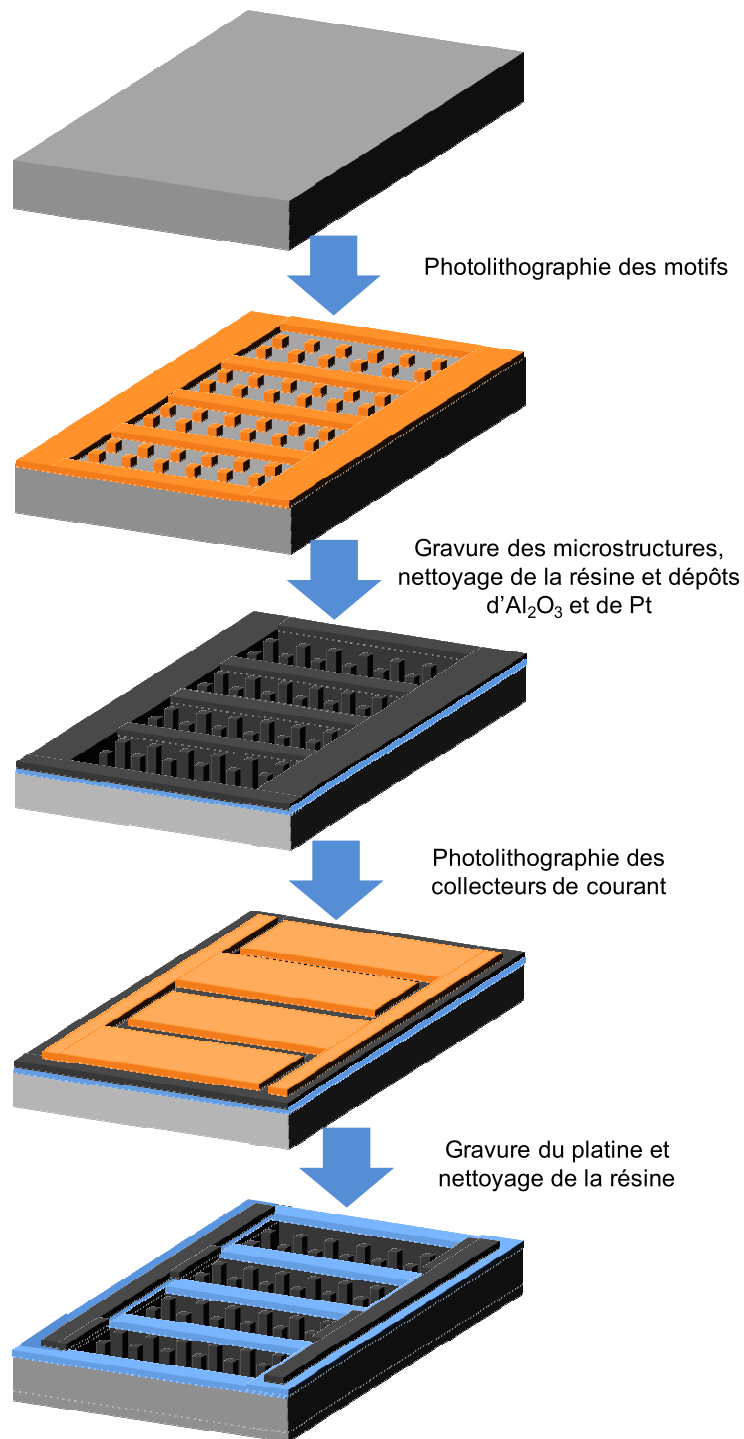


Figure III.20 : procédé de fabrication des collecteurs de courant interdigités de génération 2 avec murs.

La première lithographie permet de définir les motifs (Figure III.21). Le procédé de lithographie développé précédemment est réutilisé.

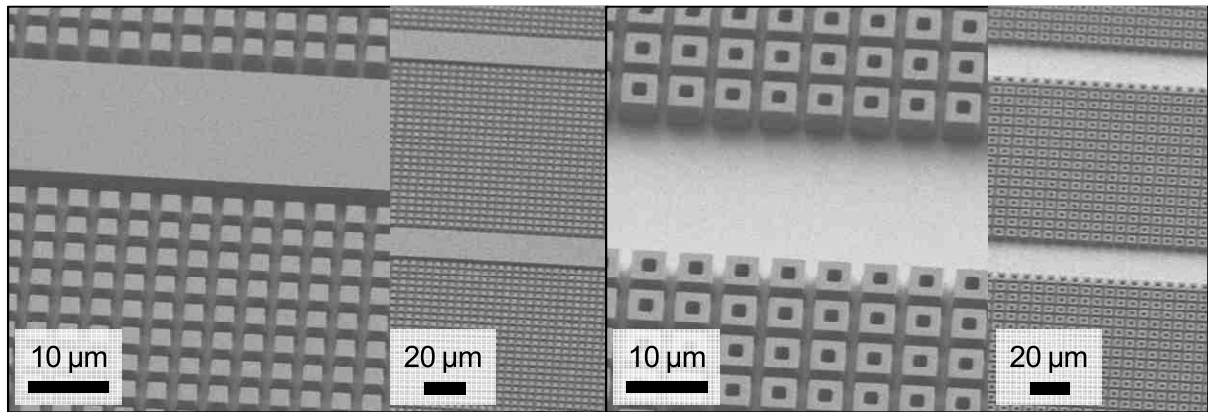


Figure III.21 : Images MEB inclinées de l'étape de photolithographie des microstructures de génération 2 ; piliers avec murs (à gauche) et tubes sans murs (à droite).

Le substrat est ensuite gravé pour fabriquer les microstructures (Figure III.22) avec le même procédé Bosch. Ici, les structures ont été gravées pendant 21 min. Comme la vitesse de gravure d'un procédé Bosch diminue lorsque la densité de motifs augmente, la profondeur obtenue est de 60 µm pour les piliers 4/3/0 et de 57 µm pour les tubes 6/5/1,4 pour les microstructures avec murs.

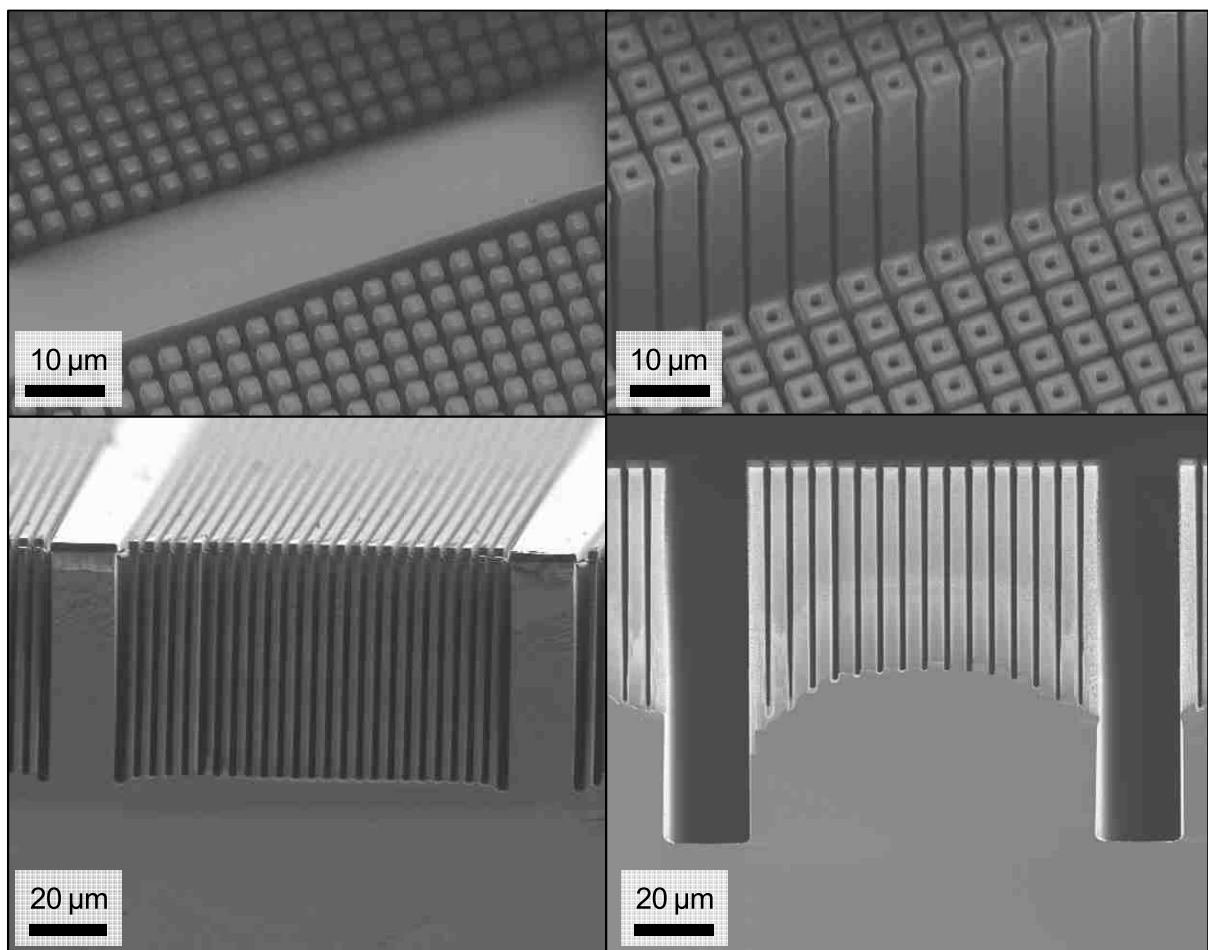


Figure III.22 : Images MEB inclinées et en coupe de l'étape de gravure des microstructures de génération 2 avant élimination de la résine ; piliers avec murs (à gauche) et tubes sans murs (à droite).

Pour les microstructures sans murs, on observe une augmentation de la profondeur à mesure que l'on se rapproche de la tranchée créée en deux doigts interdigités et également la profondeur plus importante de cette tranchée qui atteint 100 μm . Ses variations ont la même origine, l'augmentation de la vitesse de gravure en fonction de la densité de structures. Une telle profondeur rend d'autant plus difficile l'étape de définition des collecteurs de courant interdigités : la résine devra être ouverte et verticale sur une plus grande profondeur.

La résine photosensible et le polymère déposé lors du procédé Bosch sont ensuite nettoyés pour réaliser les dépôts ALD successifs d' Al_2O_3 et de Pt.

L'étape de photolithographie des collecteurs de courant 3D est particulièrement critique car elle peut mener à un court-circuit. Par exemple, sur l'image de droite de la Figure III.23, de la résine est restée présente après l'étape de développement. Ce défaut peut provenir d'une poussière sur le masque ou sur le substrat lors du procédé de lithographie. La résine restée entre les deux doigts interdigités empêche la gravure du platine, entraînant un court-circuit. Les fissures que l'on peut voir sur le zoom de la Figure III.23 n'affectent pas la gravure : elles sont en surface de la résine, mais ne traversent pas toute la résine jusqu'à la couche de platine.

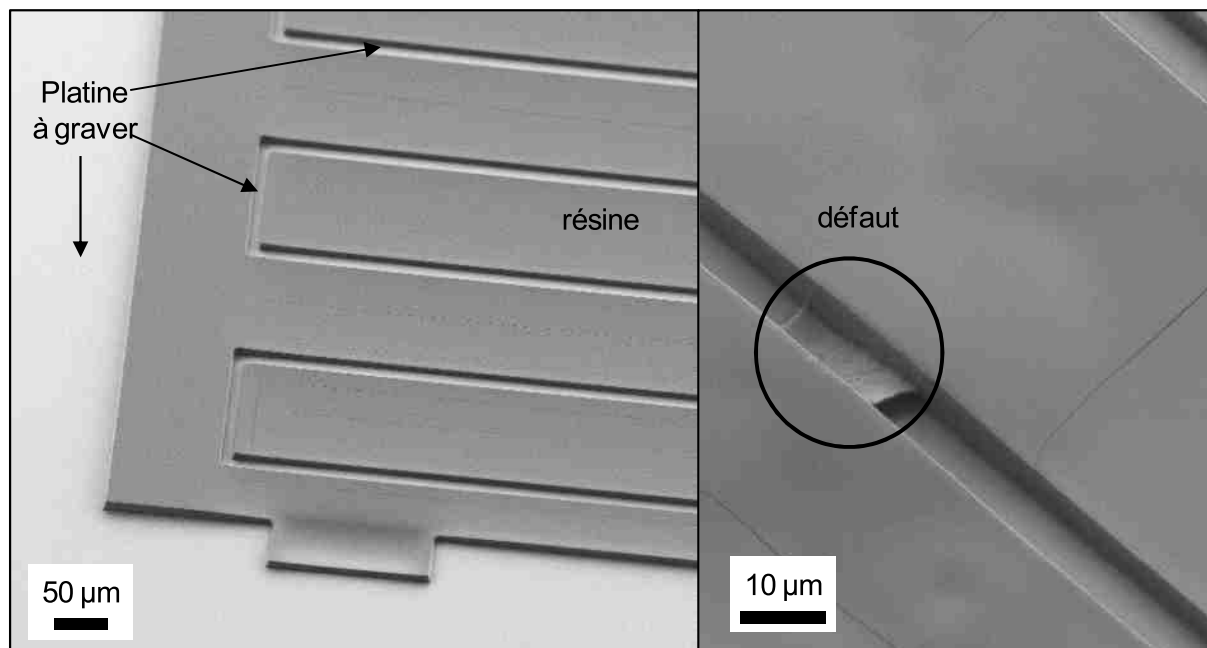


Figure III.23 : Etape de photolithographie des collecteurs de courant interdigités

Le défaut d'alignement constaté sur la Figure III.24 permet de mettre en évidence la planéité de la résine sur l'ensemble de l'échantillon, malgré le challenge technologique engendré par les structures 3D.

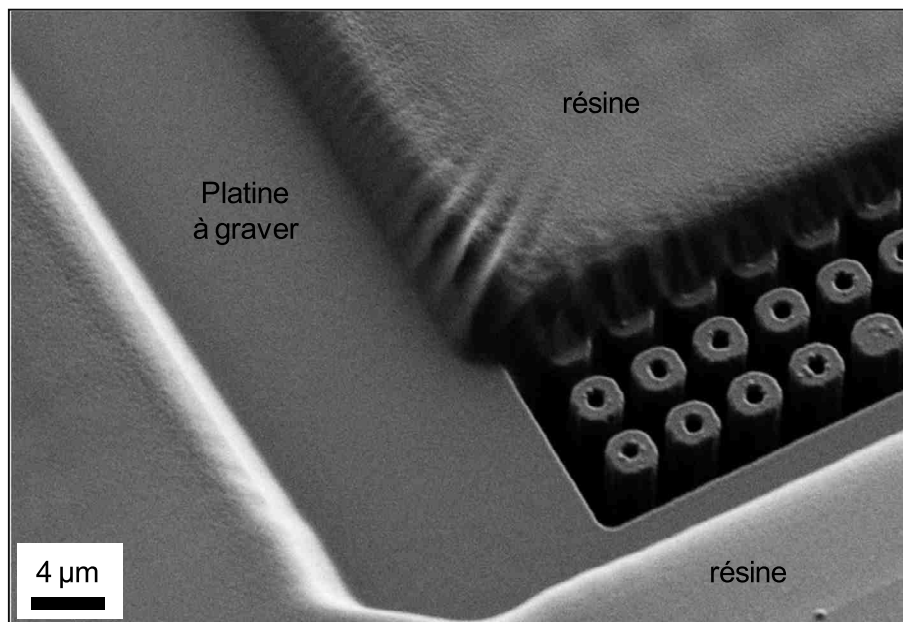


Figure III.24 : Photolithographie désalignée laissant apparaître les microstructures.

Lors des premiers essais, tous les collecteurs de courant interdigités en configuration sans murs ont présenté des courts-circuits. En revanche, quelques dispositifs avec murs ont été fonctionnels. Par la suite, seule la lithographie sans murs a été optimisée par soucis de temps. Le résultat obtenu après gravure du platine peut être observé sur les images au microscope optique de la Figure III.25.

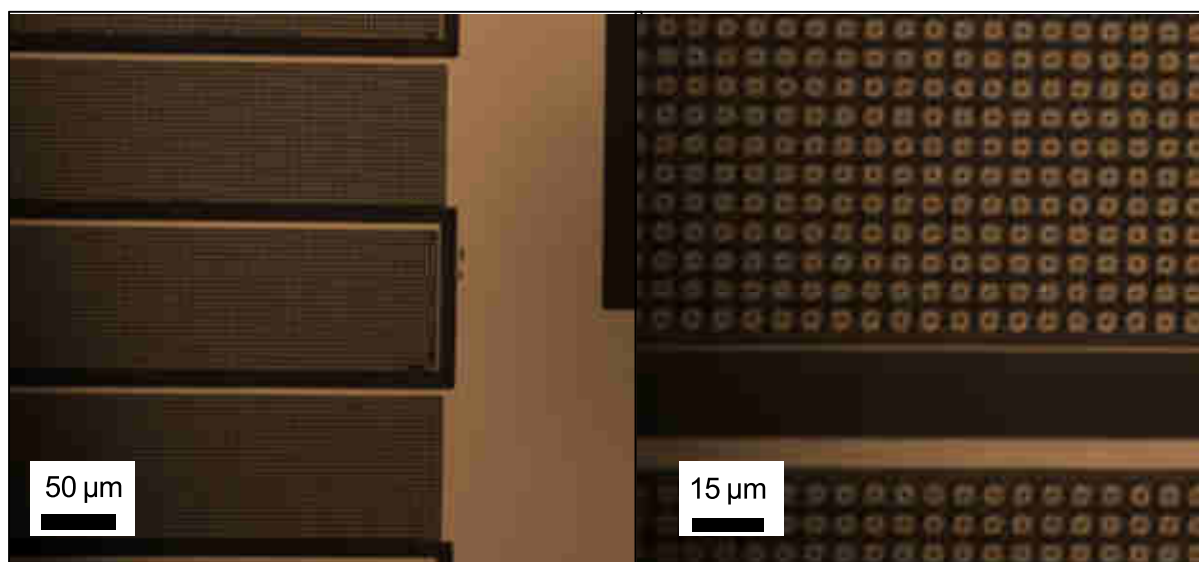


Figure III.25 : Images en microscopie optique des collecteurs de courant interdigités.

Des tests électriques ont montré que les collecteurs de courant 3D interdigités de génération 2 avec un mur entre les doigts étaient bien isolés. La technologie avec murs a donc été utilisée dans la suite de cette thèse pour la réalisation des micro-supercondensateurs interdigités.

4. Conclusion sur la structuration 3D du substrat

Ce chapitre a présenté la fabrication des collecteurs de courant 3D pour microbatterie concentrique et interdigités pour micro-supercondensateur. Le procédé technologique comprend plusieurs étapes. La première étape consiste à réaliser un masque de résine par photolithographie pour définir les motifs. La deuxième étape est une gravure par DRIE des microstructures. Lors de cette étape, la largeur des structures diminue par rapport au masque de gravure. Cette sous-gravure latérale atteint environ 1% de la gravure dans la direction normale à la surface du substrat et limite le rapport d'aspect des microstructures. Après élimination de la résine, les dépôts successifs d'une couche isolante (Al_2O_3) et d'un collecteur de courant (Pt) sont la troisième étape qui permet d'obtenir un substrat prêt pour le dépôt du matériau actif.

Des étapes supplémentaires de lithographie et de gravure localisée des collecteurs de courant sont nécessaires pour réaliser des électrodes interdigitées. Afin d'obtenir des électrodes sans court-circuit, des surfaces planes entre deux doigts interdigités de microstructures 3D ont été nécessaires. La géométrie des masques pour l'étape de gravure des microstructures a donc dû être adaptée. Cette technologie a été utilisée pour réaliser par la suite des dispositifs à électrodes interdigitées.

Les deux chapitres suivants sont dédiés à la réalisation et la caractérisation des matériaux d'électrodes et des microdispositifs réalisés sur ces microstructures.

Chapitre IV : Dépôt de couches minces par ALD pour microbatterie 3D

Ce chapitre vise dans un premier temps à démontrer l'augmentation de la capacité surfacique d'une électrode de microbatterie Li-ion en utilisant les substrats micro-structurés présentés précédemment. Pour cela, la première partie de ce chapitre est dédiée à la réalisation par ALD de films minces de TiO_2 comme électrode négative de microbatterie Li-ion. Un dépôt conforme est réalisé sur différents substrats 3D et les performances sont comparées à une électrode plane. Dans un deuxième temps, nous avons cherché à réaliser un matériau d'électrolyte conforme sur ces microstructures 3D. Nous avons sélectionné la même technique de dépôt que pour l'électrode négative de TiO_2 pour sa capacité à produire des films conformes et compacts d'une part mais aussi pour avoir une enceinte de dépôt commune à toutes les couches minces d'autre part. Cette deuxième partie présente donc le développement d'un procédé ALD de Li_3PO_4 et s'achève sur la fabrication d'un empilement TiO_2 - Li_3PO_4 sur les microstructures 3D. Il s'agit d'une étape supplémentaire vers la réalisation d'un prototype de microbatterie 3D concentrique

1. Dépôt de dioxyde de titane comme électrode négative pour microbatterie concentrique 3D

Après la préparation d'un collecteur de courant 3D grâce aux microstructures de silicium, l'étude s'est portée sur le dépôt d'une électrode. L'objectif est de démontrer que le gain de surface calculé théoriquement pour le substrat micro-structuré se vérifie expérimentalement par une augmentation du grammage de la couche de matériau actif déposée et ainsi une augmentation de la capacité surfacique.

Pour atteindre ce but, il faut sélectionner une technique de dépôt capable de recouvrir de façon conforme des structures avec un rapport d'aspect élevé. Nous avons donc choisi à nouveau l'ALD. Le TiO_2 a été sélectionné comme matériau modèle pour la démonstration du gain de surface des microstructures pour plusieurs raisons. D'une part, l'ALD de TiO_2 est maîtrisé : l'état de l'art compte un certain nombre d'exemples [117], [118] de recours à cette technique pour le remplissage ou le dépôt conforme de structures à rapport d'aspect important ou poreux. D'autre part, l'objectif n'est pas la fabrication d'une électrode disposant de la plus forte capacité, mais la démonstration du gain généré par les microstructures. Nous avons donc opté pour un matériau d'électrode d'intercalation connu pour sa stabilité

dimensionnelle lors de l'insertion/extraction du lithium et travaillant à un potentiel où l'électrolyte est très stable, ce qui empêche l'apparition de réaction parasite de décomposition de l'électrolyte. C'est parce qu'il est fort de ces atouts que le TiO_2 a été utilisé à plusieurs reprises, comme cela est exposé dans l'état de l'art, comme matériau modèle pour démontrer le bénéfice de structures 3D pour microbatteries Li-ion [43], [45], [47].

1.1. Le TiO_2 comme électrode de batterie

Les oxydes de métaux de transition ont été intensément étudiés comme matériau d'électrodes d'accumulateur Li-ion. Les différents polymorphes de TiO_2 présentent des structures variées et par conséquent des différences notables dans propriétés d'intercalation du lithium. Les composés rutile et brookite ne sont capables d'insérer qu'une faible quantité d'ions Li^+ alors que les phases anatase et $\text{TiO}_2(\text{B})$ sont plus réactives [119]. En plus de ses bonnes propriétés électrochimiques, le polymorphe TiO_2 anatase peut être obtenue par ALD. Nous nous sommes par conséquent focalisés sur cette phase.

L'anatase cristallise dans une maille tétragonale (Figure IV.1). La structure cristalline peut être décrite comme l'empilement de deux octaèdres de TiO_6 qui partagent deux arrêtes adjacentes avec deux autres octaèdres de TiO_6 . Comme le groupe d'espace de l'anatase est $I4_1/amd$, la structure est équivalente dans les directions $[100]$ et $[010]$. Dès 1985, l'étude de l'insertion de Li^+ dans la structure de l'anatase par diffraction des rayons X (DRX) *ex situ* a démontré la formation d'une phase orthorhombique (Figure IV.1) de titanate de lithium $\text{Li}_{0.55}\text{TiO}_2$ au cours d'une transition biphasique à $\sim 1,78$ V vs Li^+/Li [120], [121], soit une capacité de ~ 185 mAh.g⁻¹. Avec l'insertion maximale de 0,5 à 0,6 Li par unité formulaire, l'anatase sous sa forme massive (composée de cristallites à l'échelle micrométrique) présente des propriétés électrochimiques favorables à son utilisation comme électrode négative d'accumulateur Li-ion.

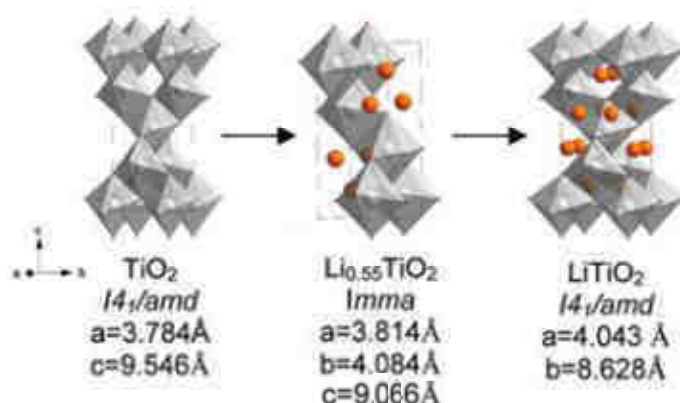


Figure IV.1 : Transition de phase pendant l'insertion de lithium dans l'anatase. Les atomes de Li sont représentés en orange. Au centre et aux sommets des octaèdres, on retrouve respectivement atomes de titane et d'oxygène. D'après U. Lafont et al. [122].

Lorsque le TiO_2 est synthétisé à l'échelle nanométrique, l'insertion réversible de lithium est fortement favorisée. Plusieurs études ont montré que la taille des particules du matériau ont un effet majeur sur le comportement électrochimique de l'anatase par rapport au lithium [121]–[123]. A partir de nanoparticules d'anatase, la phase cubique LiTiO_2 (Figure IV.1) [124]

peut être obtenue, soit une capacité théorique de $\sim 335 \text{ mAh.g}^{-1}$. C'est le cas pour l'anatase [121] et également pour d'autres phases cristallines comme le rutile sous forme nanométrique [125].

La Figure IV.2 illustre le premier cycle galvanostatique de charge-décharge d'une électrode d'anatase composée de nanoparticules monocristallines de 7-8 nm.

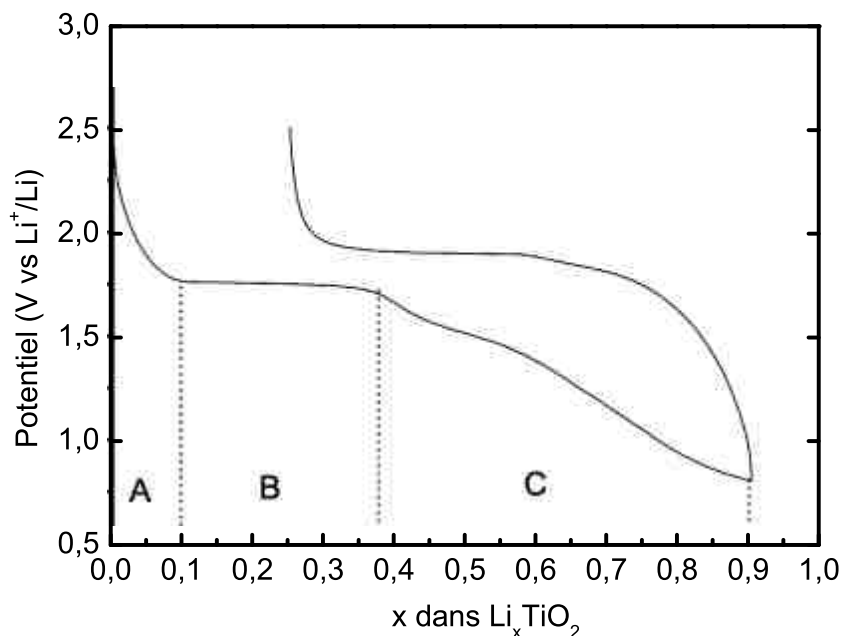


Figure IV.2 : courbe typique d'un cycle de charge-décharge en régime galvanostatique de TiO_2 à l'échelle nanométrique. D'après U. Lafont et al. [122].

On peut décrire l'insertion de lithium selon les mécanismes suivants :

- Dans un premier temps, une faible quantité d'ions lithium est insérée dans la maille d'anatase (partie A de la Figure IV.2) sans transition de phase (solution solide), ce qui entraîne une chute du potentiel depuis le potentiel de circuit ouvert jusqu'à $\sim 1,78 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Une phase pauvre en lithium $\text{Li}_\epsilon\text{TiO}_2$ est obtenue. Ce domaine de solution solide est étendu lorsque la taille des particules est diminuée : ϵ est limité à $\sim 0,01$ pour des cristallites micrométriques et peu atteindre près de 0,2 pour des nanoparticules [121]. Sur la Figure IV.2, ϵ atteint au maximum 0,1.

- En insérant des ions lithium supplémentaires, la phase $\text{Li}_\epsilon\text{TiO}_2$ obtenue à la fin du domaine de solution solide de la partie A de la courbe subit une séparation de phase spontanée. Des domaines riches en lithium (titanate de lithium) coexistent avec la phase pauvre en lithium. Cette transition biphasique se traduit sur la courbe de décharge en régime galvanostatique par un plateau à $\sim 1,78 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ (partie B). Cette transition de phase s'interrompt à la fin du plateau, pour $0,5 < x < 0,6$ avec des cristallites de taille micrométrique, c'est-à-dire lorsque toute l'électrode est composée de titanate de lithium où les ions lithium occupent environ la moitié des sites octaédriques.

- En réduisant la taille des particules à l'échelle nanométrique, du lithium peut encore être inséré progressivement dans la structure lors d'une réaction biphasique jusqu'à l'occupation

complète des sites octaédriques. Elle est caractérisée par le pseudo-plateau de la partie C de la courbe où les phases $\text{Li}_{-0.55}\text{TiO}_2$ et LiTiO_2 coexistent.

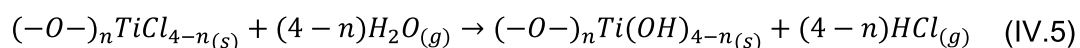
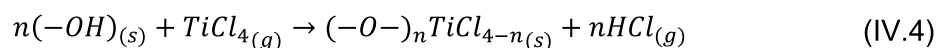
Cette augmentation de la quantité de lithium maximale que peut stocker l'anatase lorsque la taille des particules est diminuée s'explique par la conductivité des phases mises en jeu [123]. La phase LiTiO_2 est un faible conducteur ionique, à cause de l'occupation complète des sites octaédriques, alors que la diffusion des ions nécessite des sites vacants. La diminution des distances de diffusion induite par la diminution de la taille des nanoparticules permet d'augmenter la part de matériau transformé en LiTiO_2 .

1.2. Dépôt de TiO_2 par ALD

La croissance de films de TiO_2 par ALD peut être réalisée en utilisant des précurseurs regroupés en deux catégories : les composés organométalliques comme l'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) [126] ou des halogénures comme le tétrachlorure de titane (TiCl_4) [127], [128], qui est le précurseur le plus couramment employé. Les halogénures présentent l'avantage d'être volatiles et stables thermiquement, ce qui permet l'utilisation d'une fenêtre de température de dépôt importante. L'ajustement de la température de dépôt est l'un des facteurs principaux permettant de faire varier la morphologie du film [129]. Le dépôt ALD de TiO_2 permet d'obtenir 3 structures différentes en fonction de la température [128], [130]. La phase amorphe est obtenue à basse température, une température intermédiaire permet d'obtenir le polymorphe anatase et la phase rutile est obtenue à haute température.

Comme pour d'autres techniques de dépôt en phase vapeur [131], [132], il y a d'autres paramètres qui influent sur la structure cristalline et l'orientation des cristallites du film [129]. Lors de dépôt par couche atomique (ALD), les deux paramètres supplémentaires qui ont un impact important sur la structure cristalline sont la nature du substrat et l'épaisseur de la couche déposée. En utilisant un substrat cristallisé comme un wafer de silicium, la température à partir de laquelle le TiO_2 déposé cristallise est plus basse que celle nécessaire lorsque le dépôt est effectué sur un substrat amorphe comme le verre. Lorsqu'on augmente l'épaisseur déposée, on facilite également la cristallisation de la couche.

Les précurseurs utilisés dans cette étude sont TiCl_4 et l'eau. L'IEMN bénéficie d'expérience de plusieurs années dans l'ALD de TiO_2 en utilisant ces précurseurs. En se basant sur la réactivité élevée de TiCl_4 par rapport à l'eau et aux groupements hydroxyles (-OH), le mécanisme de réaction simplifié de TiCl_4 et de l'eau sur la surface à croître est basé sur des réactions d'échange irréversibles [127].



avec $1 \leq n \leq 3$. n a tendance à être proche de 1 à faible température et à croître lorsque la température de la chambre augmente [130]. Lorsque TiCl_4 est introduit dans la chambre, il réagit spontanément avec les groupements hydroxyles en libérant de l'acide chlorhydrique (HCl) (équation IV.1). Lorsque tous les groupes hydroxyles ont réagi, les molécules de TiCl_4 ne peuvent plus être adsorbées à la surface et elles sont éliminées pendant l'étape de purge. La surface est donc alors recouverte par $(-\text{O}-)_n\text{TiCl}_{4-n(s)}$. Lorsque H_2O est introduit dans

l'enceinte ALD, ces composés intermédiaires réagissent avec les molécules d'eau, relâchant à nouveau HCl (équation IV.2). La surface est alors couverte à nouveau par des hydroxyles.

Le dépôt ALD de TiO_2 a été réalisé dans un réacteur Beneq TFS-200. Des études préliminaires menées à l'IEMN ont montré que dans la configuration du laboratoire, une température du substrat de 350°C est idéale pour obtenir de l'anatase, sans avoir recours à un recuit ultérieur au dépôt. Cette température est la température maximale avec laquelle on obtient de l'anatase sans rutile et l'emploi d'une température plus faible augmente la quantité d'impuretés (dans le cas présent de Cl). Les réservoirs des précurseurs de TiCl_4 et H_2O n'ont pas besoin d'être chauffés pendant le procédé car la pression de vapeur de ces précurseurs est suffisamment élevée à température ambiante. Les vapeurs de TiCl_4 et de H_2O sont successivement portées dans la chambre de réaction par un flux d'azote. C'est également l'azote qui est le gaz utilisé pour les étapes de purge de la chambre.

1.3. Analyses chimiques et structurales de TiO_2

Comme la morphologie du dépôt dépend de différents paramètres de dépôt et que le comportement électrochimique de TiO_2 dépend de sa morphologie, nous avons cherché à vérifier et caractériser la structure de TiO_2 obtenue dans les conditions de dépôt utilisées (chambre à 350°C).

Des analyses par DRX ont été menées à l'Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS UMR 8181). Nous avons utilisé un diffractomètre Rigaku SMARTLAB en configuration Bragg-Brentano utilisant la raie d'émission K d'une source de cuivre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Le platine déposé par ALD est polycristallin et ses pics (111) et (200) respectivement à $\sim 39^\circ$ et $\sim 46^\circ$ sont visibles sur le diffractogramme. Les pics obtenus sur le diffractogramme sont indexés selon la fiche PDF 01-073-1764 qui démontre clairement la présence de l'anatase TiO_2 et aucune autre phase n'est détectée (le pic à $\sim 35.5^\circ$ correspond à la diffraction de la raie $k\beta$ du cuivre par le plan (111) du Pt).

J. Aarik et al. [129] ont fait croître des couches de TiO_2 par ALD afin d'étudier l'évolution de leur structure cristalline par diffraction d'électrons de haute énergie. Le procédé ALD utilise TiCl_4 et H_2O comme précurseurs et le substrat est cristallisé (silicium orienté (111)), ce qui correspond à des conditions très proches de notre étude. Leur étude indique qu'à une température du substrat de moins de 140°C pendant le dépôt, l'échantillon est amorphe, quelque soit son épaisseur. A 140°C , ils observent une faible trace du signal de l'anatase. En augmentant la température de 210°C à 300°C , ils observent une diminution de la taille minimale du film pour que sa cristallisation en anatase ait lieu (de 10 à 2 nm), ce qui montre que la cristallisation en anatase est facilitée avec la température et l'épaisseur. De 350°C à 500°C , ils obtiennent des films contenant à la fois anatase et rutile avec une augmentation significative de la proportion de rutile avec la température. Une autre étude [128] a obtenu de l'anatase de 150 à 350°C et du rutile à 425°C avec les mêmes précurseurs et un substrat de silicium (100). Dans notre étude, le dépôt à 350°C de TiO_2 sur une couche de platine cristallisée mais non orientée, contrairement à un substrat de silicium, permet d'obtenir uniquement de l'anatase. Dans ces conditions et à la lecture de l'état de l'art, 350°C semble être la température maximale pour l'obtention de la seule phase anatase.

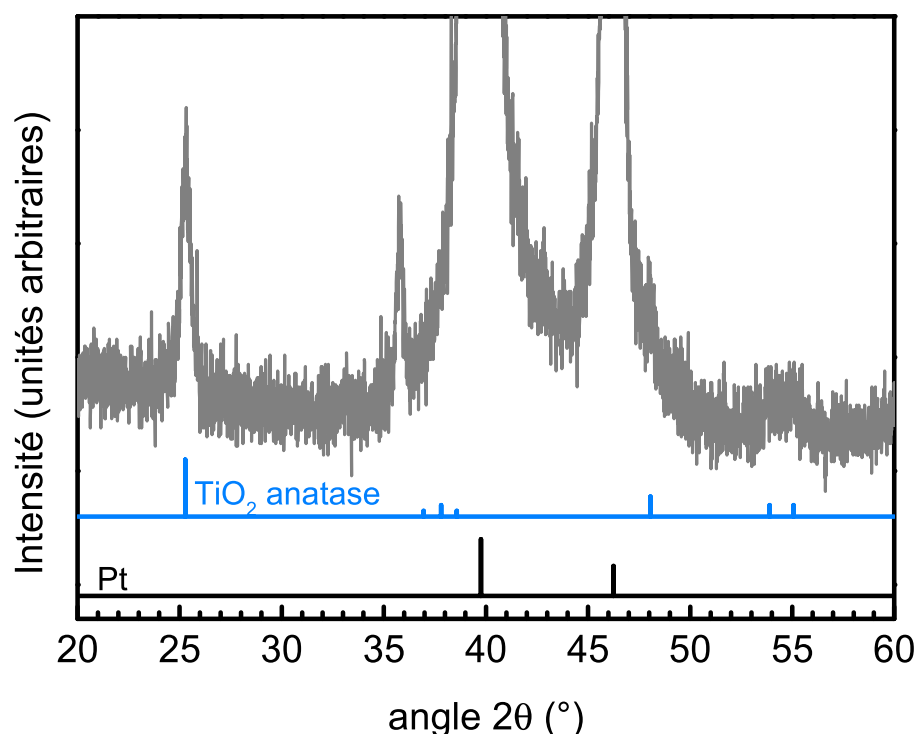


Figure IV.3 : Diffractogramme d'un empilement Pt ALD et TiO₂ ALD déposé à 350°C sur un substrat de silicium planaire.

La méthode de Williamson-Hall a été utilisée pour estimer la taille des cristallites et le degré de microcontraintes à partir de l'élargissement des pics. Un échantillon sans platine a été utilisé afin d'obtenir un diffractogramme à haute résolution en utilisant un mode Bragg-Brentano en réflexion. La déconvolution à partir de la fonction de résolution de l'instrument a été faite en utilisant un étalon d'Al₂O₃ NIST 676a (NIST est le National Institute of Standards and Technology américain). Les résultats indiquent une taille moyenne des cristallites de 25 nm et 2 % d'effets de contraintes. Cette analyse a été réalisée par Pascal Roussel de l'UCCS.

Pour permettre leur observation en coupe en microscopie électronique en transmission (MET), les échantillons ont reçu une préparation au FIB visant à réaliser des lames minces. Afin de protéger l'échantillon pendant cette préparation, une couche de SiO₂ est préalablement déposée par PECVD à basse température, puis un dépôt local de platine a été réalisé dans l'enceinte du FIB. Les observations par MET et les analyses par dispersion d'énergie des rayons X présentées ici ont été réalisées par Gilles Patriarche au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN UPR20).

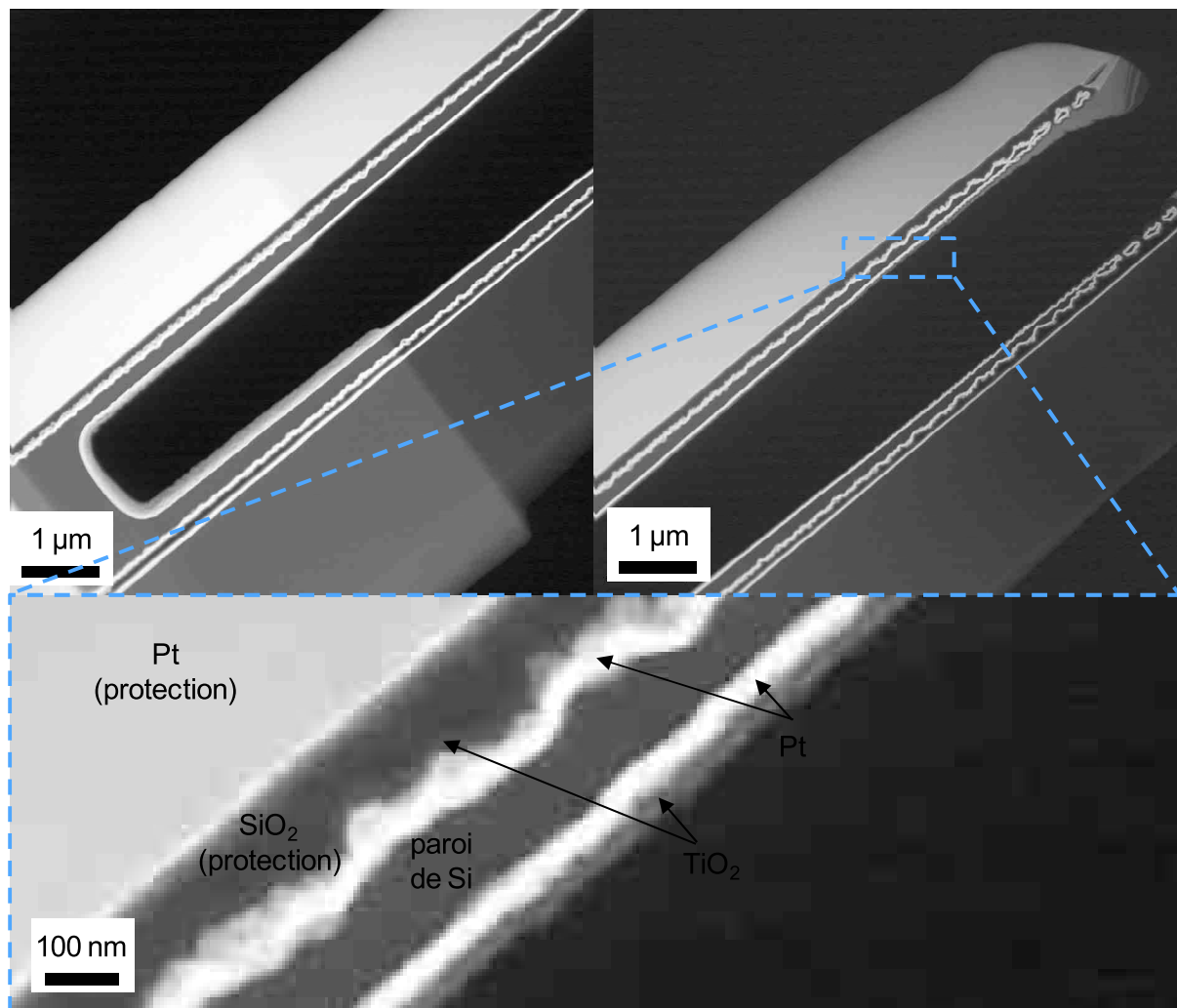


Figure IV.4 : Images MET d'une coupe réalisée au FIB de microtubes recouverts de Pt et de TiO_2 .

Malgré la profondeur des microstructures de silicium et la rugosité des parois dues au procédé Bosch, la couche de TiO_2 est capable de couvrir parfaitement les parois interne et externe des microtubes (Figure IV.4). L'épaisseur du dépôt reste constante, en accord avec l'excellente conformité obtenue pour l'ALD d' Al_2O_3 et de Pt. La vitesse de croissance a été évaluée à 0.8 \AA par cycle ALD à partir de la mesure des épaisseurs déposées.

On note sur les images qu'il n'y a pas de couche d' Al_2O_3 sur ces échantillons. Comme on le verra par la suite, la limite basse de potentiel utilisée pour cycler nos électrodes de TiO_2 est supérieure au potentiel d'alliage électrochimique du lithium avec le silicium du substrat. Cette couche d' Al_2O_3 n'est donc pas nécessaire pour des mesures électrochimiques en demi-cellule, où une seule électrode est évaluée.

La cartographie élémentaire d'échantillons comprenant une couche ALD de TiO_2 et une couche ALD de Pt sur substrat 3D silicium (Figure IV.5) permet de mettre en évidence que les faces internes et externes des tubes sont bien revêtues de platine (en rouge) et de titane (en vert) sans interdiffusion significative entre les différentes couches.

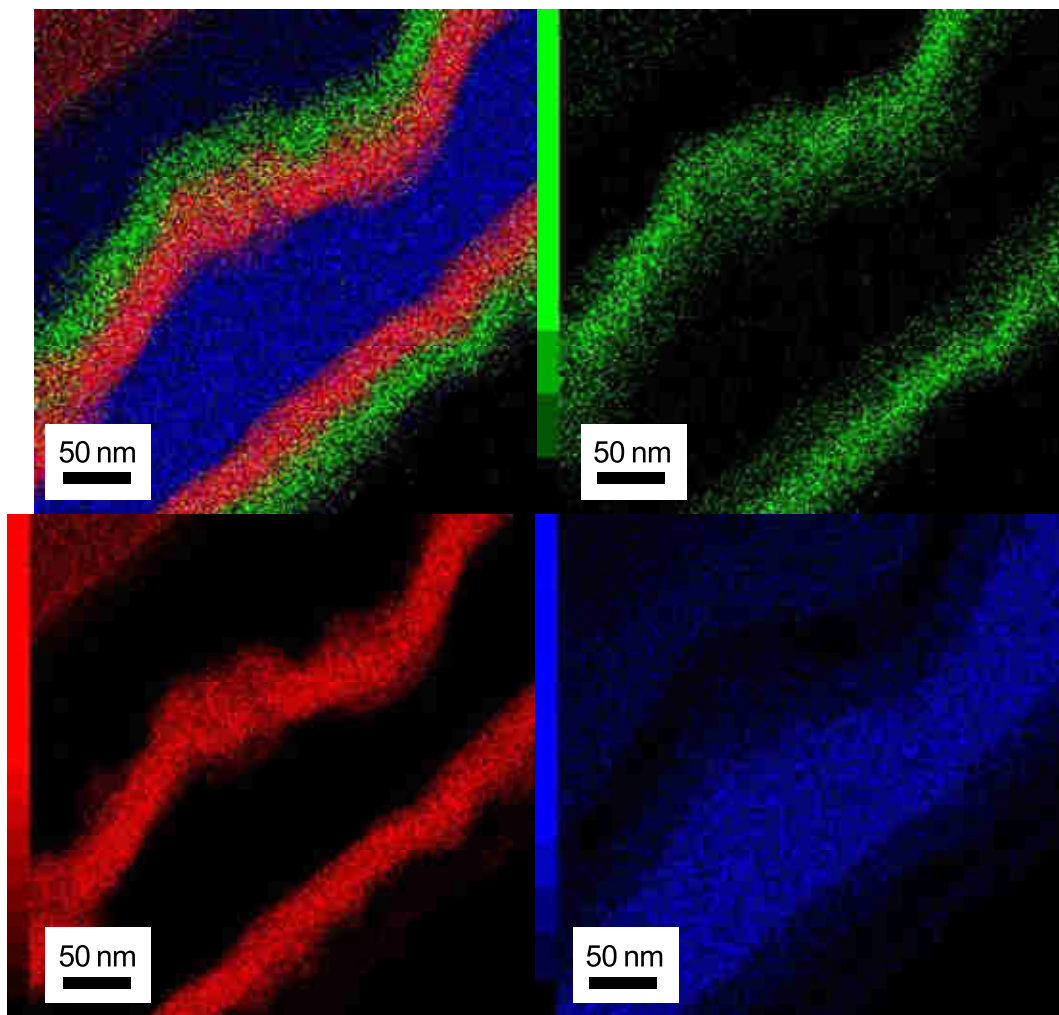


Figure IV.5 : Cartographies élémentaires sur une coupe d'une paroi de microtube obtenues par analyse dispersive en énergie de rayons X. Ti en vert, Pt en rouge et Si en bleu.

La taille des grains a été évaluée à partir d'observations par MET. Comme l'indique l'orientation variable des franges du réseau cristallin de la Figure IV.6, la couche de TiO_2 est constituée de polycristaux orientés aléatoirement. La taille des cristallites de TiO_2 est d'environ 15 à 20 nm de large et 30 à 40 nm de haut, ce qui est en accord avec le résultat obtenu par DRX.

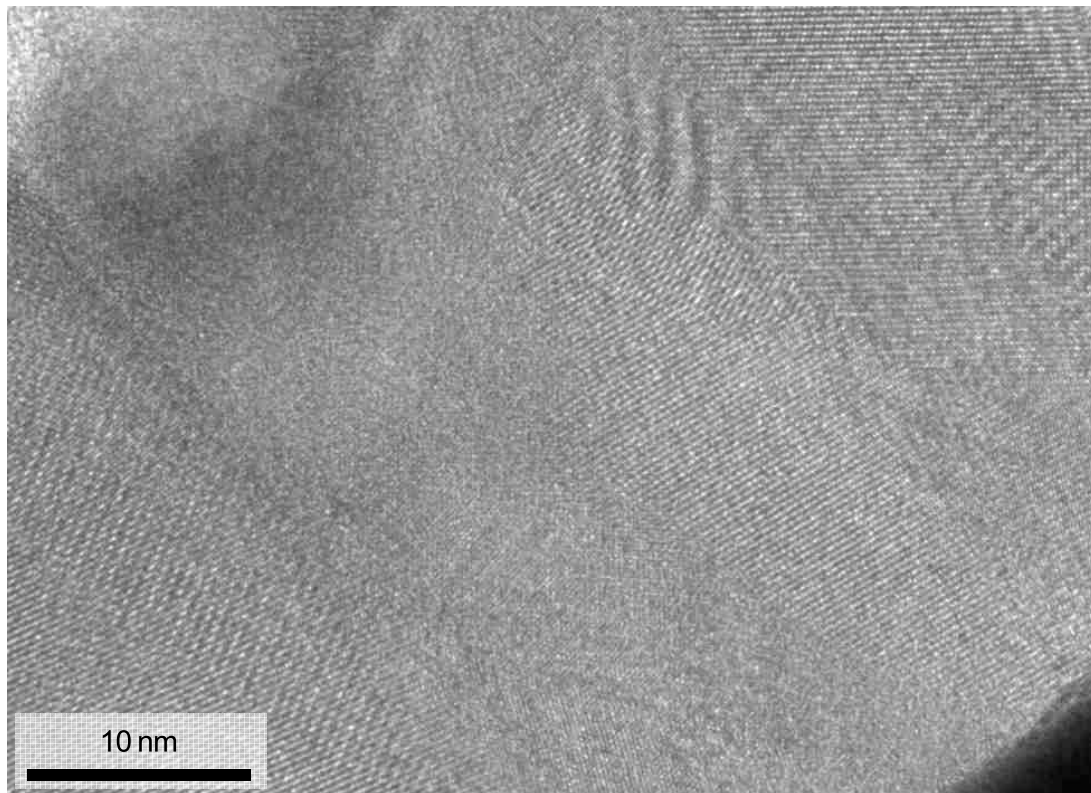


Figure IV.6 : Image MET à haute résolution d'une couche de TiO₂ de 60 nm. La couche de platine est visible dans le coin bas droit (zone sombre). L'échantillon est protégé par une couche de SiO₂ amorphe visible dans le coin haut gauche.

1.4. Comportement électrochimique comme électrode négative de microbatterie Li-ion

1.4.1. Cellule électrochimique

Les électrodes 3D de TiO₂ ont été évaluées électrochimiquement. Une électrode 2D a également été évaluée comme échantillon de référence. Pour réaliser les mesures, les substrats sont clivés en morceaux de 1 cm x 5 cm environ. Au préalable, une surface de 1 cm² de Pt en bordure de l'échantillon de test n'est pas recouverte de TiO₂ (soit à l'aide d'un cache positionné sur cette zone lors du dépôt ALD du TiO₂ ou par une gravure plasma locale du TiO₂ après dépôt). Ils sont montés dans une cellule de téflon fabriquée à l'IMN. Elle est composée de 2 parallélépipèdes en téflon, qui permettent de prendre en sandwich l'échantillon à analyser (2D ou 3D). La pièce supérieure est percée ce qui permet d'avoir accès à une zone de test de notre échantillon dont on connaît donc l'empreinte surfacique d'analyse. Cette cavité est remplie d'environ 1 mL d'électrolyte et bouchée par un capuchon pour empêcher l'évaporation de l'électrolyte. La quantité d'ions lithium dans ce volume d'électrolyte est largement supérieure à la capacité d'insertion des films minces de TiO₂ et évite ainsi tout risque de déplétion ionique de l'électrolyte en cyclage. L'étanchéité entre cette pièce et le substrat est assurée par un joint torique de 1 cm de diamètre, qui délimite ainsi la surface de test à 0,785 cm². Un morceau de lithium métallique jouant à la fois le rôle d'électrode de référence et de contre-électrode est plongé dans l'électrolyte et le contact est

pris à l'aide d'une pointe d'innox transperçant le capuchon. Un séparateur est placé entre l'échantillon et le lithium afin d'éviter tout court-circuit. L'électrode de travail représentée par l'échantillon sous test est connectée au potentiostat/galvanostat d'analyse grâce à un contact réalisé par une pince crocodile positionnée sur le contact en Pt. L'électrolyte est composé d'un sel de bis(trifluorométhane)sulfonimide de lithium (LiTFSI) dissout à une concentration de 1 M dans une mixture EC:DEC à un ratio 1:1. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une boîte à gants sous argon grâce à un potentiostat/galvanostat Biologic opérant avec le logiciel EC-lab.

1.4.2. Caractérisation électrochimique

Un échantillon planaire avec un dépôt de TiO_2 d'une épaisseur de 60 nm a d'abord été testé comme référence. 50 cycles ont été réalisés en mode galvanostatique à un courant de décharge de 1 μA , correspondant à un régime de C/3. On observe sur les profils obtenus (Figure IV.7) le plateau à $\sim 1,8$ V vs Li^+/Li qui correspond à la transformation de la phase anatase en $\text{Li}_{-0.55}\text{TiO}_2$ typique de ce polymorphe. On observe également sur les courbes une augmentation de la capacité jusqu'au ~ 25 e cycle. Elle peut s'expliquer par l'activation électrochimique progressive de cristallites ou de nanodomains dans la couche. La capacité surfacique atteint de 4,22 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ au 24e cycle. En considérant la valeur de la masse volumique de l'anatase déposée à 3,78 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, la capacité massique est estimée à 186 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui correspond à une fraction maximale Li/TiO_2 $x = 0,55$.

En cyclant l'électrode à un régime de C/7, la capacité atteint 4,97 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui correspond à $x = 0,65$ et 6,08 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ à un régime de C/10, soit $x = 0,80$. Cette valeur supérieure à 0,6 indique que notre couche de 60 nm de TiO_2 composée de cristallites de 25 nm se comporte comme des nanoparticules de TiO_2 , où $x < 0,6$. D'après les données de M. Wagemaker et al. [123] une fraction maximale de 0,75 à 0,8 Li/TiO_2 est attendue pour des nanoparticules de 25 nm. Nos résultats montrent qu'une couche continue de 60 nm composée de cristallites de 25 nm se comporte donc d'une manière assez similaire à des nanoparticules de 25 nm.

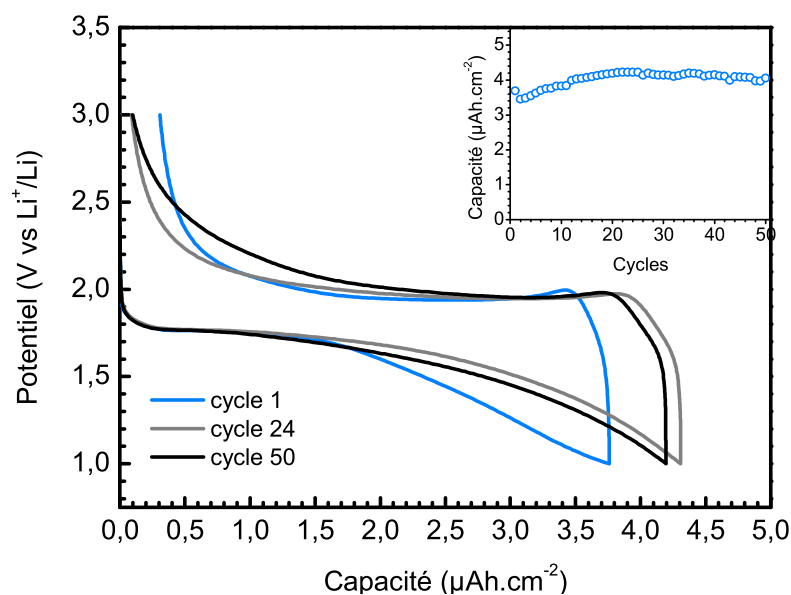


Figure IV.7 : Courbes en régime galvanostatique d'un échantillon plan de 60 nm d'épaisseur de TiO_2 à $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Nous avons cherché par la suite à évaluer des micropiliers de faible profondeur par rapport à cet échantillon témoin plan avec la même épaisseur de TiO_2 . Il s'agit de piliers de $9 \mu\text{m}$ de profondeur et dimensions 4/3/0 (cf notation du chapitre précédent). Le gain de surface théorique de ces structures est de 7,8, mais l'érosion des angles due à la gravure permet d'estimer un gain réel plus proche de 7.

La valeur de capacité obtenue en décharge (Figure IV.8) au 25^e cycle est de $26,3 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit 6,2 fois plus que la valeur obtenue pour l'échantillon plan ($4,22 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$). Bien que cette valeur soit légèrement inférieure à la valeur attendue d'après le gain de surface (6,2 au lieu de 7,8), ce résultat confirme l'intérêt de l'utilisation de substrats 3D pour augmenter la capacité surfacique de microbatteries.

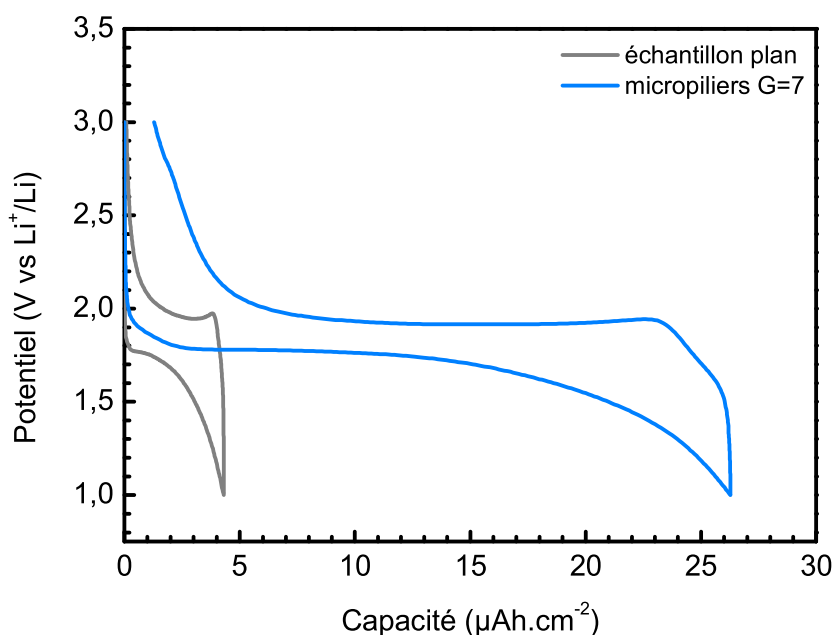


Figure IV.8 : Comparaison des courbes en régime galvanostatique à C/3 au 25^e cycle de TiO_2 plan et de TiO_2 avec $G = 7$

Nous avons ensuite réalisé des microtubes de dimensions variables et fait varier les épaisseurs de TiO_2 déposées. Le tableau IV.1 présente les caractéristiques des différents échantillons testés.

Tableau IV.1 : Paramètres géométriques des échantillons testés.

Echantillon (G)	Topologie	Profondeur (μm)	Epaisseur de TiO_2 (nm)
1	planaire	-	60
~7	micropiliers	9	60
~30	microtubes	45	38
~23	microtubes	38	150

Comme les ions Li^+ ont une mobilité limitée dans TiO_2 , la comparaison d'épaisseurs différentes au même régime n'est pas représentative. Les résultats présentés sur la Figure IV.9 ont donc été obtenus à des régimes différents. Il s'agit de C/3 pour l'échantillon plan de

60 nm d'épaisseur, C/2 pour les microstructures avec la couche de TiO₂ moins épaisse et C/4 pour les microstructures avec la couche de TiO₂ plus épaisse.

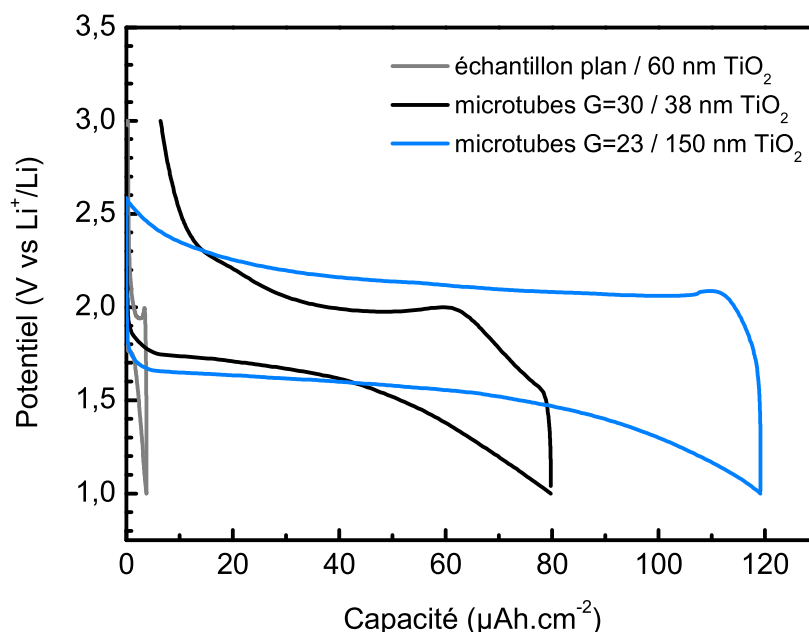


Figure IV.9 : Comparaison des courbes en régime galvanostatique de microstructures à gain variable.

La capacité en décharge atteint 79,7 μAh.cm⁻² à un régime de C/2 pour la couche de 38 nm d'épaisseur, soit un gain pratique de ~29 par rapport à une couche planaire de même épaisseur, ce qui est en accord avec le gain de surface théorique.

La capacité plus élevée des microtubes avec 150 nm de TiO₂ mais présentant un gain de surface plus faible que ceux avec 38 nm de TiO₂ démontre l'intérêt de déposer des épaisseurs importantes pour maximiser la capacité surfacique d'une microbatterie. L'architecture 3D judicieusement dimensionnée en laissant un espacement entre 2 microstructures de 1 μm nous permet d'augmenter l'épaisseur de TiO₂, là où la majorité des nanostructures fabriquée à l'état de l'art ne permet pas d'envisager une augmentation de l'épaisseur de matériaux actifs en raison du peu d'espace entre 2 nanostructures. La polarisation pour cette électrode atteint près de 0,5 V à C/4 (Figure IV.9) et démontre que le régime est encore élevé par rapport à la mobilité des ions Li⁺. Le régime a donc été réduit à C/10 (Figure IV.10) afin de diminuer la polarisation. A ce régime, la capacité atteint plus de 170 μAh.cm⁻² et la polarisation est limitée à 0,2 V.

L'électrode avec 150 nm de TiO₂ a été cyclée à différents courants, afin d'évaluer la tenue en puissance et la capacité en cyclage de cette couche mince. A 1 C, l'électrode est capable de délivrer 40% de sa capacité à C/10. Cette diminution illustre bien les limites de mobilité des ions Li⁺ dans des oxydes de métaux de transition tels que TiO₂. Les contraintes mécaniques engendrées par les régimes élevés entraînent la diminution progressive de la capacité que l'on observe après une centaine de cycles.

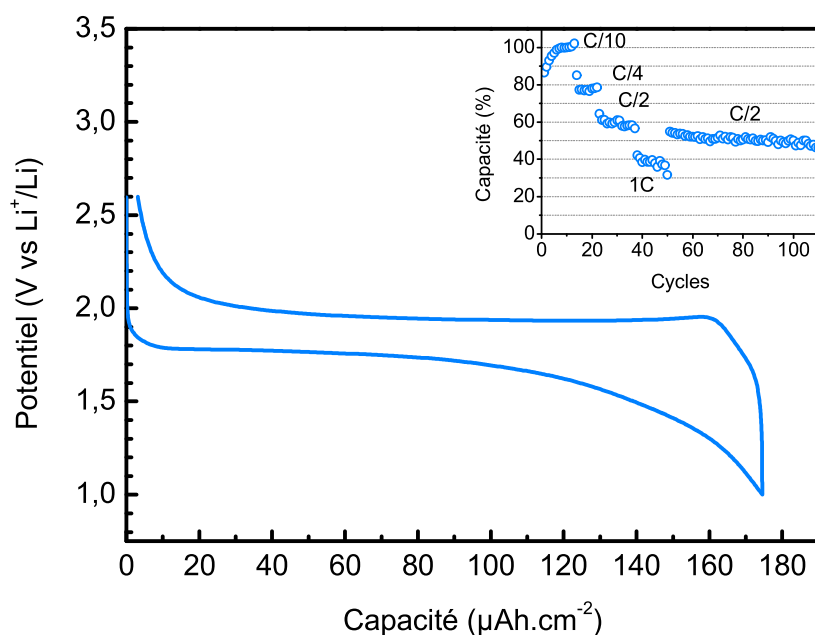


Figure IV.10 : Courbe en régime galvanostatique de microtubes présentant un gain théorique de 30 et une épaisseur de TiO_2 de 150 nm (cycle 5 à un régime de C/10). Evolution de la capacité surfacique en fonction du régime de cyclage en insert.

1.5. Conclusion

Nous avons démontré qu'il était possible de réaliser des électrodes de TiO_2 3D comme électrode de microbatterie Li-ion. Les images de microscopie électronique ont apporté la confirmation que l'ALD permet la fabrication de films conformes sur des microstructures de silicium à rapport d'aspect élevé. Les caractérisations du matériau déposé ont montré qu'il s'agit de la phase anatase.

Les performances en cyclage d'une couche de TiO_2 ALD planaire est conforme aux résultats publiés dans la littérature : l'épaisseur déposée (60 nm) permet d'atteindre 0,8 lithium par unité formulaire, grâce à des cristallites de petites taille (25 nm). Cependant, la diminution de l'épaisseur ne permet pas d'augmenter la capacité surfacique de la couche car le grammage de l'électrode diminue fortement par rapport au bénéfice d'une lithiation plus complète.

Nous avons montré que la topologie 3D permet de multiplier la capacité de l'électrode par rapport à son équivalent planaire. En déposant une couche de TiO_2 de même épaisseur sur des micropiliers 3D présentant un gain de surface $G_{\text{théorique}} = 7$, une augmentation sensible de la capacité ($G_{\text{pratique}} = 6$) a été obtenue, confirmant les démonstrations de gain de capacité surfacique déjà réalisés dans l'état de l'art [43], [45], [47].

En faisant varier les épaisseurs de TiO_2 et les gains de surface des structures, nous avons démontré une capacité atteignant $170 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^2$ à un régime de C/10 sur des structures présentant un gain en pratique de 19, et un gain en pratique de 27 avec une couche de 38 nm cyclé à un régime de C/2.

Ces résultats peuvent être comparés avec l'état de l'art des électrodes 3D de TiO_2 pour microbatteries (Figure IV.11). Notre électrode avec 38 nm de TiO_2 ne permet pas d'atteindre

les performances d'électrodes de Wang et al. [45] comptant 16 nm sur des nanostructures. Cependant, nous sommes capables de déposer des épaisseurs supérieures grâce à l'espacement entre nos microstructures ($G = 25$) ce qui nous permet d'atteindre une capacité surfacique équivalente à celle obtenue par Wang et al avec un gain de surface $G = 65$.

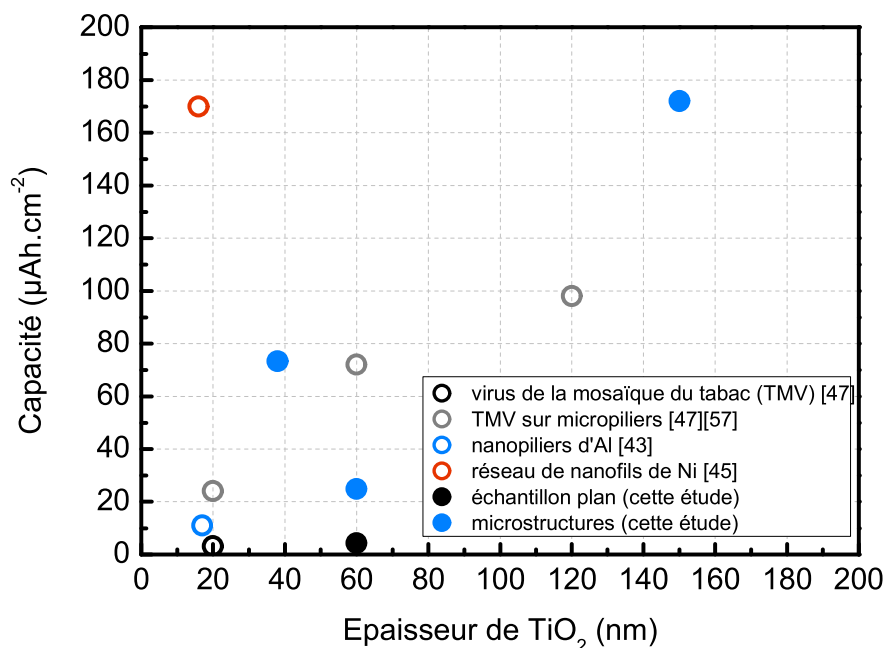


Figure IV.11 : Capacité surfacique en fonction de l'épaisseur de TiO_2 des électrodes 3D (cercles pleins) et comparaison avec l'état de l'art des électrodes 3D de TiO_2 (cercles vides). Les données pour le substrat de TMV sur micropiliers a été extrapolé à partir des données fournies dans [47] et [57].

De plus, par rapport aux électrodes 3D sur nanostructures, les microstructures présentées gardent suffisamment d'espace pour le dépôt ultérieur des couches supplémentaires de la microbatterie, en commençant par l'électrolyte solide

2. Dépôt de phosphate de lithium par ALD utilisé comme électrolyte solide pour microbatterie concentrique 3D

Alors que les microbatteries planaires sont au stade de la production industrielle, le développement des microbatteries 3D est freiné par les difficultés à concevoir les couches de matériaux en 3D, ce qui est particulièrement vrai pour l'électrolyte. Afin de faire un pas supplémentaire vers la fabrication d'un prototype de microbatterie 3D, nous avons cherché à développer dans cette thèse un électrolyte conforme, adaptable à une microbatterie 3D en configuration concentrique.

2.1. L'électrolyte pour microbatterie 3D concentrique

Depuis sa découverte en 1992 par Bates et al. [17], l'électrolyte qui est à l'heure actuelle la référence pour les microbatteries Li-ion est le LIPON. Ce constat s'explique par ses propriétés exceptionnelles : il est stable chimiquement et électrochimiquement de 0 jusqu'à 5,5V vs Li⁺/Li et possède une conductivité ionique qui peut atteindre $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ [37]. La présence d'azote permet d'améliorer ces propriétés par rapport à un autre verre conducteur ionique du lithium, le phosphate de lithium (Li₃PO₄). Les meilleures conductivités ioniques de l'état de l'art sont obtenues lorsque le LIPON est fabriqué en couche mince par pulvérisation cathodique réactive. La cible est en Li₃PO₄ et l'atmosphère est composée de 100% de N₂. Cependant, le film de LIPON doit être d'une épaisseur de l'ordre de 1 μm pour isoler électroniquement les deux électrodes de la microbatterie en limitant la présence de trous ou de fissures dans le film mince.

Ces caractéristiques soulèvent deux obstacles pour son utilisation comme électrolyte de microbatterie 3D. D'une part, la pulvérisation cathodique réactive ne permet pas d'obtenir des couches conformes, mêmes sur des structures 3D présentant de faible rapport d'aspect. D'autre part, avoir recours à une couche de 1 μm d'électrolyte obligerait d'augmenter l'espacement entre 2 microstructures et donc de diminuer la densité des motifs pour réduire le gain de surface. L'espace entre deux structures devrait être dans ce cas effectivement d'au moins plusieurs microns, pour permettre l'empilement concentrique « isolant - collecteur de courant - électrode positive - électrolyte - électrode négative – collecteur de courant ». Ce type de structure présenterait nécessairement des gains de surface limités.

C'est sans doute la tendance au développement de microbatteries 3D qui a suscité des études sur de nouvelles techniques de dépôt des électrolytes comme le LIPON et le Li₃PO₄. Ainsi en 2015, S. Nowak et al. [133] ont démontré qu'il était possible de diminuer l'épaisseur de la couche de LIPON jusqu'à 12 nm sans rupture de l'isolation électronique, en utilisant une autre technique de PVD, la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS). Ils ont pu construire et faire cycliser un empilement planaire Pt - LIPON (272 nm) - Ag. En 2013, H. T. Kim et al. [134] ont réalisé le dépôt d'une couche de LIPON par dépôt en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD). Cependant, la conductivité ionique de leur couche est inférieure d'un ordre de grandeur à celle obtenue pour les couches par pulvérisation ($3 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$) et aucune information sur une éventuelle conformité n'a été apportée.

Alors que la phase γ-Li₃PO₄ a une conductivité ionique bien trop faible pour être compatible avec un rôle d'électrolyte (elle a été extrapolée à une valeur de $4,2 \cdot 10^{-18} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C), la phase amorphe de Li₃PO₄ obtenue par pulvérisation cathodique réactive possède une conductivité de l'ordre de $7 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ [135], ce qui en fait un électrolyte potentiel s'il peut être isolant électronique à faible épaisseur. Au cours de l'année 2015, le groupe de P. H. L. Notten a publié le dépôt de Li₃PO₄ par MOCVD [136]. La conductivité ionique rapportée se limite est de $4 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette étude est la première à démontrer le dépôt d'un phosphate de lithium sur des structures 3D. La couche en bas des structures rectilignes de 30 μm de profondeur maintient 22% de l'épaisseur de celle en haut, ce qui démontre une conformité assez faible. De plus, les structures étant éloignées de 30 μm, le rapport d'aspect demeure faible (1:1). Adapter cette technique à des nanostructures ou les microstructures développées dans cette thèse, dont le rapport d'aspect est de l'ordre de 30:1, semble difficile.

Comme pour les autres matériaux de la microbatterie 3D, l'ALD est capable de réaliser des couches parfaitement conformes sur des structures 3D. En 2010, T. Aaltonen et al. [137] sont à notre connaissance les premiers à avoir publié une étude visant la fabrication d'un électrolyte conducteur des ions lithiums par ALD, le titanate de lanthane dopé au lithium. Mais l'instabilité électrochimique à bas potentiel (réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+}) qui est à l'origine d'une augmentation de la conductivité électronique [138] de ce matériau le rend incompatible avec une utilisation pratique.

En 2014, Y-C. Perng et al. [139] ont publié une étude sur l'ALD de $Li_xAl_ySiO_z$ comme électrolyte solide pour microbatterie 3D. Une conductivité ionique atteignant $8.10^{-8} S.cm^{-1}$ a été démontré, pour un film de 6 nm et ne présentant pas de rupture de l'isolation électronique. L'étude rapporte également le dépôt conforme de 12 à 13 nm d'électrolyte sur toute la hauteur (10 μm) de nanofils de 40 nm de diamètre (soit un rapport d'aspect de 250). Malgré une conductivité limitée, cette épaisseur de l'électrolyte permet de limiter la résistance surfacique de la couche à $\sim 16 \Omega.cm^2$, soit deux fois moins que celle d'une couche de 1 μm de LIPON d'une microbatterie planaire ($\sim 30 \Omega.cm^2$).

Ce résultat est prometteur et ouvre certainement la voie vers la réalisation d'une microbatterie 3D concentrique. Cependant, la recherche du matériau le plus performant possible pousse à investiguer d'autres électrolytes conformes sur structures 3D, dont le performant LIPON. Le film doit idéalement conserver la conductivité ionique et la fenêtre de stabilité exceptionnelles des couches de LIPON obtenues par pulvérisation cathodique réactive, tout en ayant les propriétés démontrées par l'électrolyte ALD de Y-C. Perng et al. : conformité et épaisseur de quelques dizaines de nanomètres sans rupture de l'isolation électronique. L'ALD est la technique idéale pour répondre à ces exigences. Pour atteindre cet objectif, la première étape est l'obtention de Li_3PO_4 puis dans un second temps, l'incorporation d'azote devrait permettre la synthèse du matériau recherché, le LIPON. Dans cette thèse, nous sommes concentrés sur l'obtention de Li_3PO_4 .

2.2. Dépôt de Li_3PO_4 par ALD

2.2.1. Etat de l'art de l'ALD de Li_3PO_4

Au commencement de cette étude, seule une publication [140] rapporte le dépôt de Li_3PO_4 par ALD. J. Hämäläinen et al. y décrivent l'obtention de Li_3PO_4 en utilisant du triméthylphosphate (TMPO) et aussi bien du tert-butoxide de lithium (LiO^tBu) que du lithium hexamethyldisilazide (LiHMDS) comme source de lithium. Cette équipe a choisi le TMPO car il leur a déjà permis de réaliser le dépôt ALD de phosphate d'aluminium et de titane [141]. Des analyses thermogravimétriques ont permis de sélectionner LiO^tBu et LiHMDS parmi une sélection de 8 précurseurs pour plusieurs raisons. Les auteurs ont montré que ces composés se subliment complètement sans laisser de résidus. Le cas contraire révélerait une décomposition du composé. Cette sublimation a lieu à moins de 300°C. Ils peuvent ainsi être amenés facilement en phase gazeuse dans la chambre de dépôt. De plus, il a été montré à partir de 2009 où apparaissent les premières publications de composés lithiés par ALD, que LiHMDS [142] et LiO^tBu [143]–[145] sont adaptés à la technologie ALD.

Les procédés développés par J. Hämäläinen et al. consistent en la répétition d'impulsions du précurseur de lithium (LiHMDS ou LiO^tBu), puis de TMPO, séparés par des purges d'azote.

Les analyses chimiques et structurales confirment la nature du matériau, avec notamment un ratio Li/P allant de 2,6 à 2,9 pour 1. La quantité d'impuretés du film est plus faible avec l'emploi de LiO^tBu . Aucune mesure électrochimique n'est rapportée et aucun essai n'a été réalisé sur des structures 3D.

En 2014, un deuxième groupe a repris le procédé de J. Hämäläinen et al. dans une étude sur l'ALD de Li_3PO_4 [146] en se focalisant sur l'utilisation de LiO^tBu . Ils rapportent une conductivité allant jusqu'à $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante.

Enfin, au cours de l'année 2015, A. C. Kozen et al. [147] ont pu déposer du LIPON par ALD assisté par plasma (PEALD). Les mêmes précurseurs sont employés, mais la séquence de dépôt est modifiée. L'ajout d'une impulsion d'eau après l'impulsion de LiO^tBu permet d'améliorer la réactivité (les ligands tert-butanol sont remplacés par Li-OH) et ainsi de diminuer la quantité de carbone dans la couche de ~ 12 à $<1\%$ (entre 2 et 4% dans le procédé de J. Hämäläinen et al.). L'ajout d'un plasma d'azote entre les impulsions de TMPO et de LiO^tBu permet d'incorporer de l'azote dans la couche. Un bon recouvrement de nanotubes de carbone par le LIPON a été obtenu grâce au procédé développé. Une couche comportant ainsi 16% d'azote s'est révélée avoir une conductivité ionique de $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, valeur qui reste plus d'un ordre de grandeur plus faible que celle du LIPON déposé par pulvérisation cathodique.

Nous avons cherché à réaliser une couche de Li_3PO_4 à partir du procédé employant TMPO et LiO^tBu développé par J. Hämäläinen et al., et à démontrer qu'elle pouvait être utilisée comme électrolyte sur nos microstructures 3D. L'étude a été menée sur un bâti Picosun R200 acquis par l'IEMN au cours de la deuxième année de cette thèse. Le mécanisme ALD n'est pas élucidé dans la littérature. Sa compréhension nécessite des outils d'analyse in-situ que nous ne possédons pas sur notre bâti.

2.2.2. Etude de l'ALD de Li_3PO_4

La Figure IV.12 illustre la séquence de dépôt. Un cycle commence avec l'envoi de la dose du premier précurseur (LiO^tBu). Pendant une durée t_{Li} , la vanne entre le réservoir de précurseur et la chambre est ouverte ainsi que celle entre une bouteille d'argon et ce réservoir. Un flux d'argon est envoyé dans le réservoir et apporte ainsi les vapeurs de LiO^tBu dans la chambre. Une fois les vannes fermées, de l'argon est uniquement envoyé dans la chambre pendant une durée t_p afin de chasser le précurseur qui n'a pas réagi et les produits de la réaction des précurseurs sur le substrat (et toutes les parois de la chambre). Ensuite, le deuxième précurseur (TMPO) est envoyé dans la chambre grâce à un flux d'argon pendant une durée t_{PO} . Une deuxième étape de purge d'une durée t_p permet de compléter le cycle.

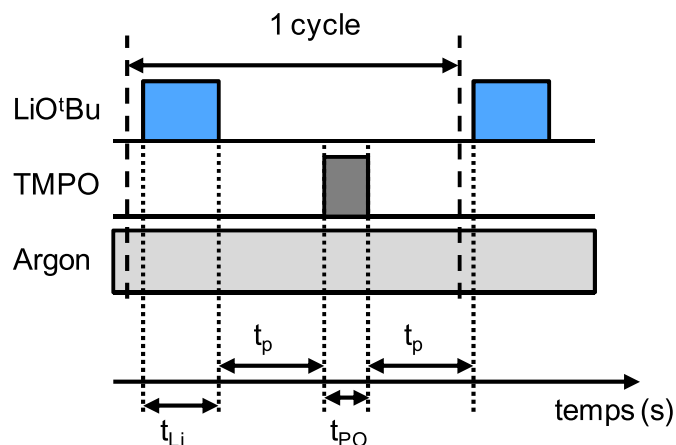


Figure IV.12 : schéma d'un cycle ALD de Li_3PO_4 . L'argon est utilisé à la fois comme gaz porteur et gaz de purge.

La première étape de développement du procédé ALD consiste à rechercher des conditions pour obtenir un dépôt sur toute la surface du substrat de silicium 3". Lors des premiers essais, le substrat a présenté deux zones distinctes. La première couvre les 3/4 du wafer et est plutôt d'une couleur bleutée, alors que la deuxième est blanchâtre. La zone blanche n'est pas stable : elle se délamine après quelques dizaines de secondes hors de la chambre. Il s'est avéré que le TMPO n'atteignait pas toute la surface du substrat si la température du précurseur était portée à moins de 85 °C. Nous avons donc déterminé que dans la configuration de notre équipement, le réservoir contenant le TMPO devait être porté à 85 °C et celui de LiO^tBu à 185 °C pour couvrir toute la surface. A ces températures, la pression de vapeur des précurseurs dans les réservoirs est de l'ordre de 1 à 10 hPa. Dans ces conditions, la dose de vapeurs envoyée dans la chambre à chaque impulsion est suffisante pour que toute la surface du substrat soit recouverte d'un dépôt visible à l'œil nu après un certain nombre de cycles. Ces températures seront gardées constantes pendant tout le reste de l'étude. De plus, afin de faciliter le début de la croissance du film, 5 impulsions de H_2O sont réalisées afin de saturer la surface du substrat en groupements -OH.

Avant de chercher à optimiser les propriétés du film en jouant sur les conditions de dépôt, plusieurs paramètres doivent être étudiés pour réaliser un procédé ALD. Il faut déterminer la fenêtre de température où le procédé ALD a bien lieu sans que les précurseurs ne subissent de décomposition thermique. Il faut s'assurer que la durée de purge t_p soit suffisante pour chasser complètement le premier précurseur avant d'introduire le second. Le contraire entraîne des réactions en phase vapeur comme dans un réacteur CVD. La conformité n'est plus assurée. Enfin, on cherche à vérifier que le procédé est composé de réactions autolimitantes en faisant varier la durée des impulsions t_{Li} et t_{PO} .

Pour étudier le procédé, il faut pouvoir mesurer l'épaisseur de la couche obtenue. L'épaisseur des films a été déterminée ex situ par réflectivité de rayons X (X-Ray Reflectivity XRR). Les mesures ont été réalisées par Manon Létiche, doctorante en collaboration entre l'IEMN et l'UCCS. La Figure IV.13 présente un exemple de mesure XRR pour une couche de Li_3PO_4 . L'intensité des rayons X réfléchis est mesurée en fonction de l'angle d'incidence. Des oscillations périodiques de l'intensité apparaissent quand l'angle incident devient plus grand qu'un angle spécifique au matériau, appelé l'angle critique θ_c . Les oscillations sont dues aux

interférences entre la surface du film et l'interface entre le film et le substrat. La périodicité des oscillations est reliée à l'épaisseur du film par la relation suivante :

$$(\sin\theta)^2 = \frac{m^2\lambda^2}{4d^2} + (\sin\theta_c)^2 \quad (IV.1)$$

où d est l'épaisseur de la couche, m l'ordre du pic, θ la position du pic et λ la longueur d'onde des rayons X. La pente décroissante de la courbe dépend de la rugosité de surface et l'angle critique θ_c dépend par la densité du matériau. Nous avons utilisé un diffractomètre Rigaku SMARTLAB 6 utilisant une radiation Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) à l'UCCS.

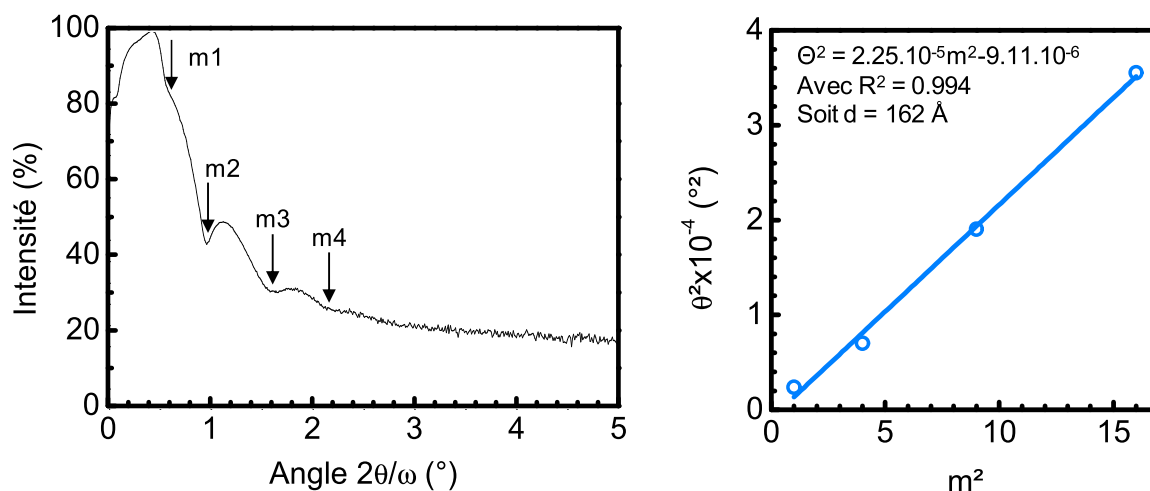


Figure IV.13 : Exemple de mesure XRR (à gauche) sur un film de Li_3PO_4 après 400 cycles à 300°C de $t_{\text{PO}} = 0,6 \text{ s}$; $t_{\text{Li}} = 1,0 \text{ s}$ et $t_{\text{p}} = 6,0 \text{ s}$ et détermination de la valeur de l'épaisseur d (à droite).

D'après les travaux de J. Hämäläinen et al., les meilleures conditions pour obtenir un dépôt partiellement cristallisé sont de porter la température du substrat à 300°C . Obtenir de la cristallinité permet de facilement identifier le composé obtenu à l'aide de la diffraction des rayons X. C'est aussi à cette température que B. Wang et al. obtiennent la meilleure conductivité ionique. Nous avons donc étudié l'influence de la température du substrat à des températures qui encadrent 300°C .

Pour étudier uniquement l'influence de la température du substrat, Il faut choisir des doses fixes et des durées de purges suffisamment longues pour s'assurer que l'on va étudier un procédé ALD avec des doses de précurseur suffisantes mais sans engager un processus CVD. En se basant sur les conseils du fournisseur de l'appareil, nous avons fixé les doses de $t_{\text{PO}} = 4 \text{ s}$ et $t_{\text{Li}} = 1 \text{ s}$ ainsi que le temps de purge $t_{\text{p}} = 6 \text{ s}$. Le nombre de cycles de dépôt a été fixé à 400.

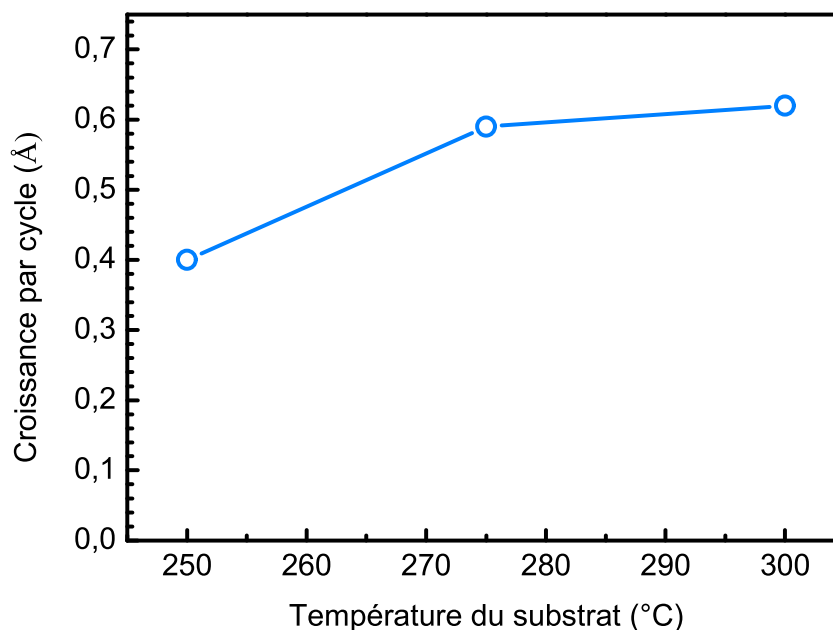


Figure IV.14 : Croissance par cycle en fonction de la température du substrat.

On observe sur la Figure IV.14 que de 250 à 300°C, la croissance par cycle (Growth Per Cycle – GPC) augmente avec l'augmentation de la température, comme c'est le cas dans l'état de l'art. La raison de cette augmentation peut être que la température favorise la réactivité entre TMPO et LiO^tBu. La GPC est d'environ 0,40 Å à 250 °C, 0,59 Å à 275 °C et 0,62 Å à 300°C, ce qui est plus faible que l'étude de J. Hämäläinen et al. mais dans la même gamme que celle de B. Wang et al. L'analyse XRR n'a pas permis de remonter à l'épaisseur pour le dépôt réalisé dès 325 °C (non représenté sur le graphe). On en déduit que la croissance du film n'est pas homogène sur le substrat lorsqu'il est porté à 325 °C. J. Hämäläinen et al ont observé ce comportement et la décomposition de LiO^tBu à 350°C mais n'ont pas réalisé d'essai entre 300 et 350 °C avec LiO^tBu. Notre étude montre qu'à 325 °C, il n'est pas non plus possible d'obtenir un dépôt uniforme, comme pour B. Wang et al.

La cristallinité des films sur substrat de silicium a été examinée en diffraction X en incidence rasante (GIXRD). Cette configuration de diffraction X utilise un petit angle incident afin d'augmenter la surface sondée et le chemin optique à travers la couche mince se trouvant en surface. Par conséquent, le signal du substrat est largement diminué alors que le signal de la couche mince est augmenté. Le diffractomètre utilisé est le même que pour les mesures XRR. Après optimisation, l'angle a été fixé à 0,6°.

La Figure IV.15 présente le diffractogramme du film de Li₃PO₄ déposé à 300°C pour 500 cycles en utilisant la séquence de dépôt $t_{Li} = 1s$; $t_{PO} = 4s$ et $t_p = 6 s$.

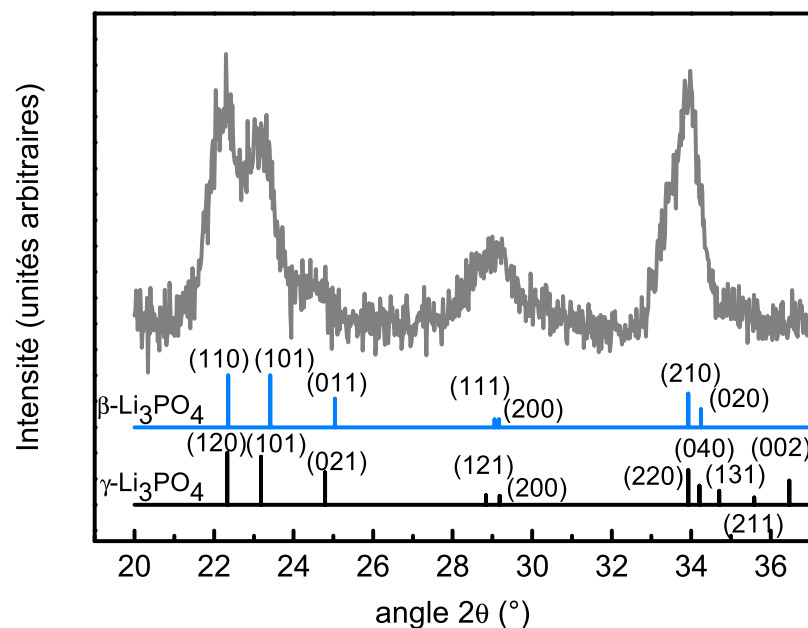


Figure IV.15 : Diffractogramme obtenu en incidence rasante de Li_3PO_4 déposé à 300°C et comparaison avec les fiches PDF 025-1030 de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et 015-0760 de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$.

Sur le diffractogramme, le pic à $36,46^\circ$ caractéristique du plan (002) de la phase à haute température $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (Pmnb) est absent, ce qui permet d'identifier la phase orthorhombique (Pmn21) $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$. La phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ est habituellement synthétisée à 800°C . Nos résultats sont cohérents avec l'étude de J. Xie et al. [136] qui, par croissance CVD, obtiennent la phase $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ dans une gamme de température proche de celle utilisée dans notre étude (300 à 450°C). La largeur importante des pics ainsi que le mauvais rapport signal/bruit malgré la configuration en incidence rasante peuvent néanmoins indiquer que l'échantillon est seulement partiellement cristallisé et que la structure n'est pas bien développée et/ou que les cristallites formées sont de très petite taille. Par ailleurs, aucune orientation préférentielle n'est détectée.

La Figure IV.16 permet de comparer les diffractogrammes obtenus pour des dépôts réalisés à différentes températures. Les films déposés à 250 et 275°C ne montrent pas de pics de diffractions clairs. On observe néanmoins des bosses aux positions où on attend les pics présents sur le diffractogramme de l'échantillon à 300°C . Ces couches sont donc encore moins cristallisées que celle obtenue à 300°C . A 325°C , alors qu'on aurait pu s'attendre à une amélioration de la cristallinité, on n'obtient pas de pics distincts mais de larges bosses, ce qui va dans le sens de l'hypothèse de la difficulté à former un film en raison de l'instabilité de LiO^tBu à cette température.

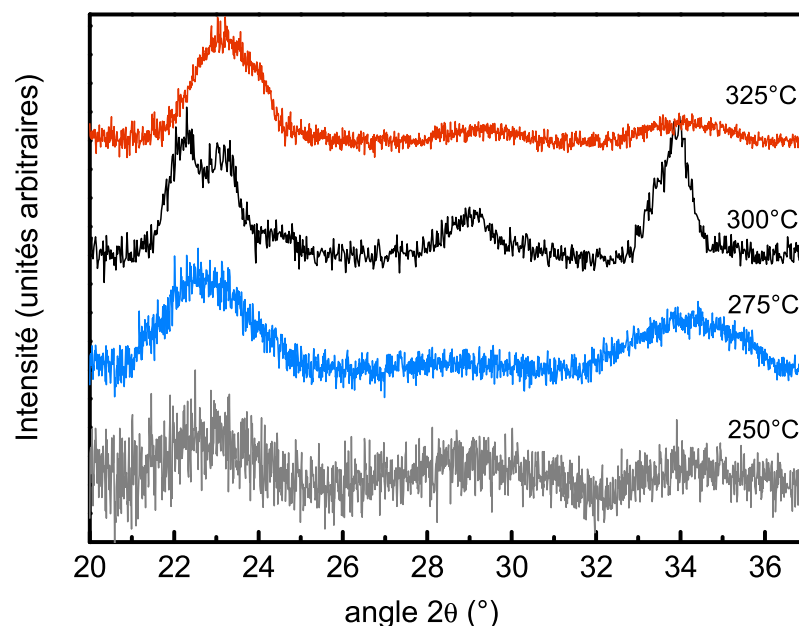


Figure IV.16 : Comparaison des diffractogrammes normalisés obtenus en incidence rasante pour le Li_3PO_4 déposé de 250 à 325°C.

En résumé, ces résultats permettent d'identifier la phase $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, avec une augmentation de la cristallinité de 250°C à 300°C. Il est difficile de faire croître un film à une température supérieure.

Nous avons par la suite cherché à vérifier si le procédé était composé de réactions de surface autolimitantes. Pour cela, nous avons étudié la GPC en fonction des doses de chaque précurseur. La température du substrat a été fixée à 300°C, t_p fixé à 6 s et le nombre de cycles à 500. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.17.

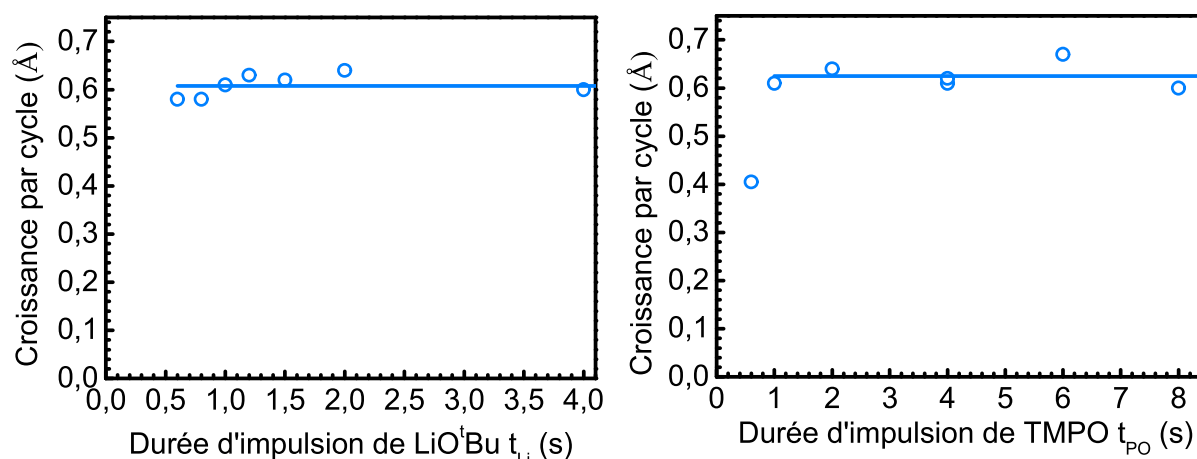


Figure IV.17: Vitesse de croissance des films de Li_3PO_4 en fonction des doses de chacun des précurseurs. $t_p = 6$ s. Pour faire varier t_{Li} , t_{PO} est fixé à 4 s. Pour faire varier t_{PO} , t_{Li} est fixé à 1 s.

Pour $t_{\text{Li}} < 0,6$ s, nous n'avons pas pu mesurer l'épaisseur du film par XRR. Pour $t_{\text{Li}} > 0,6$ s, la GPC est constante à $0,61 \pm 0,03$ Å, ce qui démontre que les réactions de surfaces sont autolimitantes et que la durée de purge est suffisante. On arrive donc à la saturation complète de la vitesse de croissance à partir d'une dose de 0,6 s.

Pour $t_{PO} < 1$ s, la GPC augmente, puis elle est fixe pour $t_{PO} > 1$ s à une valeur de $0,63 \pm 0,03$ Å. Alors qu'une augmentation continue de la GPC en fonction des doses de précurseurs aurait mis en cause le caractère autolimitant du procédé, ces résultats montrent que il s'agit bien d'une croissance cyclique de type ALD. Ainsi, la dose minimale optimisée pour LiO^tBu est $t_{Li} = 0,6$ s et pour TMPO $t_{PO} = 1$ s pour obtenir un dépôt uniforme sur un substrat silicium 3" plan. De plus, en faisant varier le nombre de cycles de 500 à 1000 pour une $t_{PO} = 4$ s (deux points à 4 s sur le graphe de droite), on obtient la même GPC.

La composition des films en fonction des doses de précurseurs a été déterminée par spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry ICP-AES). Cette technique d'analyse permet de quantifier la quasi-totalité des éléments chimiques et notamment le lithium. Le film à analyser est dissout dans un mélange composé de 2/3 d'acide nitrique (HNO_3) et 1/3 d'acide chlorhydrique (HCl) à 125°C pendant plusieurs heures (minéralisation). Une fraction de la solution obtenue est analysée. Elle est envoyée sous forme d'aérosol dans un plasma où elle est ionisée. Les électrons des atomes ionisés vont revenir à leur niveau d'énergie fondamental en émettant un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. On mesure alors l'intensité du rayonnement émis et on la compare à des étalons de concentration connue, afin de revenir à la composition de l'échantillon minéralisé.

Tableau IV.2 : Stœchiométrie des films en fonction des doses de précurseurs déterminée par ICP-AES. Tous Les dépôts ont été réalisés avec un substrat porté à 300°C et $t_p = 6$ s.

t_{PO} (s)	t_{Li} (s)	Ratio Li / P
1	1	$3,2 \pm 0,4$
3	1	$3,3 \pm 0,2$
6	1	$3,3 \pm 0,2$
4	0,6	$3,5 \pm 0,3$
4	2	$3,3 \pm 0,1$
4	4	$3,6 \pm 0,2$

Les doses étudiées sont celles qui ont permis d'obtenir une saturation de la GPC. On observe sur le Tableau IV.2 que quelque soit la dose, le ratio Li/P est sensiblement identique et vaut $\sim 3,4$. Nous obtenons des films légèrement sur-stœchiométriques en lithium alors que la composition des films déterminée par l'analyse par détection du recul élastique (Elastic Recoil Detection Analysis ERDA) de J. Hämäläinen a montré une tendance inverse : ils sont légèrement sous-stœchiométriques en lithium. Nous n'avons à ce jour pas d'explication sur cette différence.

2.2.3. Dépôt sur substrat 3D

L'un des avantages majeurs de l'ALD est de pouvoir réaliser des dépôts conformes sur des structures avec un rapport d'aspect important. Des microstructures en forme de micromurs ont été utilisées pour la mesure de la conformité. Les murs peuvent être aisément clivés pour faciliter la mesure de l'épaisseur du film de Li_3PO_4 en tranche au MEB. Différentes conditions de dépôt ont été étudiées (1000 cycles ont été réalisés à chaque fois). Les conditions et les résultats de conformité sont résumés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Conformité en fonction des conditions de dépôt de Li_3PO_4 .

Echantillon	t_p (s)	t_{Li} (s)	t_{PO} (s)	Rapport d'aspect	Conformité
LPO-1	6	1	4	~41	~40 %
LPO-2	12	4	8	~28	~100 %
LPO-3	12	1	4	~25	~100 %

Pour l'échantillon LPO-1, les conditions choisies ont été des doses t_{Li} et t_{PO} supérieures au minimum déterminé plus tôt : $t_{\text{Li}} = 1$ s ; $t_{\text{PO}} = 4$ s. Les temps de purge n'ont pas été modifiés : $t_p = 6$ s. Ces conditions n'ont pas permis d'obtenir une conformité parfaite. Nous avons augmenté à la fois les doses de précurseurs et les temps de purge pour l'échantillon LPO-2 et nous avons obtenu une conformité est de 100 %. Pour l'échantillon LPO-3, seul le temps de purge a été augmenté et la conformité obtenue est également de 100 % (Figure IV.18). Les doses $t_{\text{Li}} = 1$ s ; $t_{\text{PO}} = 4$ s sont donc suffisantes pour obtenir un dépôt conforme, mais la durée de purge t_p doit être supérieure à 6 s.

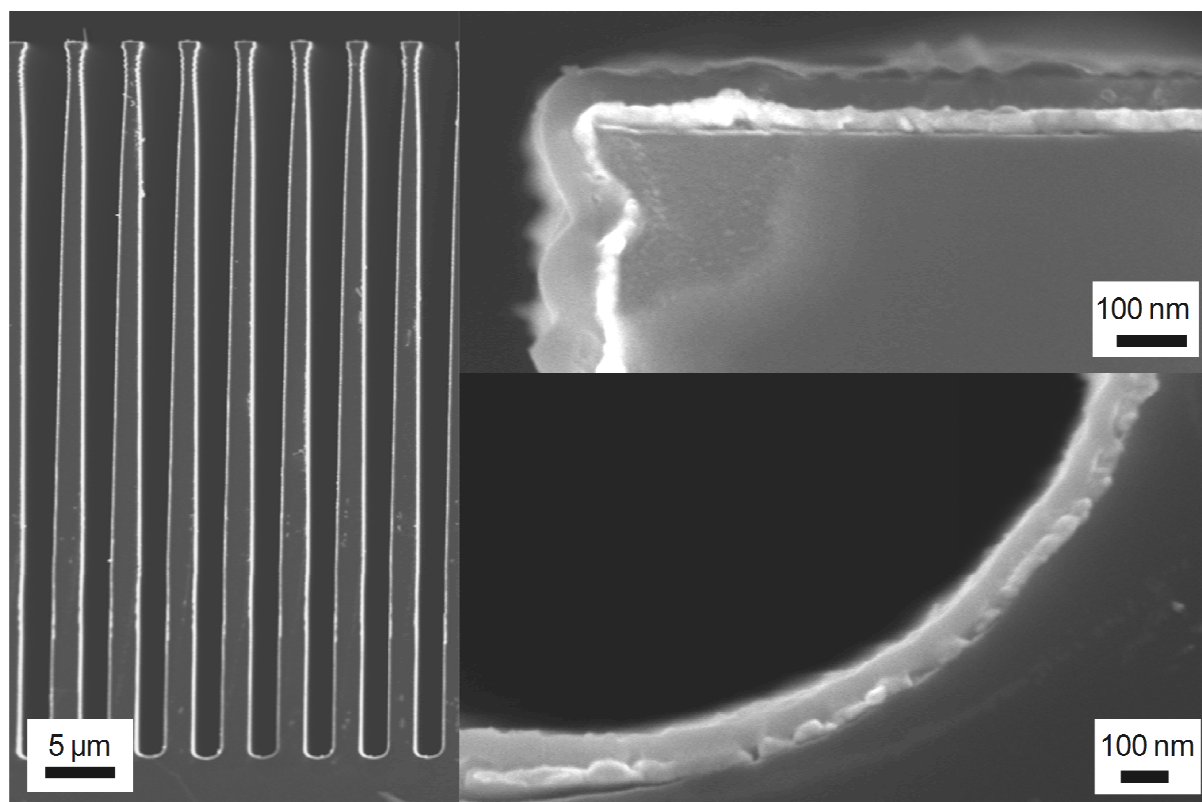


Figure IV.18 : Images MEB en coupe de l'échantillon LPO-3. Une couche de platine apparaissant en blanc a été déposée avant la couche de Li_3PO_4 .

Ce résultat démontre qu'il est possible de réaliser un électrolyte solide conforme sur des microstructures et que l'ALD est une technique parfaitement adaptée à cet objectif.

2.2.4. Conductivité ionique de Li_3PO_4

Nous avons cherché à caractériser la conductivité ionique de l'électrolyte en mesurant l'impédance complexe Z par spectroscopie d'impédance. La spectroscopie d'impédance

consiste à enregistrer l'impédance d'un échantillon en appliquant un courant une tension sinusoïdal de faible amplitude en faisant varier la fréquence.

Dans notre cas, nous avons appliqué une variation de tension de 10 mV sur une gamme de fréquences f de 100 kHz à 100 mHz. On représente généralement les résultats dans un diagramme de Nyquist où la partie réelle de l'impédance $Re(Z)$ est reportée en abscisse et l'inverse de la partie imaginaire $-Im(Z)$ est donnée en ordonnée.

Un électrolyte solide est modélisé dans le cas idéal par un circuit RC parallèle (éléments C_{el} et R_{el}), qui se traduit sur un diagramme de Nyquist par un demi-cercle comme on peut le voir sur la Figure IV.19.

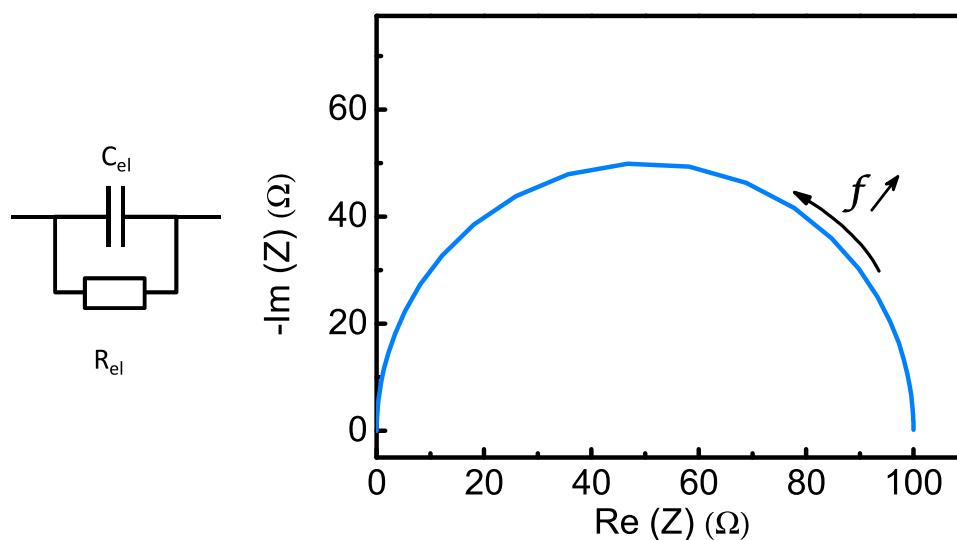


Figure IV.19 : schéma équivalent et diagramme de Nyquist d'un électrolyte dans le cas idéal.

Pour avoir un modèle fiable, il faut prendre en compte les contributions des électrodes bloquantes de platine. Une contribution résistive R_{eb} existe car la résistance des électrodes n'est pas négligeable dans notre cas. Le demi-cercle est alors décalé sur le diagramme vers des valeurs de $Re(Z)$ plus grandes (Figure IV.20). Aux basses fréquences, on observe généralement une ligne verticale, imputable à l'impédance complexe d'un condensateur C_{eb} . Ce condensateur est caractéristique des électrodes bloquantes où il n'y a pas de transfert de charges.

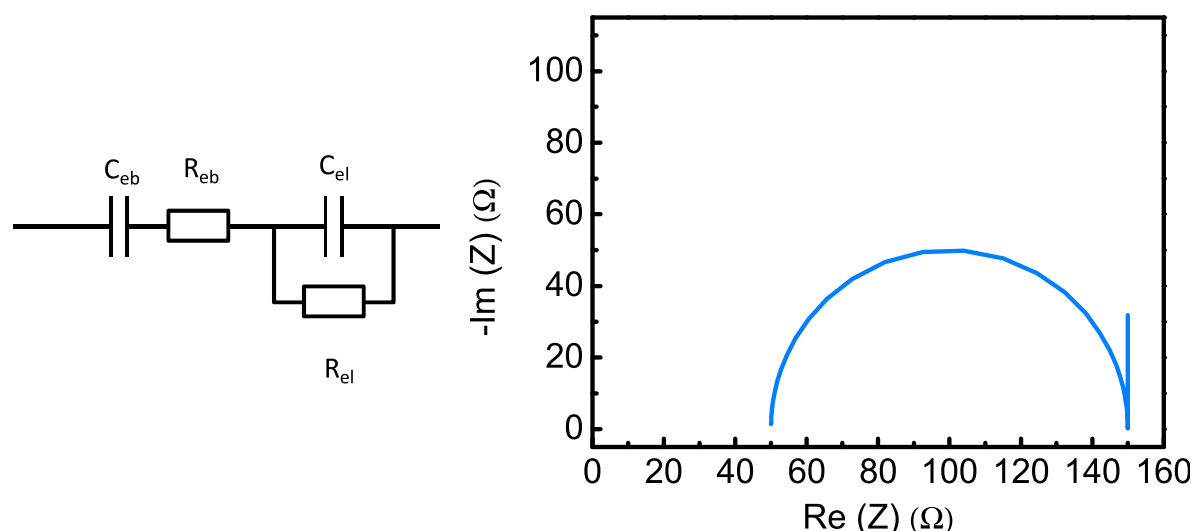


Figure IV.20 : schéma équivalent et diagramme de Nyquist d'un empilement électrode bloquante / électrolyte / électrode bloquante

Dans la pratique, on remplace C_{el} par un élément appelé CPE pour "Constant Phase Element". En effet, l'élément C_{el} implique que le centre de l'arc de cercle se situe sur l'axe des abscisses ($\text{Im}(Z) = 0$), alors que dans la pratique, il est généralement en dessous, c'est-à-dire que $\text{Im}(Z) > 0$. Un élément CPE permet de prendre en compte cet écart. L'impédance de CPE varie en fonction de la fréquence selon l'expression suivante : $Z_{CPE} = \frac{1}{A(j2\pi f)^\beta}$ où A est une constante positive et β est compris entre 0 et 1. En posant $\beta = 1$, on retrouve l'expression d'impédance d'un condensateur de capacité A .

L'évolution de l'impédance Z en fonction de la fréquence est alors définie par le modèle suivant :

$$Z(f) = R_{eb} + C_{eb} + \frac{R_{el} \times Z_{CPE}}{R_{el} + Z_{CPE}} = R_{eb} + C_{eb} + \frac{R_{el}}{R_{el} \times A(j2\pi f)^\beta + 1} \quad (\text{IV.2})$$

Au cours de l'ajustement mathématique des courbes expérimentales, on peut remonter à la valeur de R_{el} . En supposant la conductivité électronique de la couche négligeable devant la conductivité ionique, on peut calculer la conductivité ionique σ de la couche selon l'expression :

$$\sigma = \frac{e}{R_{el} \times S} \quad (\text{IV.3})$$

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été menées sur une couche de Li_3PO_4 réalisée dans les conditions suivantes :

- Température du substrat = 300°C
- $t_p = 6$ s
- $t_{Li} = 1$ s
- $t_{PO} = 4$ s

Pour réaliser les mesures, des échantillons spécifiques doivent être préparés. Une couche isolante d' Al_2O_3 est déposée sur le substrat de silicium (planaire), puis un empilement

Pt/Li₃PO₄/Pt est réalisé. On sonde la couche d'électrolyte à travers son épaisseur e sur une surface $S = 0,36 \pm 0,02 \text{ cm}^2$. Les dépôts sont réalisés par 1000 cycles ALD, menant à une épaisseur de $62 \pm 4 \text{ nm}$.

Sur l'échantillon, plusieurs empilements Pt/Li₃PO₄/Pt sont disponibles. La résistance a été mesurée sur différentes zones de l'échantillon. Lors de nos mesures, la valeur de la résistance R_{el} varie d'un empilement à l'autre, comme on peut le voir sur la Figure IV.21.

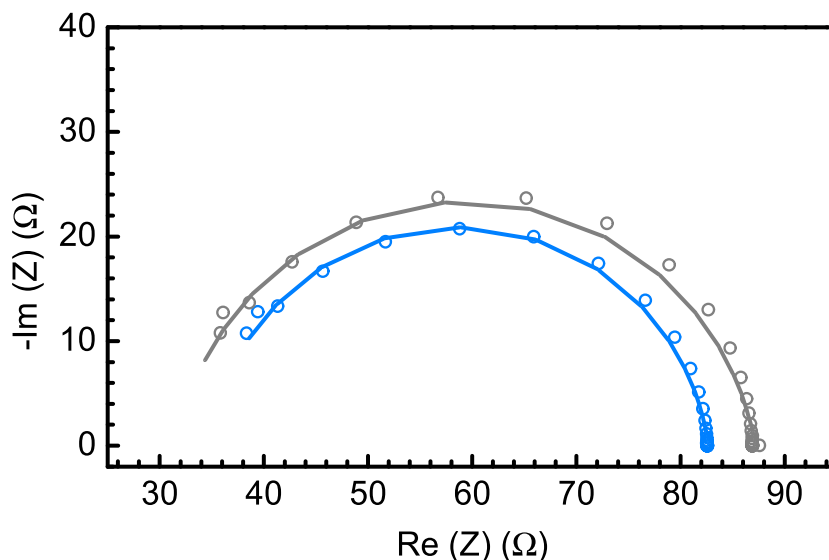


Figure IV 21 : Deux courbes d'impédance expérimentales (points) obtenues pour un échantillon de Li₃PO₄ et ajustement (lignes) à partir du modèle de l'équation IV.2.

La résistance obtenue vaut $R_{el} = 51 \pm 15 \Omega$ ce qui correspond à une conductivité de $\sigma = 4 \times 10^{-7} \pm 1 \text{ S.cm}^{-1}$, soit un ordre de grandeur de plus que le Li₃PO₄ ALD de B. Wang et al. [146]. Cette valeur est également légèrement supérieure à celle obtenue pour le LIPON ALD de A. C. Kozen et al. [147]. La conductivité attendue pour le Li₃PO₄ amorphe est généralement limitée à $7 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ [17], [37] lorsqu'elle est obtenue par pulvérisation cathodique. Cependant, les études où ces résultats sont reportés mettent en avant les performances d'un dépôt de LIPON. Elles balayent un large spectre de conditions de dépôt pour le LIPON, afin d'en extraire des performances maximales, alors que l'influence des paramètres de dépôt pour le Li₃PO₄ n'est pas étudiée. La conductivité ionique de Li₃PO₄ n'est pas optimisée. En 2009, N. Kuwata et al. ont réalisé une étude spécifique sur le Li₃PO₄ par dépôt par laser pulsé (PLD). Après optimisation, une conductivité de $4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ [148] a été obtenue, soit près d'un ordre de grandeur de plus que les valeurs habituellement reportées et qui coïncide avec nos résultats.

Pour compléter cette étude, des caractérisations sur des films d'épaisseur variable et déposés dans différentes conditions sont en cours. Des expériences de spectroscopie d'impédance en température doivent être entreprises pour tracer le diagramme d'Arrhenius et remonter à l'énergie d'activation E_a liée à la diffusion du lithium dans le matériau.

2.2.5. Empilement électrode-électrolyte TiO₂-Li₃PO₄

Afin de démontrer la viabilité de cet électrolyte dans une microbatterie, une couche de 62 nm de Li₃PO₄ a été déposée sur une électrode plane de TiO₂ de 60 nm afin de réaliser un

empilement électrode-électrolyte solide. Cet empilement a été cyclé dans un électrolyte liquide standard (EC-DEC LiTFSI) et comparé à une électrode de TiO₂ seule.

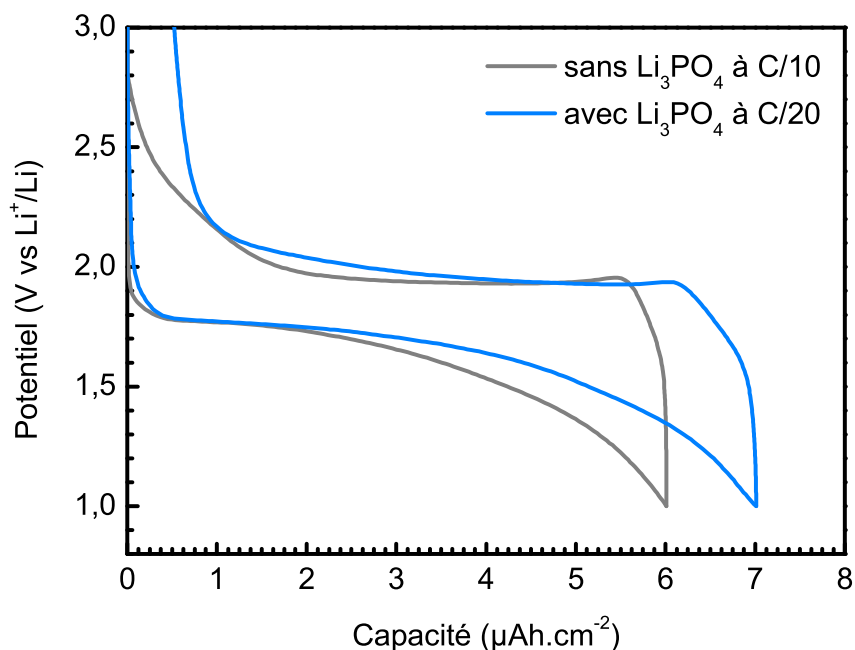


Figure IV.22 : Comparaison des courbes du 5e cycle de charge/décharge en régime galvanostatique d'un échantillon de TiO₂ planaire de 60 nm d'épaisseur sans Li₃PO₄ à C/10 et avec 62 nm de Li₃PO₄ à C/20 cyclés dans un électrolyte liquide.

En cyclant une électrode de TiO₂ de 60 nm avec un dépôt de 61±2 nm de Li₃PO₄, la capacité en décharge obtenue est de 6,65 µAh.cm⁻² (x = 0,87), ce qui correspond à une capacité légèrement supérieure à une électrode de TiO₂ de 60 nm seule à un régime de C/10 (6,08 µAh.cm⁻²).

Ce résultat montre que notre électrolyte est fonctionnel, car il n'empêche pas d'insérer du lithium dans une électrode de TiO₂. Après analyse post mortem de l'électrode, l'imagerie MEB a permis de vérifier que la couche de Li₃PO₄ n'a pas été dissoute par l'électrolyte liquide utilisé lors de ces expérimentations.

2.3. Conclusion sur l'ALD de Li₃PO₄

Après la fabrication d'une électrode de TiO₂ par ALD pour microbatterie 3D, nous avons réalisé par cette même technique de dépôt un électrolyte de Li₃PO₄ conforme sur nos microstructures. Ces résultats positionnent l'ALD comme une technique idéalement adaptée à la fabrication de couches de matériaux pour les microbatteries 3D.

En augmentant la température de dépôt de 250 à 300°C, le degré de cristallinité du film a été augmenté. A 300°C, la phase basse température β-Li₃PO₄ peut être identifiée. A une température supérieure, la croissance du film n'est pas homogène et la cristallinité diminue.

Des mesures d'impédance complexe réalisées avec une couche de 62 nm entre 2 électrodes bloquantes de platine montrent qu'un film déposé à 300°C atteint une conductivité de 4.10⁻⁷ S.cm⁻¹. Bien que cette valeur soit inférieure d'un ordre de grandeur à celle d'une couche de

LIPON, c'est la résistance surfacique de la couche qui est le critère de performance du film d'électrolyte. Notre couche de 62 nm a une résistance surfacique de $\sim 16 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette résistance est près de deux fois plus faible que celle d'une couche de 1 μm de LIPON (en considérant $\sigma_{\text{LIPON}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), qui est de $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette valeur démontre l'intérêt d'utiliser le Li_3PO_4 ALD. Le Li_3PO_4 pourrait, en plus d'être un électrolyte valide pour permettre la fabrication de microbatteries 3D, être substitué aux couches plus épaisses de LIPON pour des microbatteries planaires.

Chapitre V : Fabrication et évaluation d'un micro-supercondensateur 3D

Dans cette thèse, l'objectif est de développer des microdispositifs de stockage qui couvrent l'ensemble du diagramme de Ragone énergie vs puissance. Les microbatteries peuvent fournir une grande quantité d'énergie. Mais le mécanisme de stockage des charges est lent et la microbatterie n'est pas adaptée aux appels de puissance. Les micro-supercondensateurs sont indiqués pour les applications avec des besoins en puissance répétés.

Nous allons explorer dans ce chapitre la fabrication d'un supercondensateur 3D en réemployant les microstructures de silicium comme substrat.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie porte sur la réalisation et l'évaluation d'une électrode 3D d'un matériau pseudocapacitif. Le dépôt par électrolyse de dioxyde de manganèse (MnO_2) a été choisi afin de produire un matériau de forte capacité et une couche conforme sur le substrat microstructuré. L'électrode est caractérisée dans un électrolyte aqueux. Afin d'obtenir une configuration interdigitée tout solide, nous avons vu que les ionogels présentaient des avantages remarquables : la conductivité du liquide ionique est conservée tout en présentant les propriétés mécaniques d'un solide. Mais l'utilisation d'un liquide ionique comme électrolyte avec une électrode de MnO_2 n'est pas courante et nous avons donc réalisé des essais. Dans la deuxième partie, les collecteurs de courant interdigités 3D présentés dans le chapitre 3 sont utilisés pour la fabrication d'un micro-supercondensateur 3D à électrodes de MnO_2 . Le comportement du micro-supercondensateur est étudié à la fois en milieu aqueux et en liquide ionique.

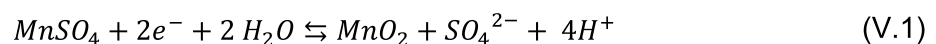
1. Dépôt électrolytique de films minces de MnO_2 comme électrode de micro-supercondensateur 3D

1.1. Le dépôt anodique de MnO_2

Cela fait des décennies que le dépôt anodique de MnO_2 à partir de solutions aqueuses acides d'ions Mn^{2+} est utilisé pour synthétiser des matériaux d'électrode dans l'industrie des piles alcalines [149]. Pang et al. ont été les premiers à étudier les propriétés pseudocapacitives d'un film mince de MnO_2 réalisé par ce procédé [74]. Par la suite,

l'attention a été portée sur l'amélioration de la morphologie du dépôt pour faciliter l'accès au matériau par les ions de l'électrolyte. Malgré ces efforts, la faible conductivité de MnO_2 limite l'épaisseur des dépôts et donc le grammage des électrodes. Cela démontre qu'il est bénéfique (1) de déposer de fines couches sur des collecteurs de courants architecturés, comme les microstructures développées dans cette thèse pour limiter l'impact de la faible conductivité électronique et (2) d'optimiser la porosité du matériau déposé afin de faciliter l'accès de l'électrolyte à toute la surface.

La composition du bain d'électrolyse et les conditions initiales de dépôts ont été choisies en se basant sur les études menées à l'université de Newcastle [150]. Dans cette étude, l'équipe de S. W. Donne montre que le dépôt de très faibles quantités de MnO_2 permet d'obtenir des capacités massiques extrêmement importantes par rapport à l'ensemble de la littérature sur le domaine. Comme nous cherchons à obtenir des grammages importants, ces résultats ne sont pas directement applicables car ils impliquent le dépôt de seulement quelques microgrammes de matériau par cm^2 d'électrode. Mais nous nous sommes basés sur les tendances observées lors de cette étude pour choisir la composition du bain d'électrolyse. Nous avons choisi d'utiliser $MnSO_4$ dans une solution aqueuse de H_2SO_4 , que l'on retrouve couramment dans l'état de l'art. Le dépôt anodique de MnO_2 est décrit par l'équation suivante :



L'équipe de S. W. Donne montre que des capacités massiques supérieures sont obtenues avec de faibles concentrations en Mn^{2+} (0,01 et 0,001 M) et avec une concentration élevée en H_2SO_4 élevée (0,1 M). L'utilisation d'une faible concentration en Mn^{2+} entraîne une diminution du transport de masse à la surface de l'électrode, ce qui réduit la vitesse de réaction. Ces conditions donnent lieu à des dépôts avec une surface spécifique plus grande et donc des électrodes plus performantes en termes de capacité massique. Dans notre cas, nous n'utilisons pas d'électrodes planaires, mais des microstructures avec un rapport d'aspect élevé. Lorsque le dépôt est réalisé, la concentration en ions Mn^{2+} au voisinage des structures diminue. La diffusion des ions Mn^{2+} de la solution vers le voisinage des structures tend à équilibrer la concentration. Entre les microstructures, le volume disponible pour la solution est faible et la donc la quantité d'ions Mn^{2+} est donc minimisée. Lors du dépôt, c'est tout le volume de solution entre les structures qui voit sa concentration en Mn^{2+} diminuer. La profondeur des structures entraîne des durées de transport importantes des ions de la solution vers le volume entre les structures et donc une déplétion en ions. La concentration et donc la vitesse de dépôt suit un gradient le long des structures générant des épaisseurs de dépôt plus faibles en bas des microstructures. Plus la concentration initiale en Mn^{2+} est faible, et plus la déplétion sera rapide. Lors des premiers essais avec des concentrations en $MnSO_4$ de 0,001 et 0,01 M, il n'a pas été possible de déposer à l'intérieur des structures. Nous avons donc choisi d'augmenter la concentration en $MnSO_4$ à 0,1 M. La concentration en H_2SO_4 restante fixée à 0,1 M.

1.1.1. Expériences préliminaires

Le substrat silicium est clivé afin d'obtenir des électrodes séparées. Il est cependant possible de réaliser une fabrication collective, comme c'est le cas pour le procédé ALD, en adaptant la taille de la cellule de dépôt. Un ruban de téflon permet d'empêcher le dépôt sur la surface

plane de l'électrode (comportant le collecteur de courant métallique), qui est plongée dans la solution de dépôt.

Le collecteur de courant déposé sur les microstructures est une couche de platine déposée par ALD. Une électrode de platine, stockée dans l'air ou dans une solution, est partiellement couverte d'impuretés. Il est nécessaire de les enlever afin d'obtenir une surface propre et reproductible [151]. Ces impuretés ont tendance à empêcher le dépôt d'avoir lieu et/ou à rendre l'adhésion du dépôt plus difficile. Le procédé de nettoyage du collecteur de platine consiste à effectuer des CV de l'électrode dans une solution de H_2SO_4 à 0,1 M, avant le dépôt de MnO_2 . La configuration utilisée est une cellule à trois électrodes avec l'échantillon à nettoyer en position d'électrode de travail, un fil de platine comme contre électrode et une électrode de référence Ag/AgCl. Le procédé de nettoyage comprend 20 cycles à 50 mV/s, de -0,4 à 1,5 V vs Ag/AgCl.

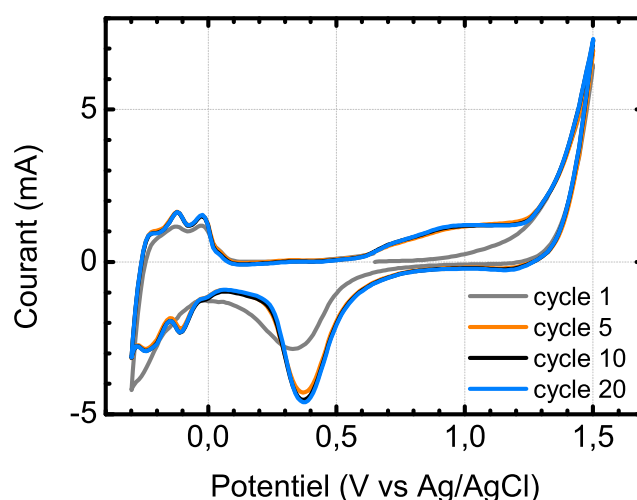


Figure V.1 : Voltammogramme de nettoyage d'une électrode de platine.

Sur les voltammogrammes de la Figure V.1, les différents pics observés de -0,3 à 0 V sur les branches anodiques et cathodiques correspondent à l'adsorption/désorption de H_2 . Le pic à 0,95 V sur la branche anodique, correspond à la formation d'oxyde de platine et la réduction de cet oxyde est observée à 0,37 V sur la branche cathodique. On observe le dégagement d'oxygène au delà de 1,2 V. 20 cycles sont suffisants pour atteindre un régime stabilisé : les voltammogrammes du 10^{ème} cycle et du 20^{ème} cycle sont confondus. La surface est nettoyée lorsque les voltammogrammes n'évoluent plus. L'électrode est ensuite directement plongée dans la solution de dépôt, sans être séchée. Ce procédé permet de réaliser des essais de dépôts reproductibles.

Afin de déterminer le potentiel à imposer pour le dépôt électrochimique, une expérience de voltamétrie à balayage linéaire (LSV) à 5 mV/s a été menée dans la solution de dépôt. Comme on peut le voir sur la Figure V.2, un pic anodique de courant débutant à 1,13 V atteint un maximum à 1,21 V. Il correspond à l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{4+} et au dépôt subséquent de MnO_2 .

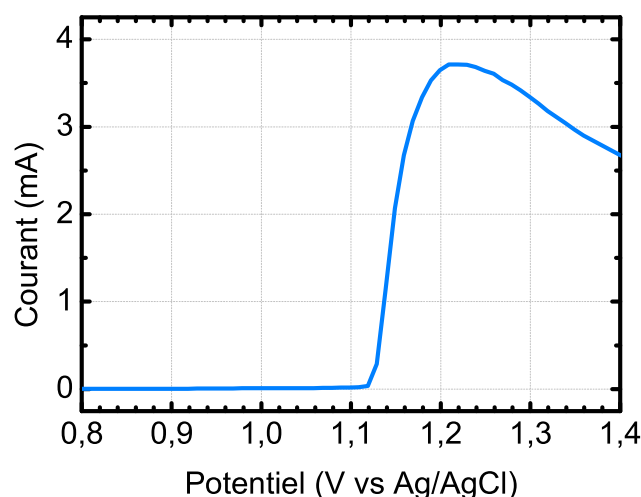


Figure V.2 : LSV d'une électrode de platine dans la solution de dépôt de MnO_2 .

Avant le maximum du pic, la cinétique de la réaction est contrôlée[150] par l'activation. Après le pic, c'est le transport de masse qui limite la cinétique de réaction et amplifie la déplétion des ions Mn^{2+} , qui est problématique dans le cas de nos microstructures 3D car le dépôt sera plus difficilement conforme. Enfin, le potentiel associé à l'oxydation de Mn^{2+} en MnO_2 dans le milieu utilisé est égal à +1.23 V vs ENH, c'est-à-dire la même valeur que l'oxydation de H_2O en O_2 . Ainsi le dégagement d'oxygène lié à l'oxydation des molécules d'eau en O_2 perturbe d'autant plus le dépôt que le potentiel choisi est grand. Nous nous sommes donc placés avant le maximum du pic, à 1,15 V, car la cinétique de réaction de dépôt est limitée mais a bien débuté. Des essais ont également été menés après le pic, à 1,25 V et la conformité du film mince de MnO_2 déposé s'est révélée être moins bonne.

1.1.2. Technique de dépôt anodique potentiostatique pulsé

Les premiers essais ont été réalisés en travaillant avec un potentiel fixe. Malgré les choix décrits ci-dessus et une agitation continue de l'électrolyte à l'aide d'un barreau aimanté, la déplétion des ions Mn^{2+} est trop forte pour permettre le dépôt d'un film conforme. Nous avons donc rapidement opté pour une méthode pulsée (Figure V.3) tout en continuant l'agitation. Ce procédé est composé de 2 séquences qui sont répétées pour obtenir l'épaisseur souhaitée. Dans un premier temps, un potentiel de 1,15 V est appliqué générant le dépôt de MnO_2 sur les microstructures 3D. Dans un second temps, on n'impose pas de potentiel à l'électrode (potentiel de circuit ouvert, OCP), ce qui permet aux ions de la solution de diffuser vers les électrodes 3D et d'homogénéiser la concentration. Après différents essais, les conditions optimales de dépôt ont été sélectionnées : une séquence de dépôt de 100 ms suivie de 1 s d'OCP. La durée de l'impulsion est suffisamment courte pour que le dépôt soit identique sur toute la hauteur des microstructures et la durée d'OCP est suffisamment longue pour régénérer la concentration de l'électrolyte au voisinage des microstructures à recouvrir.

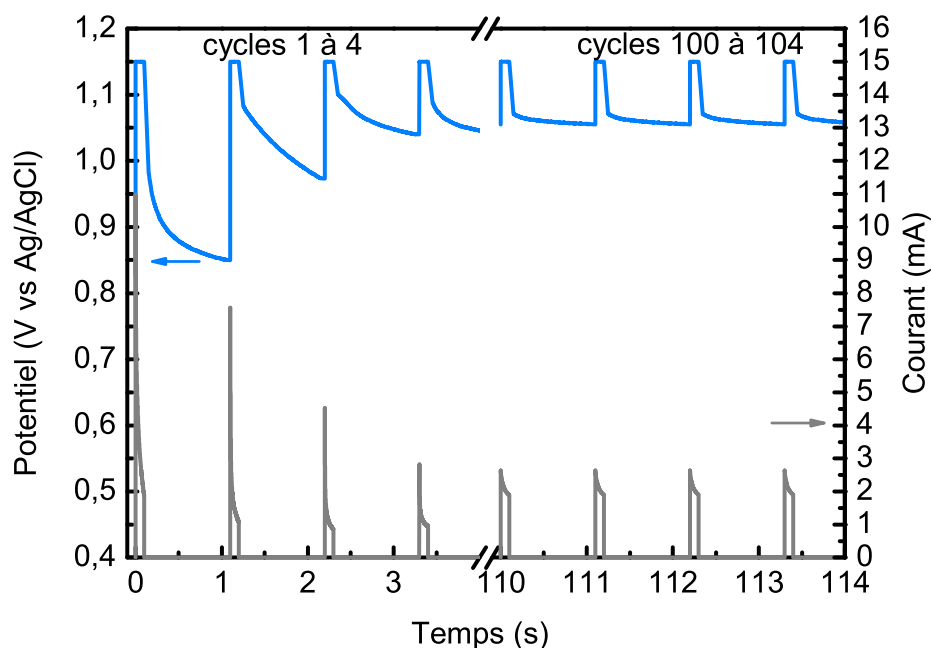


Figure V.3 : Dépôt potentiostatique pulsé. Potentiel (en bleu) et réponse en courant (en gris) par rapport au temps.

La réponse en courant globale consiste en un pic de courant lors de l'application du potentiel, puis une chute initiale du courant. On observe ces 2 phénomènes à la fois sur le profil général et sur chacune des impulsions. On observe ensuite une augmentation graduelle de l'intensité du courant (mis en évidence par les cycles 100 à 104 dont l'intensité moyenne est supérieure à celle des premiers cycles), qui tend à se stabiliser. Ce comportement est cohérent avec les observations rapportées dans la littérature [152]. L'origine de cette réponse en courant est la nucléation et la croissance des particules de MnO_2 sur le substrat de platine, qui entraîne une augmentation de la surface de l'électrode et donc une augmentation du courant.

Il n'est pas trivial de déterminer la masse des électrodes de MnO_2 à partir de la charge passée lors du dépôt car le rendement faradique est difficile à calculer pour plusieurs raisons [150]. Premièrement, le composé MnO_2 est connu pour ne pas être stœchiométrique, ce qui augmente la quantité de manganèse déposé. Deuxièmement, le dépôt électrolytique de MnO_2 forme un composé hydraté, augmentant la masse de l'électrode. Troisièmement, le chevauchement des réactions d'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{4+} avec l'évolution d'oxygène diminue la quantité de MnO_2 par rapport à la charge mesurée. Enfin, le mécanisme de dépôt de MnO_2 peut impliquer la perte d'intermédiaires de manganèse solubles dans l'électrolyte [153], qui diminue également la masse réelle du dépôt. Comme les performances des couches minces à conductivité électronique limitée comme le MnO_2 dépendent principalement de leur épaisseur, les performances sont rapportées en fonction de l'épaisseur du dépôt plutôt qu'en fonction de sa masse.

1.2. Analyses chimiques et structurales de MnO_2

1.2.1. Epaisseur et conformité

Plusieurs échantillons ont été fabriqués. La Figure V.4 présente des micropiliers 4/1,6/0 à base carrée de $\sim 75 \mu\text{m}$ de profondeur, soit G \sim 36, où un dépôt de $\sim 275 \text{ nm}$ de MnO_2 a été réalisé.

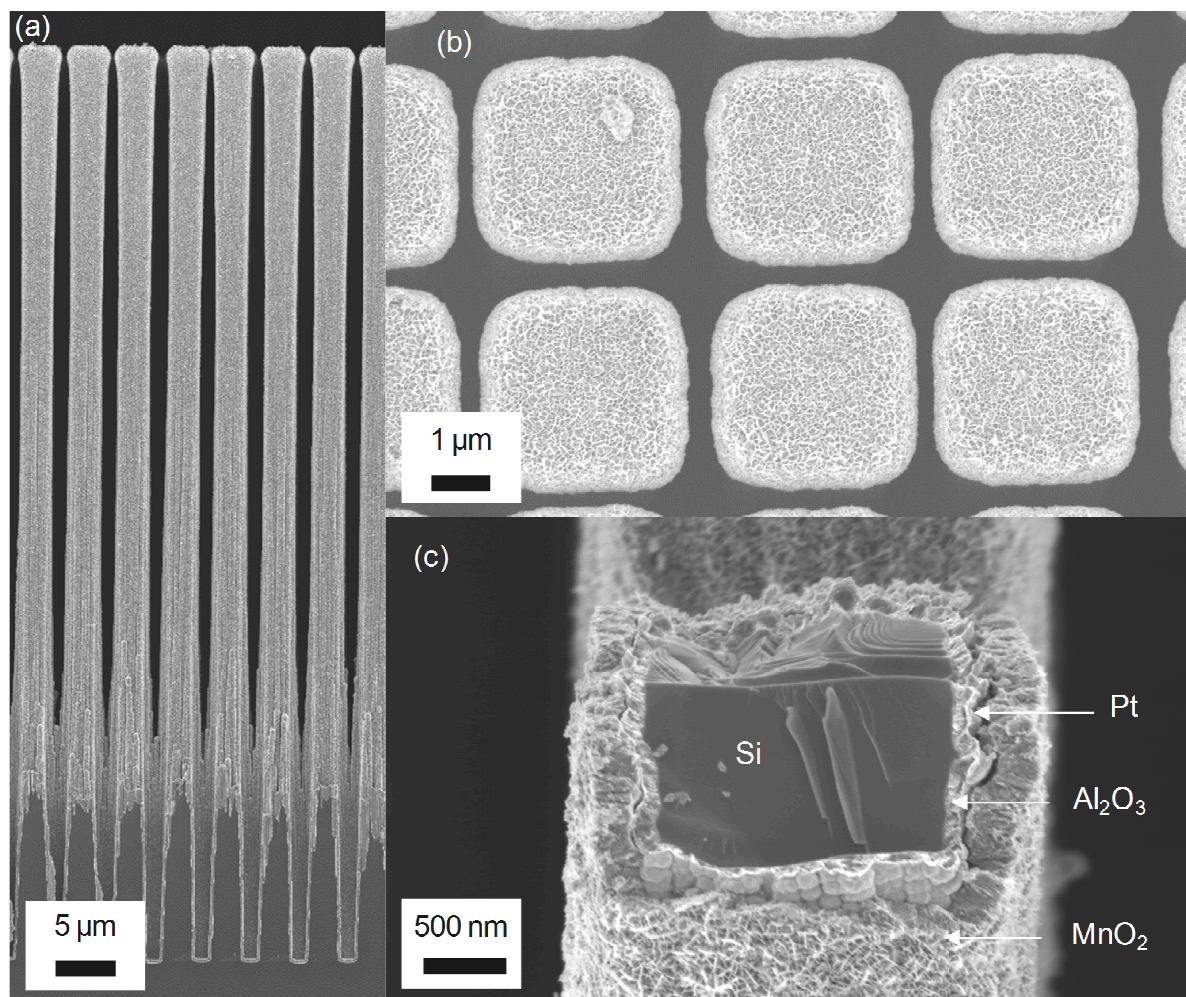


Figure V.4 : Images MEB de dépôt de MnO_2 sur des micropiliers en coupe (a) et de dessus (b) ; Vue inclinée d'un pilier brisé à mi-hauteur (c).

La Figure V.5 présente des microtubes à base carrée de dimensions 4/2,3/1,1 de $\sim 57 \mu\text{m}$ de profondeur, soit G \sim 39, où $\sim 350 \text{ nm}$ de MnO_2 ont été déposés. On observe sur l'image (b) une profondeur de gravure interne croissante de la gauche vers la droite. La découpe a été faite avec un angle par rapport à la direction de répétition des structures, de façon à éroder graduellement l'épaisseur des tubes de la gauche vers la droite. La profondeur variable observée s'explique par la largeur de gravure interne qui diminue avec la profondeur. Le zoom au niveau de la découpe FIB (d) met en évidence le microtube de silicium, les couches d'alumine, de platine et enfin de dioxyde de manganèse.

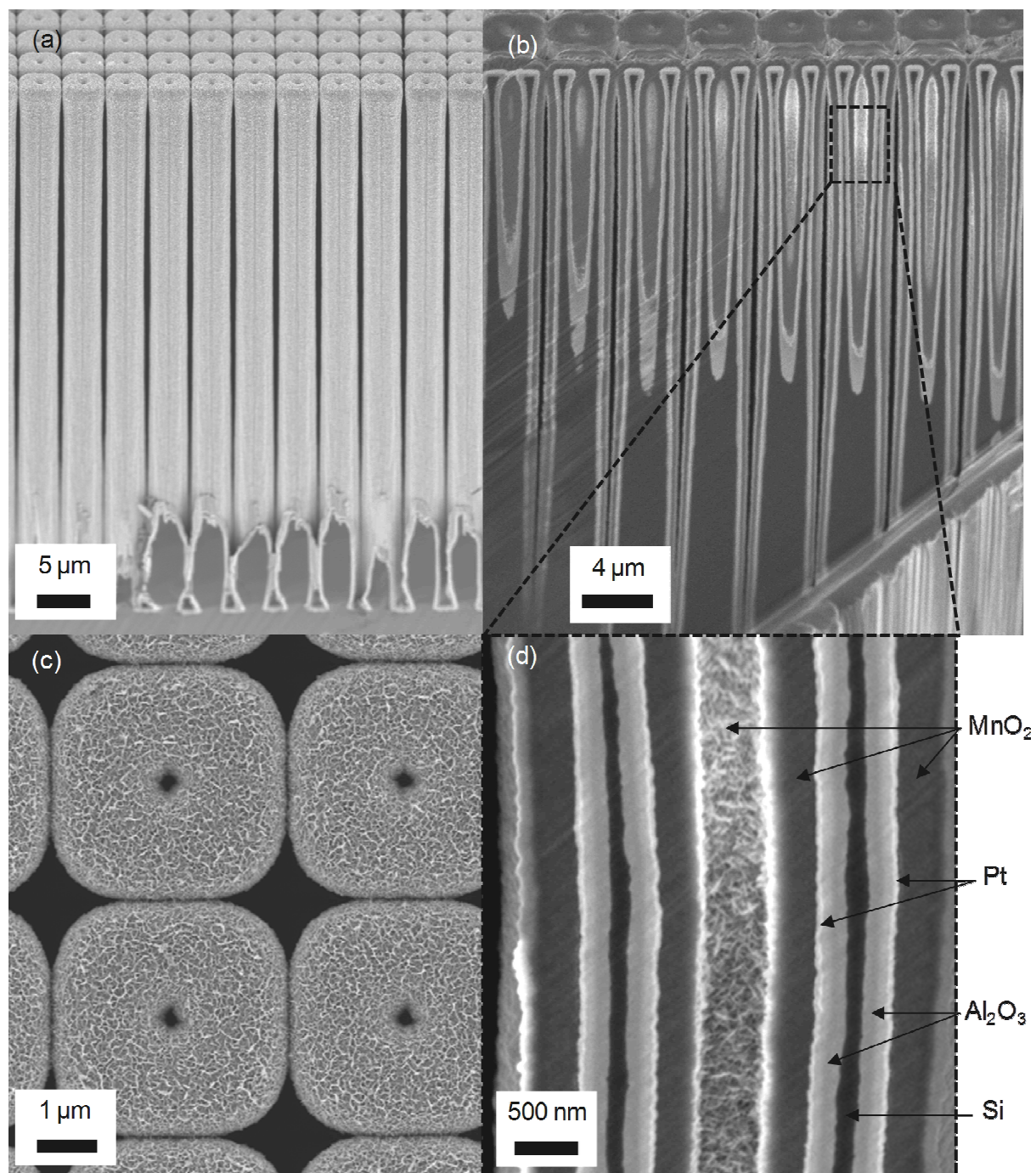


Figure V.5 : Images MEB de dépôt sur des microtubes. Vue en coupe inclinée avant (a) et après (b) découpe FIB. Vue de dessus (c) et zoom sur la coupe (d).

Sur la vue inclinée (a) et celle de dessus (c), les tubes semblent presque bouchés par le MnO_2 car le procédé de gravure entraîne une épaisseur des flancs légèrement supérieure en haut des microtubes. On constate sur les images (b) et (d) que le dépôt a toutefois bien eu lieu à l'intérieur des tubes. Le dépôt pulsé permet donc de réaliser une couche conforme, même pour des rapports d'aspects très élevés. Ici, le MnO_2 a été déposé dans la cavité interne des tubes de près de $30 \mu\text{m}$ de profondeur, avec un espace final entre les films de MnO_2 d'une largeur de moins de 500 nm (rapport d'aspect final = 60:1). On constate sur toutes ces images que le film de MnO_2 présente un aspect homogène le long des microstructures. La surface de dépôt semble nanostructurée et présente de la porosité.

Cependant, le matériau semble plus compact lorsque l'on pénètre plus en profondeur dans la couche. Avec une telle microstructure du film et des microtubes qui semblent bouchés, il est légitime de se demander si l'intérieur des tubes sera électrochimiquement actif.

1.2.2. Structure cristalline

Comme les propriétés électrochimiques du MnO_2 dépendent de sa structure cristalline, nous avons cherché à la caractériser. La diffraction des rayons X n'a pas permis de révéler la structure cristalline du film de MnO_2 déposé, ce qui est caractéristique d'un matériau amorphe. Des investigations au MET couplées avec la diffraction électronique (Figure V.6) ont été entreprises en partenariat avec Richard Retoux du CRISMAT (UMR CNRS 6508) à Caen. La couche de MnO_2 a été grattée afin de pouvoir déposer des particules représentatives du dépôt sur une grille de cuivre recouverte de carbone amorphe poreux pour l'observation au MET.

Sur les clichés MET de la Figure V.6, il n'est pas possible de distinguer un arrangement ordonné à l'échelle atomique. On distingue cependant des aiguilles qui semblent noyées dans une matrice amorphe. Sur ces images, les aiguilles ont une longueur moyenne de 20 à 40 nm et un diamètre de 3 à 5 nm. Les aiguilles ne sont pas suffisamment cristallisées pour déterminer leur structure cristalline. Les anneaux caractéristiques obtenus en diffraction électronique de la zone sélectionnée (SAED) confirment la nature amorphe du dépôt. Des données obtenues par micro EDS (analyse dispersive en énergie) ont confirmé que les aiguilles et la matrice sont uniquement composées de manganèse et d'oxygène (les éléments légers en dessous du béryllium ne peuvent pas être détectés par cette méthode, notamment l'hydrogène).

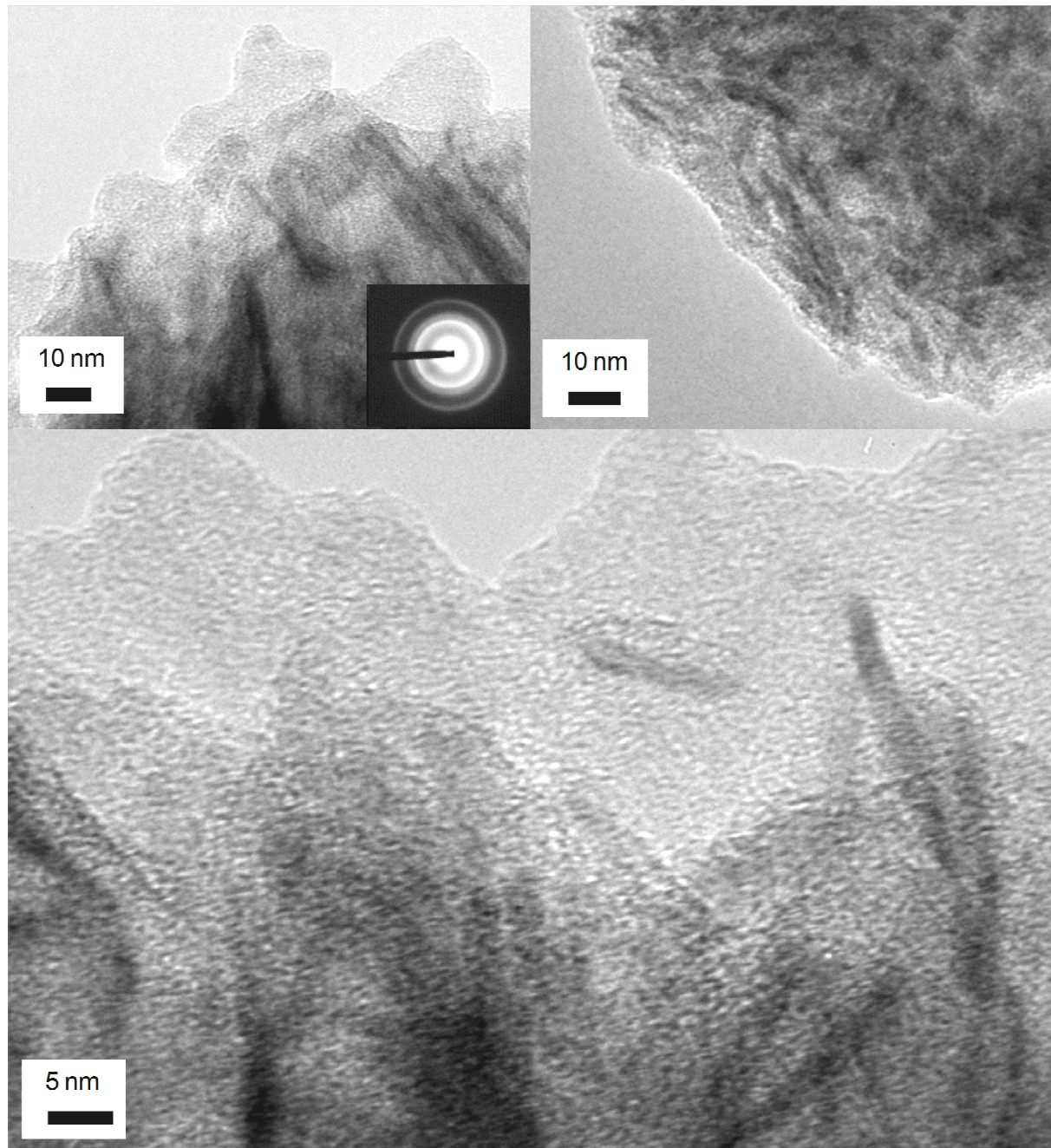


Figure V.6 : Images MET à haute résolution du film mince de MnO_2 déposé sur les microstructures et SAED en insert.

1.2.3. Analyse de surface

Le matériau déposé a été caractérisé par XPS. La Figure V.7 présente le spectre d'un film mince de MnO_2 et la Figure V.8 présente les spectres de zone des niveaux de cœurs O 1s et Mn 3s. Sur le spectre général, les pics observés sont ceux du manganèse et de l'oxygène. On distingue également des pics de carbone (C 1s à 284,8 eV) provenant de l'exposition à l'atmosphère et du platine (doublet Pt 4f à 74,6 et 71,3 eV) provenant du collecteur de courant.

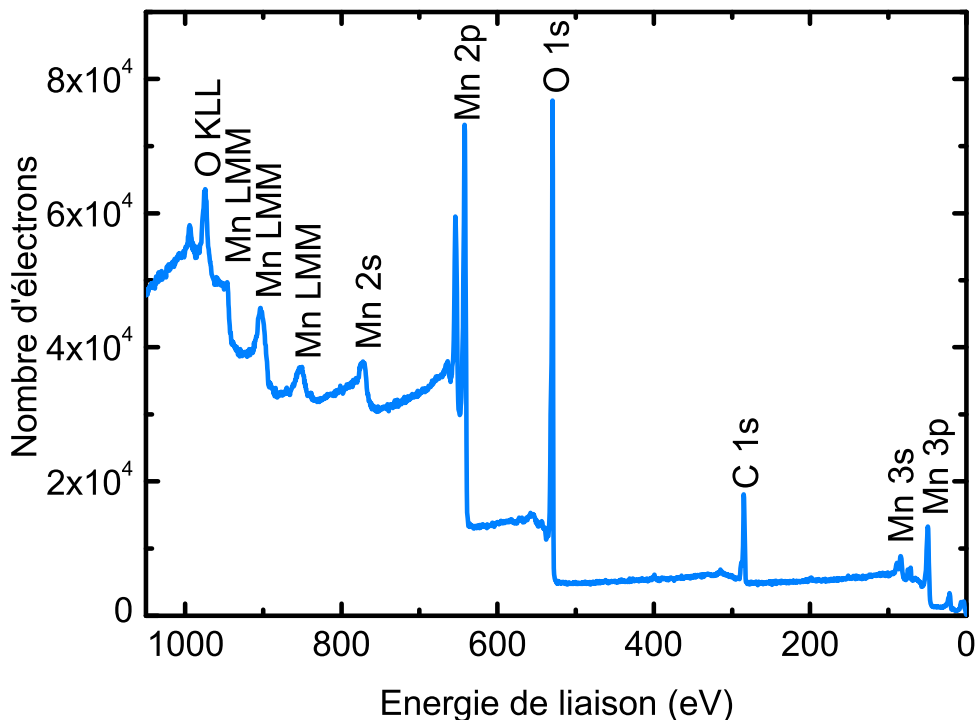


Figure V.7 : Spectre XPS complet du film de MnO₂.

Les spectres à haute résolution ont été analysés avec CasaXPS. Les positions des pics ont été ajustées en positionnant le pic C 1s à 284,8 eV comme référence. La fonction de Shirley a été utilisée pour ajuster le bruit de fond des spectres. Une fonction pseudo-Voigt où la contribution Lorentzienne est fixée à 30% a été utilisée pour ajuster tous les pics. Tous les autres paramètres ont été laissés libres pour l'ajustement, excepté les largeurs à mi-hauteur (FWHM) qui ont été définies comme identiques pour les différentes contributions d'un même élément. Seul le large pic de l'eau (liaison H-O-H) sur le spectre de niveau de cœur O 1s a été laissé libre.

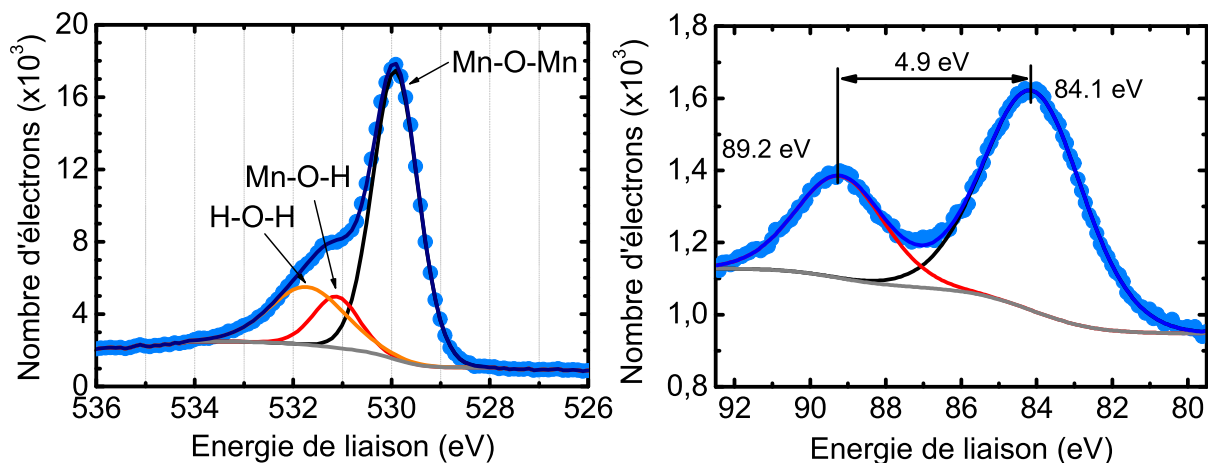


Figure V.8 : Spectres XPS des niveaux de cœur O 1s (à gauche) et Mn 3s (à droite).

On distingue sur le spectre O 1s la présence de trois contributions [78], [154]. La plus forte est attribuée aux électrons des oxydes (oxygènes liés au manganèse uniquement Mn-O-Mn), qui compose majoritairement le film. Le 2e pic de même largeur à mi-hauteur mais

d'intensité beaucoup plus faible est attribué aux électrons des hydroxydes (oxygènes liés à un manganèse et un hydrogène Mn-O-H). Cela indique qu'une partie du film est composée de cations Mn^{3+} , ce qui est en accord avec l'état de l'art : le MnO_2 déposé par voie électrolytique n'est pas stœchiométrique. Enfin, la dernière contribution est associée à l'oxygène de l'eau (H-O-H) : le MnO_2 déposé est donc hydraté, ce qui concorde avec son mode d'élaboration par voie aqueuse.

En utilisant les données de Toupin et al. [155] on peut estimer le degré d'oxydation moyen des cations de manganèse en surface en mesurant l'énergie qui sépare le doublet du niveau de cœur Mn 3s. Pour le film mince de MnO_2 préparé, l'énergie de séparation du doublet de Mn 3s est de 4,83 eV, ce qui correspond à un degré d'oxydation moyen de $3,8 \pm 0,1$. Cette valeur confirme qu'une partie du film est composé de cations Mn^{3+} , au moins en surface.

1.3. Caractérisation électrochimique de l'électrode

1.3.1. Electrolyte aqueux

Les performances électrochimiques des électrodes ont d'abord été mesurées dans un électrolyte aqueux à base de Na_2SO_4 à 0,5 M. Il s'agit d'un électrolyte standard pour caractériser le dioxyde de manganèse [78]. L'échantillon est simplement plongé dans l'électrolyte contenu dans un bécher. Les tests de voltamétrie cyclique ont été réalisés avec un fil de platine comme contre-électrode et une électrode d'Ag/AgCl comme référence. Une électrode plane avec une épaisseur de MnO_2 proche de 150 nm a été utilisée comme témoin. Quelques cycles à 5 mV/s ont été réalisés, puis ils ont été comparés aux électrodes 3D.

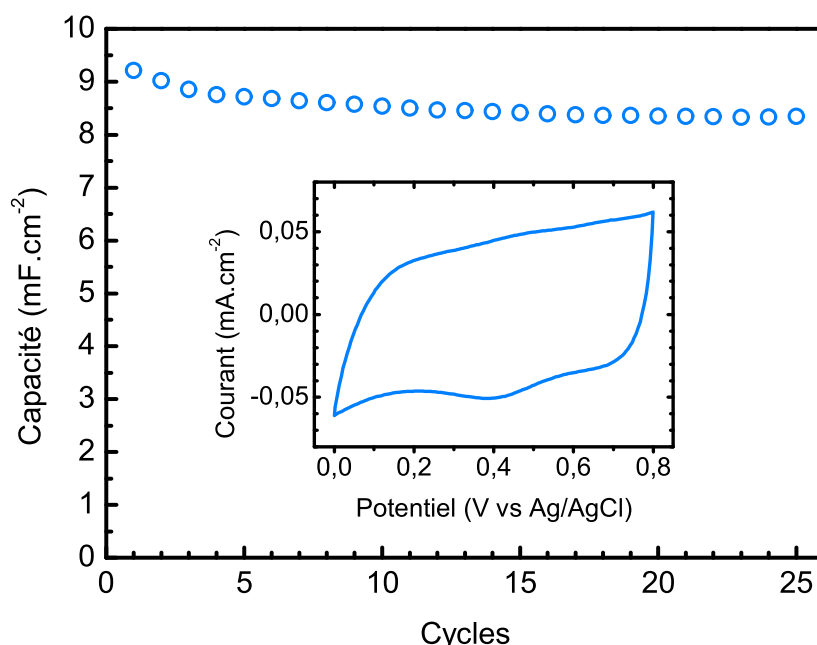


Figure V.9 : Voltammogramme du 5e cycle d'une électrode plane de 150 nm d'épaisseur de MnO_2 à $1\mu A.cm^{-2}$ à 5 mV/s.

On observe sur la Figure V.9 le comportement pseudocapacitif typique du MnO_2 de 0 à 0,8 V observé en 2000 par S-C. Pang et al. [74] avec la présence de pics supplémentaires peu

intenses $\sim 0,4$ V sur la branche cathodique et $\sim 0,45$ V sur la branche anodique. Il est probable qu'il s'agisse de l'insertion d'ions dans MnO_2 comme cela peut-être le cas dans certaines phases cristallisées de MnO_2 comme la birnessite, malgré la faible cristallinité du film. La capacité obtenue est d'environ 9 mF.cm^{-2} .

Comparons maintenant ce résultat aux électrodes 3D. La réponse en CV des électrodes 3D à 5 mV/s , comme pour l'électrode 2D (de 0 à $0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) est caractéristique d'un matériau pseudocapactif (voltammogrammes quasi-rectangulaires). La résistance de polarisation explique la légère inclinaison du voltammogramme à faible vitesse. On observe une augmentation drastique du courant sur la Figure V.10, qui évolue d'une valeur moyenne de l'ordre de $0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour l'électrode 2D à plus de 3 mA.cm^{-2} pour la structure 3D.

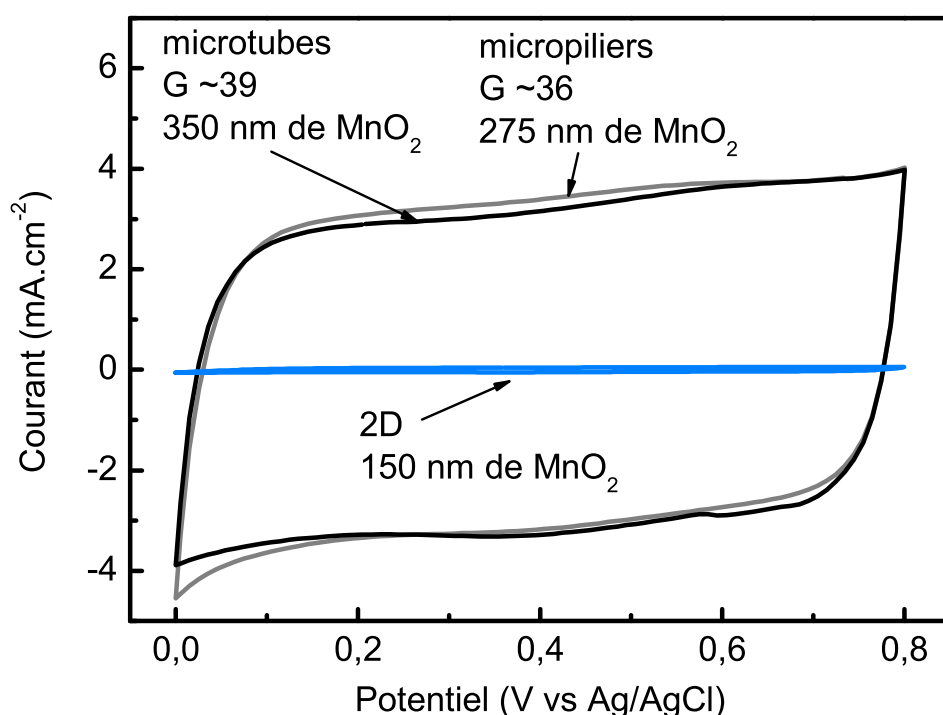


Figure V.10 : Comparaison des voltammogrammes obtenus à 5 mV/s dans Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ de l'électrode planaire et des électrodes 3D.

La capacité mesurée est de 630 mF.cm^{-2} pour l'électrode composée de microtubes et de 610 mF.cm^{-2} pour les micropiliers (soit respectivement 70 et 67 fois la capacité obtenue pour l'électrode planaire) à une vitesse de balayage de 5 mV/s .

En faisant l'hypothèse que la capacité augmente linéairement avec l'épaisseur de la couche de MnO_2 de 150 à 275 nm, et en prenant en compte l'épaisseur de MnO_2 de l'électrode planaire (150 nm), on obtient une capacité théorique pour l'électrode à base de micropiliers ($G = 36$) de $\sim 600 \text{ mF.cm}^{-2}$, ce qui coïncide avec la valeur réelle mesurée (630 mF.cm^{-2}).

Le résultat pour l'électrode à base microtubes, d'épaisseur de MnO_2 et de gain supérieurs aux micropiliers, est plus surprenant. Par le même calcul, la capacité théorique de cette électrode devrait être de 820 mF.cm^{-2} alors que la capacité mesurée est de 630 mF.cm^{-2} . On peut expliquer cette différence de deux manières. D'abord, l'état de l'art montre que la capacité surfacique d'une couche mince de MnO_2 diminue avec l'augmentation de l'épaisseur car le rapport entre la surface développée et le volume est alors moindre. Par

conséquent, le volume de l'électrode est moins accessible aux ions de l'électrolyte [156]. L'hypothèse de l'augmentation linéaire de la capacité avec l'épaisseur faite précédemment n'est donc pas complètement exacte. Le deuxième élément d'explication est qu'une partie des microtubes pourraient être bouchés à cause d'un dépôt trop épais, comme on l'a observé sur les images MEB de la Figure V.5.

On a ensuite cherché à caractériser l'influence de la vitesse de balayage sur la capacité des électrodes 3D (Figure V.11). On constate que la distorsion des voltammogrammes augmente avec la vitesse de balayage car la résistance de polarisation augmente également.

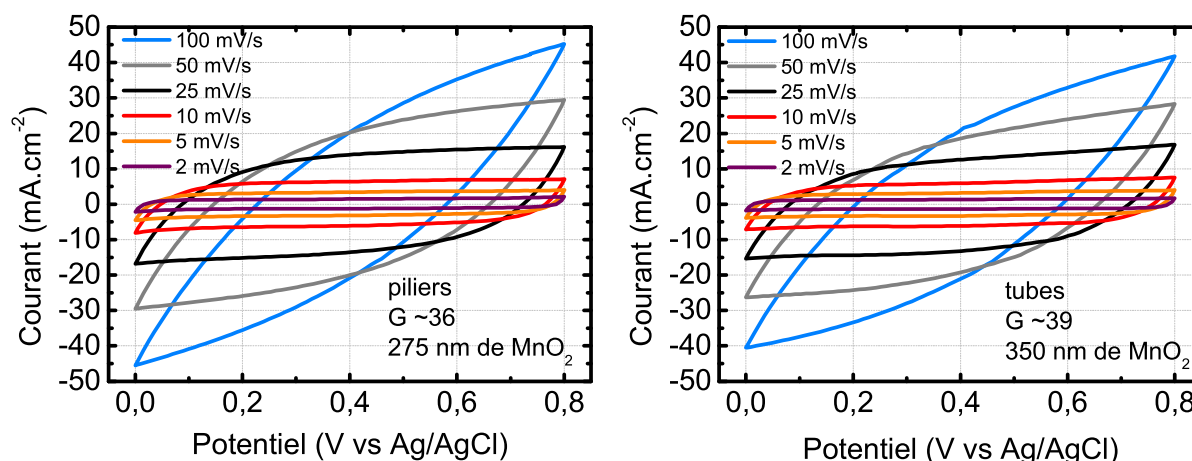


Figure V.11 : Voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage pour l'électrode à base de micropiliers (à gauche) et de microtubes (à droite).

Comme cela a été observé dans la littérature [155], la capacité obtenue par voltamétrie cyclique diminue lorsque la vitesse de balayage en potentiel (v) augmente (Figure V.12). La faible vitesse de diffusion des ions qui compensent la charge à l'intérieur des pores explique que cette diminution de capacité soit plus forte pour l'échantillon le plus épais. A vitesse de balayage élevée, les cations de l'électrolyte n'ont pas accès à toute la surface du matériau.

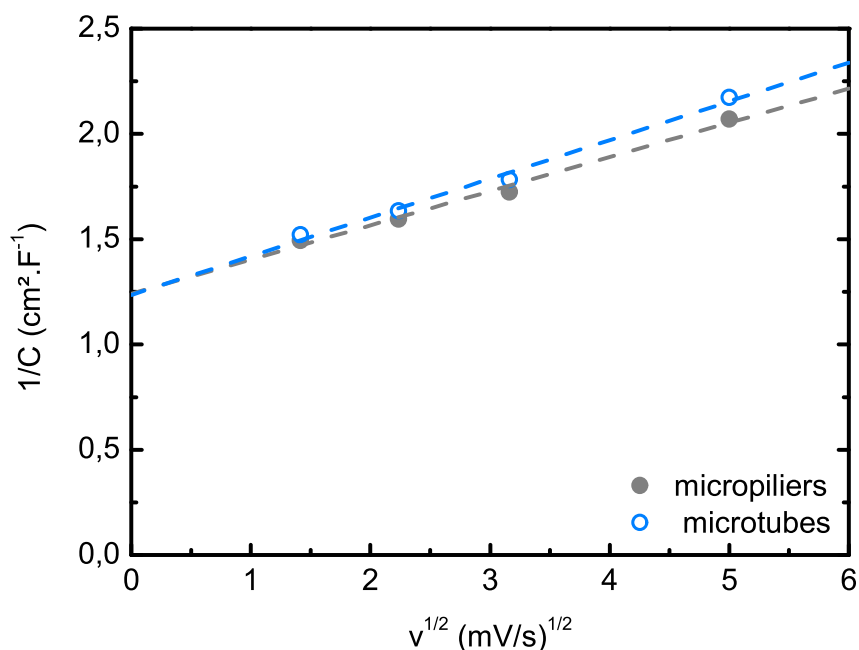


Figure V.12 : Variation de l'inverse de la capacité surfacique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et extrapolation de la capacité totale C_T à $v = 0$.

En extrapolant la capacité à $v = 0$, on peut obtenir la capacité totale (C_T), c'est-à-dire la capacité reliée à toute la surface active. A une vitesse de balayage très faible, $C_T(\text{piliers}/275\text{nm MnO}_2) = 805 \text{ mF.cm}^{-2}$ et $C_T(\text{tubes}/275\text{nm MnO}_2) = 810 \text{ mF.cm}^{-2}$. Les valeurs de capacité obtenues sont récapitulées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Capacité en fonction de la vitesse de balayage en potentiel

Vitesse de balayage v (mV/s)	Capacité de l'électrode à base de micropiliers (mF.cm ⁻²)	Capacité de l'électrode à base de microtubes (mF.cm ⁻²)
0 (C_T)	805	810
2	669	657
5	627	612
10	580	561
25	483	460
50	380	353
100	253	238

Les résultats obtenus ont été comparés avec les électrodes à base de MnO_2 électrodéposé reportées dans la littérature (Figure V.13). Les électrodes planaires (points bleus) correspondent principalement aux études du début des années 2000 alors qu'après 2010, la tendance à la fabrication d'électrodes 3D nanostructurées (points gris) a permis d'accroître les performances. Grâce aux microstructures développées dans cette thèse, la capacité surfacique développée par les électrodes de MnO_2 atteint des valeurs largement supérieures à cet état de l'art.

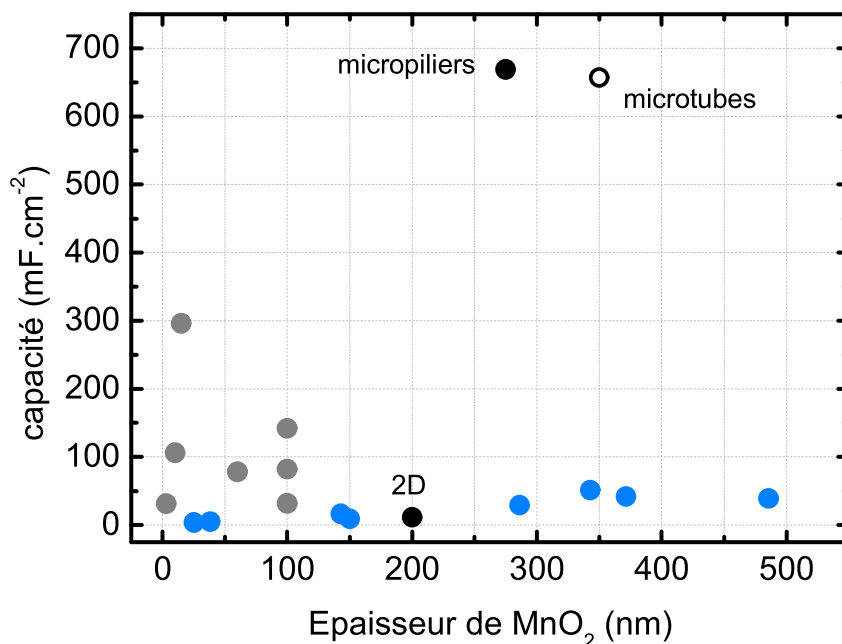


Figure V.13 : Comparaison de la capacité des électrodes de MnO₂ (points noirs) par rapport à l'état de l'art des électrodes de MnO₂ par électrodépôt sur substrat planaire (points bleus) [74], [156]–[158] et 3D (points gris) [101], [103], [159]–[163].

Enfin, la tenue en cyclage d'une électrode 3D a été évaluée sur 15000 cycles.

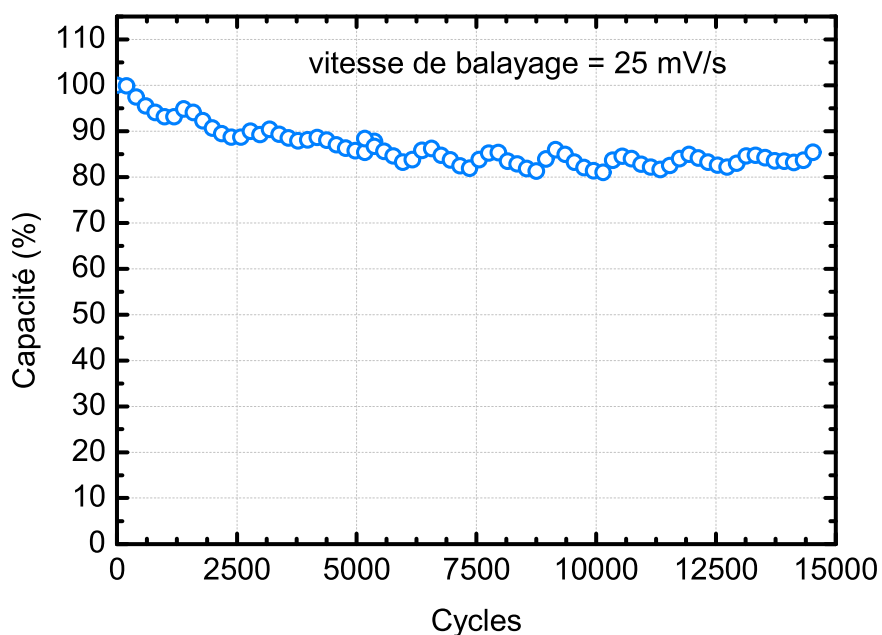


Figure V.14 : Evolution de la capacité d'une électrode cyclée en CV à 25 mV/s.

On observe sur la Figure V.14 une diminution de 15 % de la capacité pendant les 5000 premiers cycles, puis la capacité reste stable pendant les 10000 cycles suivants. On observe des oscillations périodiques de la capacité sur le graphique. Elles sont dues au changement de température entre la journée et la nuit, la température de la salle où s'est déroulée l'expérience n'étant pas régulée.

Ces résultats montrent que la technologie d'électrodes en couches minces de MnO_2 à base de microstructures 3D est un concept qui permet d'atteindre de très bonnes performances, tant en capacité qu'en cyclabilité. Grâce aux structures 3D, la capacité d'une électrode avec une épaisseur de matériau actif de 275 nm atteint les 2/3 de la capacité d'une électrode massive de carbone de 100 F/g chargée à 10 mg/cm².

1.3.2. Liquide ionique aprotique

On a vu que les études visant à démontrer l'existence du comportement pseudocapacitif de MnO_2 dans un liquide ionique comme électrolyte sont peu nombreuses. J-K. Chang et al. [110] sont les seuls à avoir avancé qu'un liquide ionique aprotique était compatible avec le comportement pseudocapacitif de MnO_2 . Le comportement pseudocapacitif a été démontré [112] en liquide ionique protique, mais ce type d'électrolyte acide dissout le MnO_2 . Nous nous sommes donc focalisés sur les liquides ioniques aprotiques. De plus, afin d'envisager la fabrication d'un ionogel pour réaliser un micro-supercondensateur complet, la première étape a été l'étude d'un liquide ionique comme électrolyte. Nous avons sélectionné EMImTFSI (Figure V.15) afin de réaliser des essais avec les couches minces de MnO_2 car ce liquide ionique aprotique possède des propriétés adaptées à l'application (température de fusion basse et température de décomposition élevée). Sa fenêtre de stabilité électrochimique de 4,5 V et sa conductivité ionique de 9 mS.cm⁻¹ à 25 °C sont remarquables pour un liquide ionique. De plus, il a déjà été utilisé avec succès pour la fabrication de ionogels au laboratoire [105].

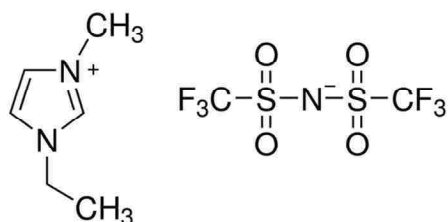


Figure V.15 : Les ions EMIm⁺ et TFSI⁻ qui composent le liquide ionique.

Les essais électrochimiques ont été réalisés dans cette partie avec des électrodes 3D. Le dépôt de MnO_2 est réalisé dans les mêmes conditions que pour les essais en électrolyte aqueux. Aucune précaution particulière n'a été prise pour sécher les électrodes. Le liquide ionique est manipulé à l'air et les essais électrochimiques sont également réalisés à l'air, et non en boîte à gants. La contre électrode est un fil de platine alors qu'un fil d'argent est utilisé comme quasi-référence.

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer la fenêtre de potentiel compatible avec nos couches minces de MnO_2 . Sur la Figure V.16, on observe l'évolution des voltammogrammes à 10 mV/s du 1^{er} au 170^{ème} cycle dans une fenêtre de potentiel allant de -0,75 à +0,8 V par rapport à un fil d'argent jouant le rôle de quasi-référence. La courbe présente une enveloppe rectangulaire typique des phénomènes capacitifs avec la présence supplémentaire de pics d'oxydoréduction. Lors du 1er cycle (noir), on observe un couple de pics sur la branche cathodique et sur la branche anodique respectivement à environ -0,65 et -0,4 V vs Ag qref ainsi qu'un autre couple à environ 0,65 et 0,8 V. L'intensité des pics diminue avec le nombre de cycles jusqu'à disparaître complètement, ce qui indique que l'espèce est consommée. Imputer cette diminution de l'intensité de ces pics au MnO_2 semble

difficile car l'intensité de l'enveloppe rectangulaire, qui dépend de la quantité de matériau actif, ne diminue pas. On peut attribuer ces pics à l'oxydation et à la réduction des traces d'eau présentes dans l'électrolyte ou dans le MnO_2 hydraté car ils coïncident avec la fenêtre de stabilité de l'eau (1,23 V). Les dégagements d'hydrogène sur la branche cathodique et d'oxygène sur la branche anodique consomment des molécules d'eau et peuvent expliquer la diminution de l'intensité des pics au cours des premiers cycles.

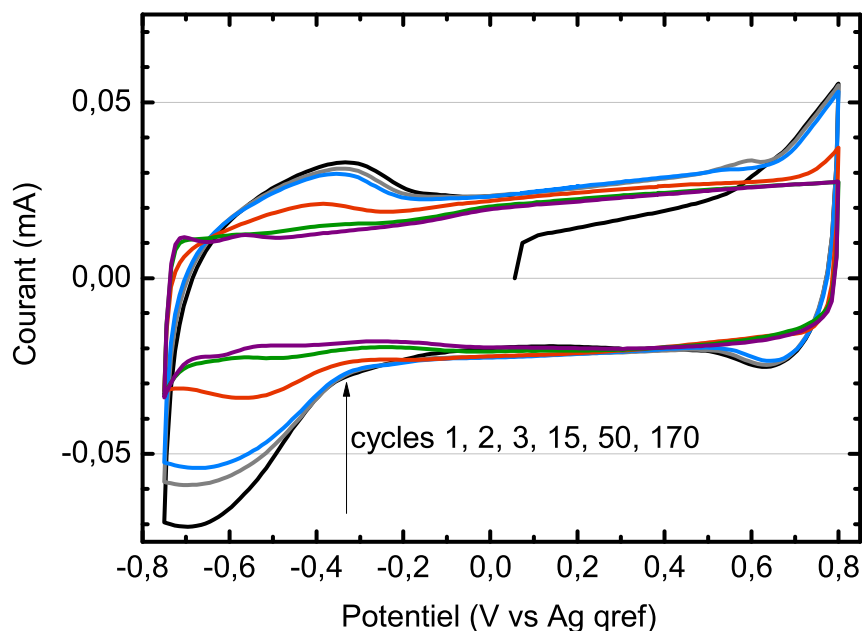


Figure V.16 : Evolution des voltammogrammes d'une électrode de MnO_2 dans EMImTFSI à 10 mV/s.

La plage de potentiel a été restreinte entre -0,75 et +0,8 V car des pics d'oxydoréduction, témoins de réactions faradiques, apparaissent lorsque la fenêtre de potentiel est augmentée (Figure V.17). Cette fenêtre de potentiel de 1,55 V est presque le double de celle observée pour les couches minces de MnO_2 en électrolyte aqueux. Ce résultat confirme l'étude de J-K. Chang et al. où les différents liquides ioniques aprotiques testés comme électrolyte ont mené à des largeurs de fenêtres de potentiel allant de 1,3 à 2,0 V [110], [111].

Une électrode 3D composée d'un substrat de micropiliers à base carrée de dimensions 4/2.4/0 et 50 μm de profondeur, soit $G = 31$ avec un dépôt de 250 nm de MnO_2 a été évaluée.

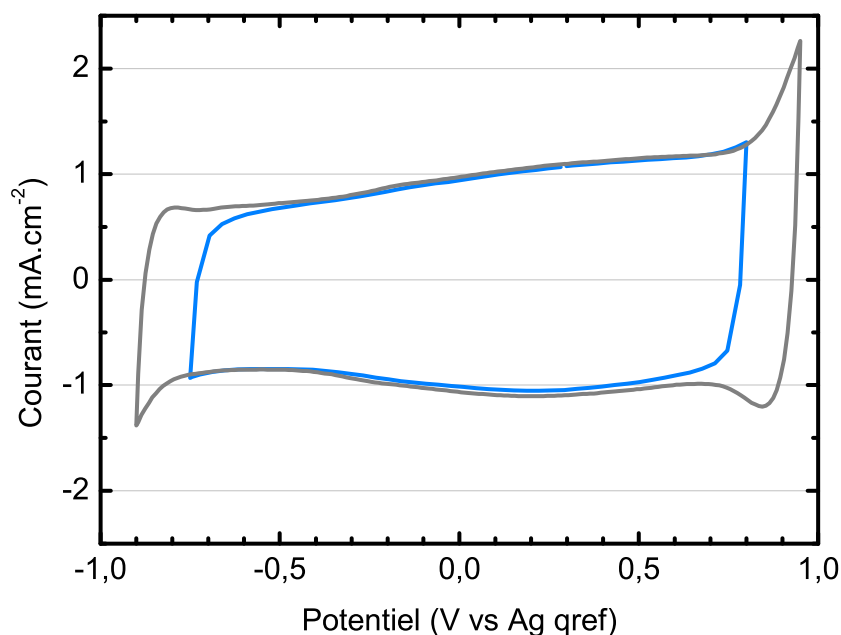


Figure V.17 : Comparaison des voltammogrammes avec deux bornes de potentiel différentes d'une électrode 3D de MnO_2 à 10 mV/s dans EMImTFSI après 170 cycles.

La capacité obtenue (après 170 cycles permettant de "sécher le système" par consommation des molécules d'eau) est de 53 mF.cm^{-2} à 10 mV/s ($C_T = 57 \text{ mF.cm}^{-2}$ voir Figure V.18). En électrolyte aqueux, la capacité attendue à cette vitesse de balayage est de l'ordre de 430 mF.cm^{-2} . La capacité en EMImTFSI atteint $\sim 12\%$ de la capacité en électrolyte aqueux.

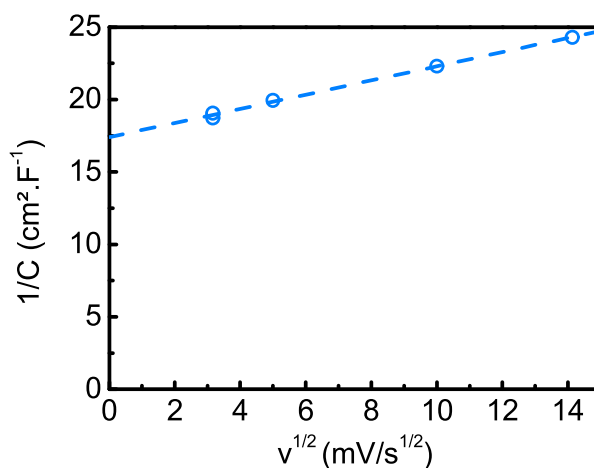


Figure V.18 : Variation de l'inverse de la capacité surfacique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et extrapolation de la capacité totale C_T à $v = 0$.

Afin de déterminer si le stockage des charges avec le liquide ionique provient uniquement de la double couche électrochimique où si une contribution pseudocapacitive est également mis en jeu, il faut comparer la valeur de la capacité obtenue par rapport à celle à laquelle on pourrait s'attendre en l'absence de phénomènes pseudocapacitifs.

A partir de l'épaisseur de la couche $e = 250 \text{ nm}$ et du gain de surface $G = 31$, on peut évaluer le volume de MnO_2 déposé par cm^2 V :

$$V = e \times G = 7,75 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ par cm}^2$$

On évalue la masse m de MnO_2 déposée pour estimer la capacité mesurée en F.g^{-1} . La masse m est égale au volume V divisé par le produit de la compacité C du film mince et de la masse volumique ρ .

$$m = \frac{V}{\rho \times C}$$

En prenant une densité théorique de 5 g.cm^{-3} et une gamme de compacité de 50 à 100%, on obtient :

$$1,94 \times 10^{-3} \leq m \leq 3,88 \times 10^{-3} \text{ g par cm}^2$$

Soit une capacité estimée en électrolyte aqueux C_{est} :

$$111 \leq C_{est} \leq 222 \text{ F.g}^{-1}$$

Ces valeurs sont comparables à celles de l'état de l'art [81], [164], [165]. Les hypothèses formulées sont donc validées.

On cherche maintenant à évaluer la surface du matériau actif à partir de la capacité de double couche. Dans une publication parue en 1997, C. Nanjundiah et al. [108] déterminent la capacité de double couche d'électrodes de différentes natures (mercure et plusieurs carbones) en utilisant EMImTFSI comme électrolyte. Les capacités obtenues varient de C_{DC} $3,7 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour des fibres de carbone à 5 mV/s jusqu'à $11,7 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour le mercure. La surface considérée ici est la surface du matériau actif, en incluant la porosité et les cristallites nanostructurées, contrairement à l'empreinte surfacique dont il est question dans cette thèse. Ces résultats sont confirmés par une autre étude publiée en 2004 où A. Lewandowski et al. [166], évaluent la capacité surfacique d'électrodes de 2 carbones activés à $6,3$ et $6,8 \mu\text{F.cm}^{-2}$ en utilisant EMImTFSI comme électrolyte.

Pour que nous obtenions une capacité mesurée C_{mes} de 53 mF.cm^{-2} (empreinte surfacique) avec une capacité surfacique de double couche C_{DC} de $3,7$ à $11,7 \mu\text{F.cm}^{-2}$ (surface du matériau actif), la surface S de matériau actif doit être de :

$$S = \frac{C_{mes}}{C_{DC}} = \frac{53 \times 10^3}{C_{DC}}$$

soit $0,45 \leq S \leq 1,43 \text{ m}^2$ pour 1 cm^2 d'électrode.

Ce qui correspond à des surfaces spécifiques S_{sp} du MnO_2 de :

$$S_{sp} = \frac{S}{m}$$

soit $117 \leq S_{sp} \leq 739 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Dans l'état de l'art, [164] les valeurs reportées sont généralement inférieures à $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ mais peuvent atteindre $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A ce stade, on ne peut pas exclure l'hypothèse d'une contribution uniquement de la double couche.

On peut essayer de calculer la surface des nanoparticules observées sur les clichés MET et vérifier si leur S_{sp} entre dans la fenêtre déterminée ci-dessus. Tout en sachant que la S_{sp} de la couche sera largement surévaluée car on fait ici l'hypothèse que la couche n'est constituée que de ces nanoparticules et qu'elles sont indépendantes (toute leur surface est disponible pour la double couche), ce qui est incorrect à la vue des observations par MET. D'après les images MET de la Figure V.6, les aiguilles ont une longueur moyenne de 30 nm et un diamètre de 4 nm, soit une surface individuelle de 4.0^{-16} m². En considérant une densité de 4 ± 1 g.cm⁻³, une aiguille a une masse moyenne de $5,65 \times 10^{-19} \leq m \leq 9,42 \times 10^{-19}$. On obtient $427 \leq S_{sp} \leq 711$ m².g⁻¹. Ces valeurs (que l'on sait surestimées) sont compatibles avec la gamme de surfaces spécifiques déterminée précédemment. On peut penser que la surface des particules est cependant plus faible.

Ces calculs sont insuffisants pour conclure que des mécanismes pseudocapacitifs sont en partie responsables des valeurs de capacités mesurées. On ne peut pas à ce stade confirmer les résultats de J-K. Chang et al. [110] ou au contraire affirmer que le stockage des charges intervient de façon purement capacitive dans la seule double couche électrochimique.

Nous avons finalement vérifié la stabilité de MnO₂ dans cette fenêtre de potentiel en évaluant la cyclabilité d'une électrode sur 6000 cycles. La Figure V.19 montre d'abord une chute de 25% de la capacité sur les 50 premiers cycles, imputée à l'élimination des molécules d'eau présentes dans le système. Sur les 900 cycles suivants, la capacité est stable. Puis, elle augmente et varie sur les 5050 cycles suivants. En regardant plus en détails l'évolution des cycles, on observe l'apparition de pics faradiques, comme sur le 5000^{ème} cycle présenté en insert de la Figure V.19. On peut dans un premier temps penser que le pic visible pour $E > 0,5$ V vs Ag qref peut être celui du dégagement d'oxygène. Cependant, il est alors difficile d'expliquer que l'on ne voit pas le dégagement d'hydrogène comme sur les voltammogrammes de la Figure V.16. De plus, l'eau a été éliminée lors des premiers cycles comme cela a été expliqué, il est donc difficile d'expliquer à nouveau sa présence dans l'électrolyte. C'est pourquoi l'analyse post-mortem de la cellule électrochimique a été réalisée.

Après avoir démonté la cellule de test, nous avons observé que le fil d'argent qui joue le rôle de quasi-référence avait changé de couleur pour passer de gris à gris-cuivré. Ceci témoigne d'une altération de la surface du fil susceptible d'entraîner une dérive du potentiel de cette quasi référence. On peut donc supposer que le potentiel de la quasi-référence n'est pas stable sur une expérience de longue durée comme celle-ci (il faut plus de 21 jours pour réaliser les 6000 cycles) et entraîne une dérive de la plage de potentiels réellement balayée par l'électrode. Dans ce cas, le pic visible serait équivalent à celui qu'on observe sur le voltammogramme gris de la Figure V.17.

Malgré ces limitations dues à l'instabilité de la quasi-référence utilisée, on observe que le courant de l'enveloppe du voltammogramme du cycle 5000 est au même niveau que celui du cycle 50, ce qui montre une excellente stabilité en cyclage du MnO₂ dans EMImTFSI.

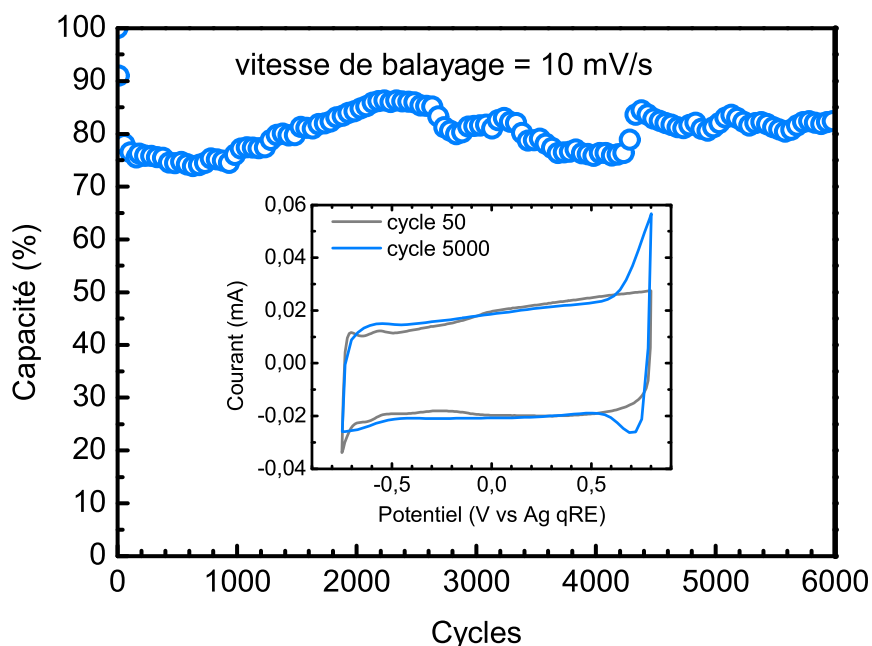


Figure V.19 : Evolution de la capacité d'une électrode de MnO_2 3D cyclée en CV dans EMImTFSI et voltammogramme du 50^{ème} et du 5000^{ème} cycles.

Bien que le mécanisme de stockage de charge ne soit pas élucidé, cette étude montre que l'utilisation de EMImTFSI est compatible avec une électrode de MnO_2 pour une application aux supercondensateurs. La capacité spécifique atteint 12% de celle obtenue avec un électrolyte aqueux, mais la fenêtre de potentiel est largement augmentée, en passant de 0,8 V à 1,55 V.

2. Supercondensateurs 3D symétriques à électrodes interdigitées de MnO_2

En employant les collecteurs de courant 3D interdigités fabriqués précédemment, nous avons cherché à réaliser un micro-supercondensateur 3D complet, constitué de deux électrodes interdigitées de MnO_2 . Les deux électrodes de MnO_2 doivent être symétriques, c'est-à-dire qu'elles disposent de la même quantité de matériau actif, afin que le supercondensateur soit équilibré et que 100% du matériau soit utilisé dans chaque électrode.

2.1. Dépôt électrochimique sur les électrodes interdigitées

Le substrat (Figure V.20) comportant 40 paires de collecteurs de courant interdigités est clivé afin d'individualiser chaque supercondensateur de façon à réaliser le dépôt et les mesures électrochimiques individuellement. La partie 2D des collecteurs de courant qui permet de prendre le contact est simplement protégée pour restreindre la zone de dépôt à la partie 3D.

Un substrat microstructuré est ensuite plongé dans un b cher contenant le bain d'électrolyse composé de MnSO_4   0,1 M et H_2SO_4   0,1 M sous une agitation légère. Les deux électrodes sont connectées ensemble comme électrode de travail pour réaliser un dépôt identique en une seule fois. Une électrode d'Ag/AgCl est utilisée comme référence et une plaque d'acier inoxydable de 15 cm² joue le rôle de contre-électrode. Le procédé de dépôt développé pour les électrodes individuelles a été employé ici pour le dispositif complet.

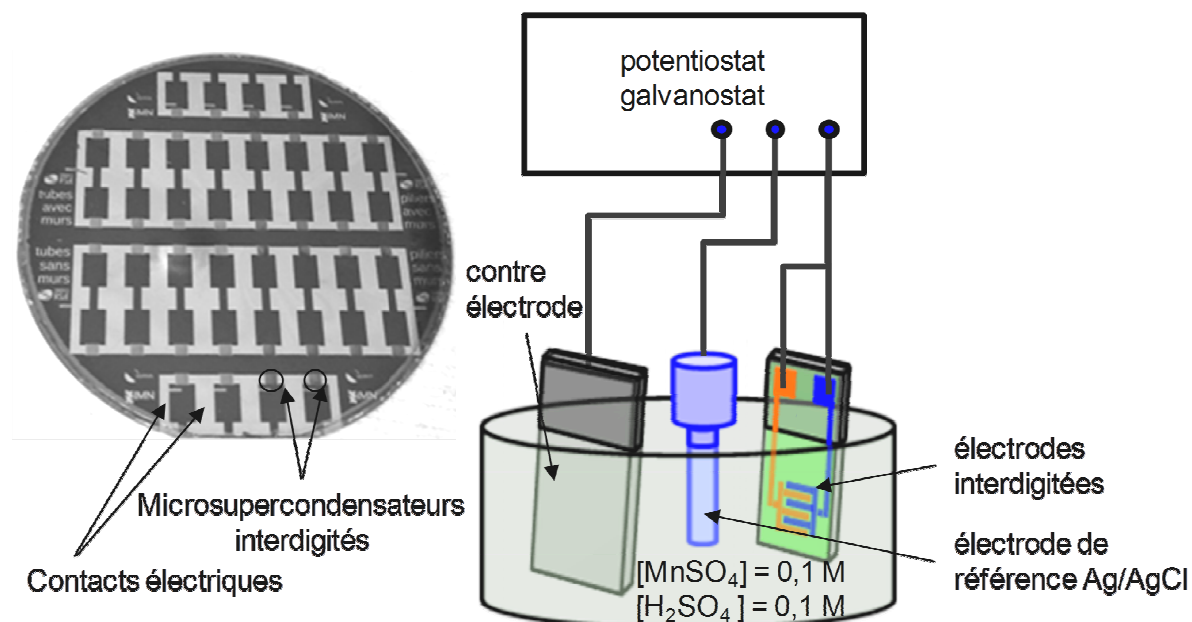


Figure V.20 : photographie d'un substrat complet avant dépôt (  gauche) et schéma de la cellule d'électrolyse (  droite). L'échelle n'est pas respectée.

La Figure V.21 illustre la conformité du dépôt sur les microstructures. Le mur entre deux doigts interdigités où le platine est gravé est libre de tout dépôt de MnO_2 . La couche d' Al_2O_3 déposée sur tout le substrat de silicium assure l'isolation entre les deux doigts interdigités.

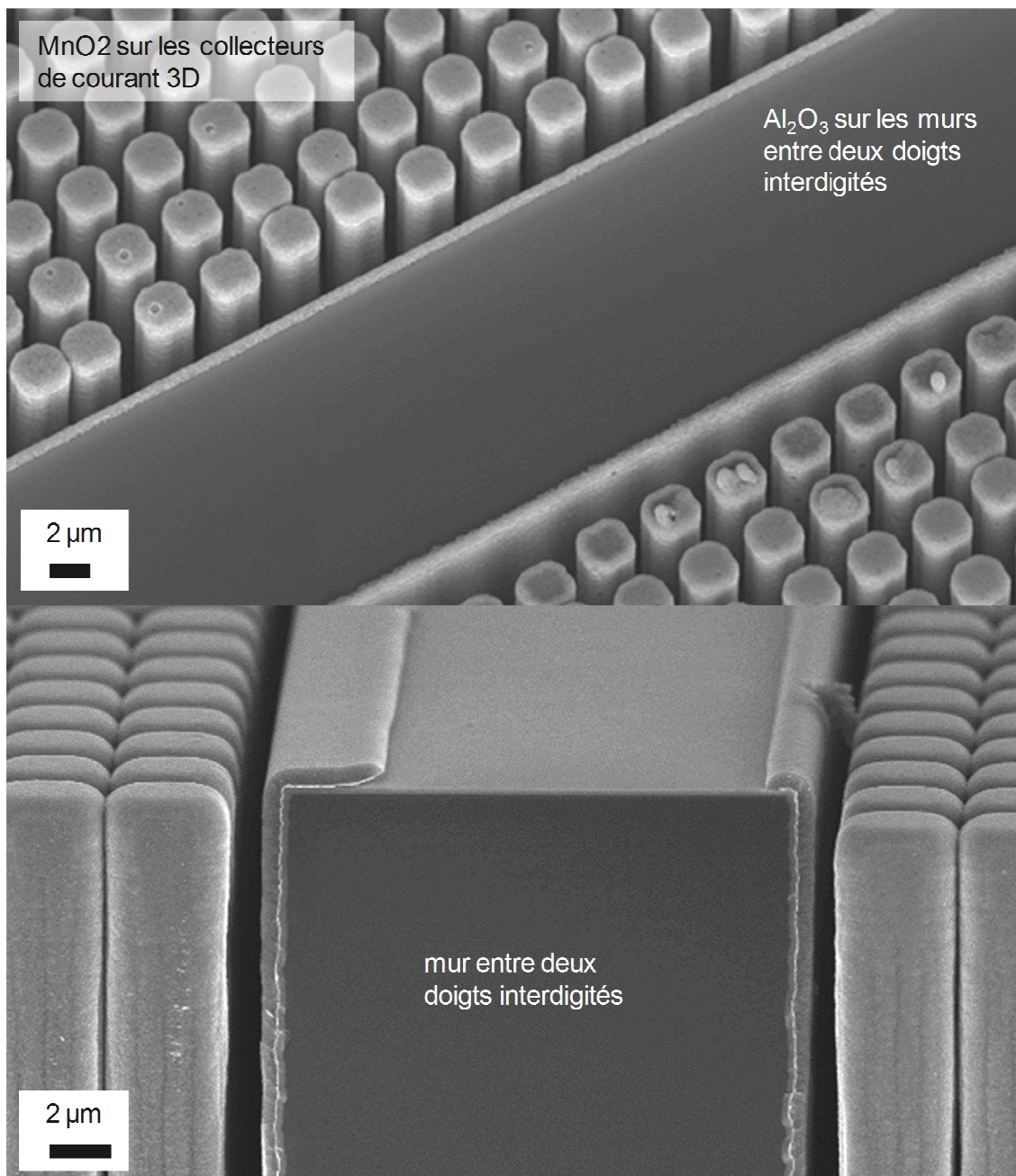


Figure V.21 : Vue inclinée au MEB d'un micro-supercondensateur interdigité après électrodépôt de MnO₂(en haut) et vue en coupe inclinée d'un autre micro-supercondensateur (en bas).

2.2. Caractérisations électrochimiques en électrolyte aqueux et liquide ionique aprotique

Le micro-supercondensateur présenté ici est basé sur des micropiliers de 50 μm de profondeur pour un gain de surface de ~30. La couche de MnO₂ mesure 350 nm d'épaisseur. Le dispositif fabriqué a d'abord été testé en électrolyte aqueux [Na₂SO₄] = 0,5 M puis en liquide ionique EMImTFSI pour comparaison. Pour la spectroscopie d'impédance complexe, une goutte d'électrolyte est posée sur le micro-supercondensateur (Figure V.22).

L'expérience ne durant que quelques minutes, l'évaporation de l'eau pour le test avec l'électrolyte aqueux 0,5 M Na_2SO_4 est négligeable.

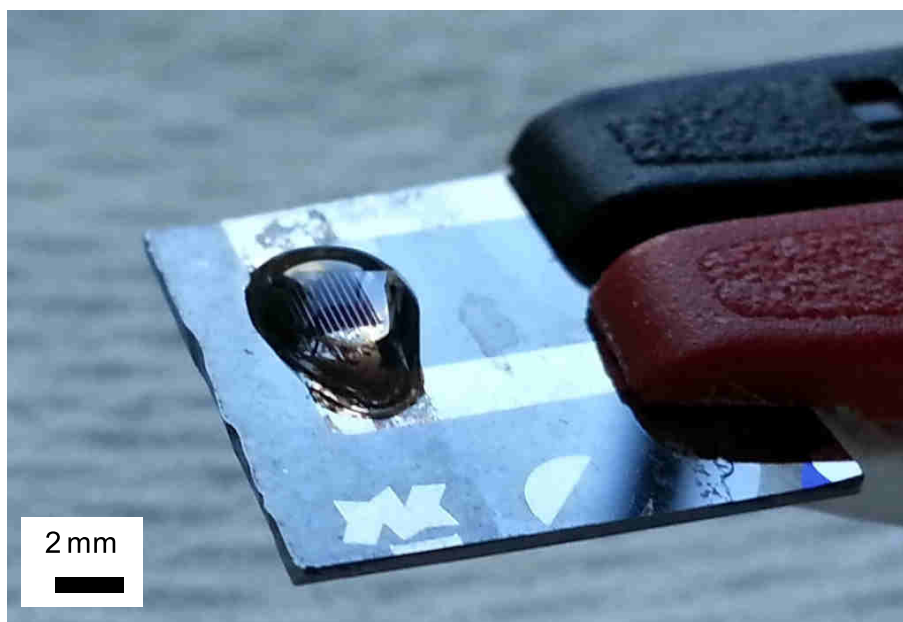


Figure V.22 : Photographie d'un micro-supercondensateur avec une goutte de 0,5 M Na_2SO_4 . On distingue le dépôt de MnO_2 sur les doigts interdigités (lignes sombres).

Afin de déterminer les performances du micro-supercondensateur, des mesures de charge/décharge en régime galvanostatique ont été réalisées. Dans un dispositif complet, l'absence d'électrode de référence empêche de déterminer précisément l'évolution du potentiel de chacune des électrodes. Cette donnée est cependant essentielle pour contrôler que les électrodes cyclent bien dans la gamme de stabilité déterminée préalablement avec les CV d'une électrode individuelle. Nous avons donc plongé le micro-supercondensateur dans l'électrolyte contenu dans un petit bécher (1 mL). Une électrode de référence Ag/AgCl est également plongée dans l'électrolyte afin de suivre le potentiel de chaque électrode.

En milieu aqueux, le micro-supercondensateur (2 mm x 2 mm d'empreinte surfacique) a été cyclé de 0 à 0,8 V à un courant de $i = 0,1$ mA, ce qui correspond à une densité de courant de $2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les électrodes sont préalablement polarisées à 0,4 V vs Ag/AgCl . On observe sur la (Figure V.23) la forme triangulaire de l'évolution de la tension de cellule en fonction du temps, caractéristique des supercondensateurs en charge/décharge. Le suivi du potentiel de chaque électrode montre que chacune travaille sur une fenêtre de potentiel de 0,4 V, centrée à 0,4 V vs Ag/AgCl . Les électrodes sont donc parfaitement équilibrées.

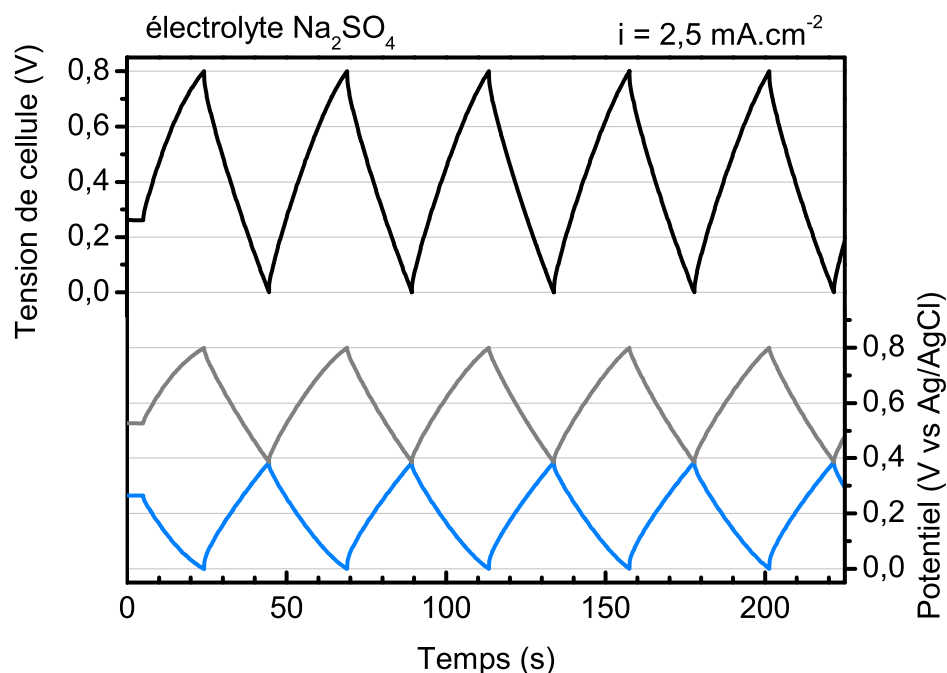


Figure V.23 : Courbe galvanostatique de 5 cycles de charge/décharge du micro-supercondensateur symétrique en électrolyte aqueux à $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ (en noir). Les variations de potentiel des deux électrodes sont représentées avec l'électrode positive en gris et l'électrode négative en bleu.

Le dispositif a ensuite été testé avec le liquide ionique aprotique EMImTFSI dans une fenêtre de potentiel de 1.5V. Avant le test en liquide ionique, l'électrode a été rincée plusieurs fois à l'eau distillée, puis séchée sous flux d'azote. Un fil d'argent joue le rôle de quasi-référence afin de suivre le potentiel de chaque électrode. On observe sur la Figure V.24 une légère déviation du potentiel des électrodes lorsque la tension du micro-supercondensateur est proche de 0. La charge Q d'une ou des électrodes varie pendant les cycles de charge et de décharge. Comme l'électrolyte n'a pas été séché, que le test est réalisé à l'air ambiant, et que le MnO_2 déposé est hydraté, le milieu comporte de l'eau. On peut donc déduire que la déviation du potentiel à tension nulle est due au séchage électrochimique du milieu, comme lors des tests précédents d'électrodes individuelles.

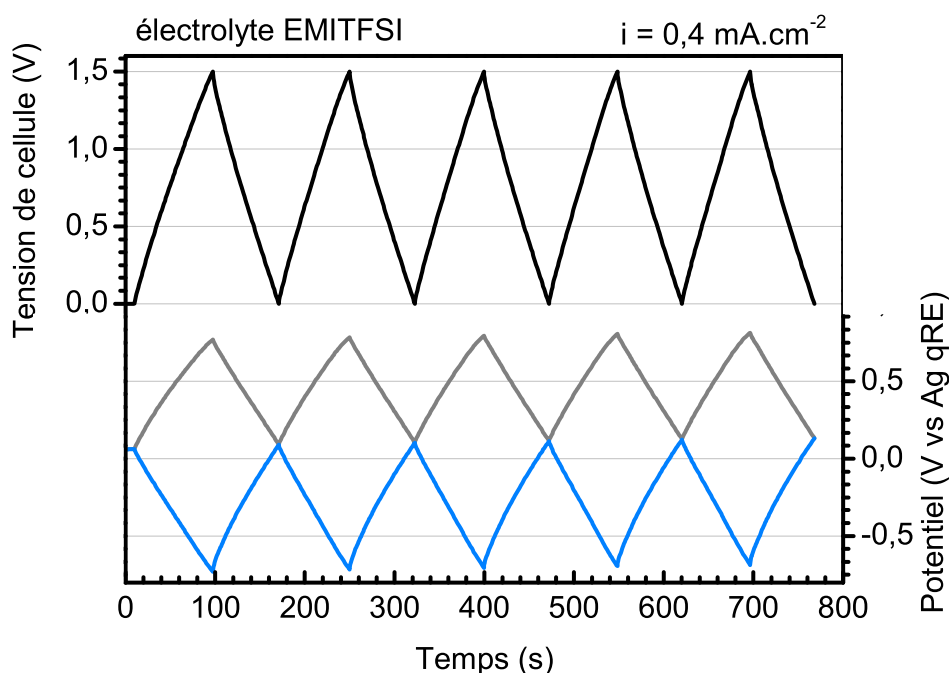


Figure V.24 : Cycles galvanostatiques de 5 cycles de charge/décharge du micro-supercondensateur en liquide ionique EMImTFSI à $0,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ (en noir). Les variations de potentiel des deux électrodes sont représentées avec l'électrode positive en gris et l'électrode négative en bleu.

Afin de caractériser le comportement du supercondensateur en puissance, il a été chargé et déchargé à différents régimes de courant. Les courbes de décharge sont présentées sur la Figure V.25 et les performances sont résumées sur le Tableau V.2. La capacité mesurée à 10 mA.cm^{-2} conserve 62 % de celle mesurée à $0,15 \text{ mA.cm}^{-2}$. Ce maintien de la capacité à un courant de décharge élevé démontre l'intérêt d'utiliser des films minces de MnO_2 . Ce résultat est cependant à nuancer par la chute ohmique (Figure V.25) qui atteint 310 mV (valeur mesurée à une fréquence de 50 Hz) pour un courant de décharge de 10 mA.cm^{-2} et qui limite la puissance et l'énergie réelles du dispositif.

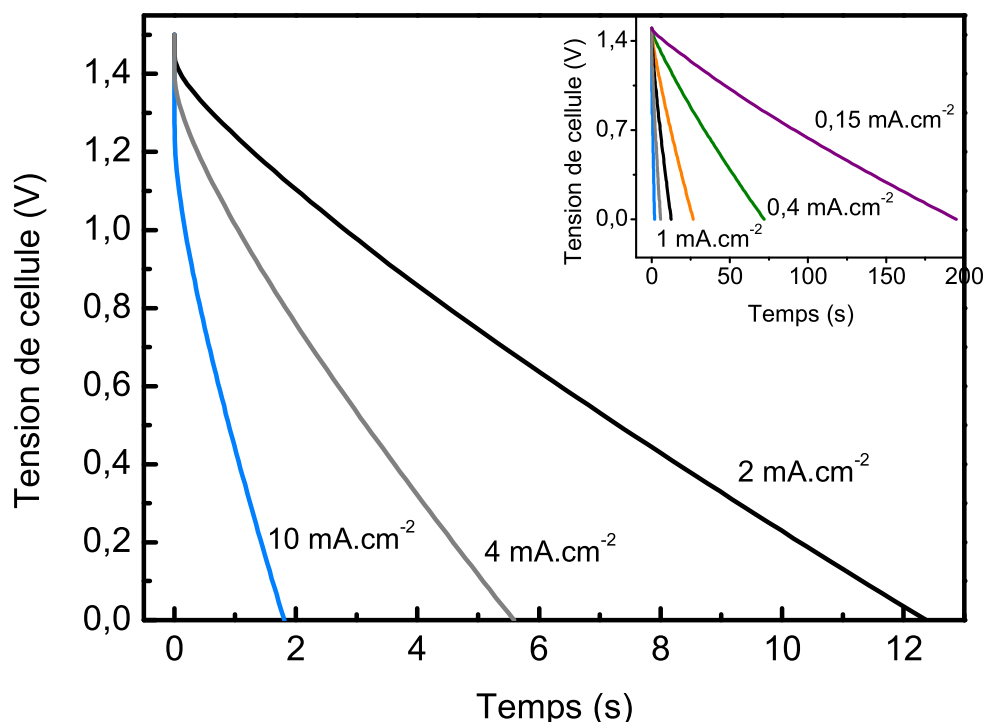


Figure V.25 : Courbes de décharge du micro-supercondensateur en régime galvanostatique à différents courants avec EMImTFSI.

En électrolyte aqueux, le courant de 2.5 mA.cm^{-2} permet de décharger le supercondensateur en 20,4 s. Comme le potentiel de chaque électrode est balayé sur 400 mV (de 0,8 à 0,4 V vs Ag/AgCl pour l'électrode positive et de 0 à 0,4 V pour la négative), un calcul rapide permet d'évaluer à 20 mV/s la vitesse à laquelle le potentiel de chaque électrode évolue. A 20 mV/s avec EMImTFSI, la durée de la décharge est de 37,5 s car le potentiel de chaque électrode évolue sur 750 mV (de 1,5 à 0,75 V pour l'électrode positive et de 0 à 0,75 V pour la négative). D'après le Tableau V.2, la capacité du dispositif à cette vitesse a une valeur comprise entre 17,7 et 19,1 mF.cm^{-2} , soit $\sim 30\%$ de la capacité en électrolyte aqueux. Cette valeur est bien supérieure aux $\sim 12\%$ déterminés lors des essais avec une seule électrode.

Tableau V.2 : Variations de la capacité du micro-supercondensateur à différentes vitesses de décharge en liquide ionique et comparaison avec l'électrolyte aqueux 0,5 M Na_2SO_4 .

Electrolyte	Courant (mA.cm^{-2})	Durée de décharge (s)	Capacité (mF.cm^{-2})
Na_2SO_4	2.5	20.4	63.2
EMImTFSI	10	1.81	12.0
EMImTFSI	4	5.59	14.9
EMImTFSI	2	12.3	16.5
EMImTFSI	1	26.6	17.7
EMImTFSI	0.4	71.9	19.1
EMImTFSI	0.15	195	19.5

L'évaluation de l'électrode seule dans le paragraphe précédent a été faite directement après le dépôt. Ici, le supercondensateur a d'abord été testé avec l'électrolyte aqueux de 0,5 M Na_2SO_4 , puis avec le liquide ionique. Malgré le rinçage, les cations (ici, Na^+), qui participent

activement au stockage des charges en milieu aqueux [78], n'ont pas pu être éliminés. Il est probable qu'ils jouent un rôle également ici. Ce comportement a très récemment été observé dans la littérature [102] avec un liquide ionique dopé en ions Li^+ . L'électrode de MnO_2 présente alors une capacité spécifique supérieure lorsque Li^+ est présent dans l'électrolyte par rapport au liquide ionique sans ajout d'ions lithium.

Enfin, la Figure V.26 présente le diagramme de Nyquist du supercondensateur testé dans les deux électrolytes de 100 kHz à 100 mHz avec une amplitude en tension de 10 mV.

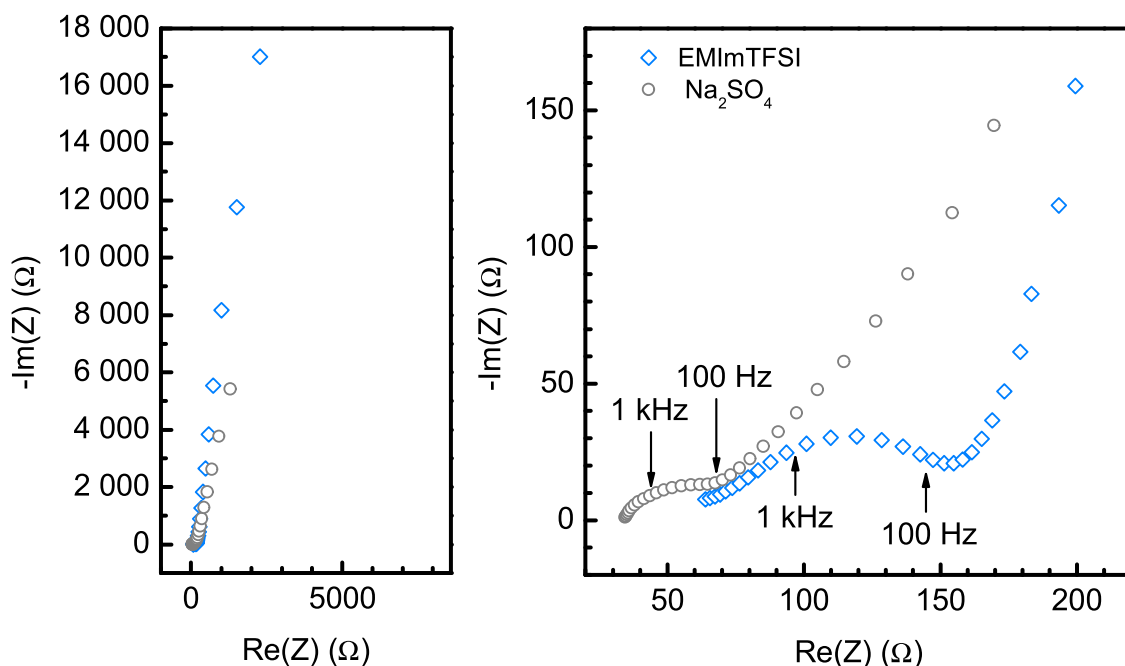


Figure V.26 : Spectroscopie d'impédance d'un micro-supercondensateur interdigité 3D testé avec 0,5 M Na_2SO_4 (ronds gris) et avec EMImTFSI (losanges bleus).

Dans la zone à basse fréquence (courbes de gauche), on observe pour les deux électrolytes la ligne quasi-verticale typique d'un comportement capacitif $Z'' = -1/(j.c.\omega)$ avec ω la pulsation et C la capacité du condensateur. Les points correspondant à l'électrolyte aqueux (ronds gris) ont une valeur de Z'' plus petite pour le liquide ionique (losanges bleus) à même fréquence, ce qui confirme que la capacité est plus grande en électrolyte aqueux.

A haute fréquence (courbes de droite), on observe un demi-cercle qui coupe l'axe des réels à la valeur de la résistance de l'électrolyte. Elle vaut 35 Ω pour 0,5 M Na_2SO_4 et 64 Ω pour EMImTFSI. La conductivité ionique de EMImTFSI est de 9 mS.cm^{-1} alors que celle de 0,5 M Na_2SO_4 est de $\sim 60 \text{ mS.cm}^{-1}$. La différence sur la résistance mesurée est donc trop faible par rapport à ces valeurs. Ceci montre à nouveau que EMImTFSI est hydraté et qu'il est très probablement dopé avec des ions Na^+ et H^+ qui peuvent augmenter sa conductivité et expliquer ce résultat. Des tests supplémentaires où le dispositif n'a pas été en contact avec l'électrolyte aqueux avant la mesure en liquide ionique seraient intéressants pour comparer les résultats dans les 3 types d'électrolytes.

3. Conclusion

Ce chapitre présente la fabrication et la caractérisation d'électrodes de MnO_2 basée sur les microstructures 3D de silicium et d'un micro-supercondensateur symétrique complet.

Afin d'obtenir une couche de MnO_2 conforme sur toute la hauteur des microstructures, une technique de dépôt anodique à potentiel pulsé a été développée. Le MnO_2 obtenu est amorphe et présente une importante porosité, facilitant l'accès des ions de l'électrolyte jusqu'au matériau.

Les tests électrochimiques avec un électrolyte aqueux ont permis de vérifier que le gain de surface théorique des microstructures se traduit par une augmentation de la capacité surfacique en accord avec le gain surfacique. Si l'épaisseur déposée est trop importante, l'accès de l'électrolyte au matériau actif n'est plus possible et la capacité mesurée n'atteint pas la valeur attendue. Une électrode à base de micropiliers avec $G = 44$ avec une couche de 275 nm de MnO_2 atteint 670 mF.cm^{-2} à 2 mV/s, ce qui est à notre connaissance le double de la valeur la plus importante reportée dans l'état de l'art sur les électrodes de MnO_2 3D. Une électrode a été cyclée pendant 150000 cycles, et après une perte de 15% de la capacité sur les 5000 premiers cycles, la capacité reste stable pendant les 10000 cycles suivants, ce qui démontre une excellente stabilité en cyclage.

En cyclant une électrode de MnO_2 dans un liquide ionique aprotique de EMImTFSI, la capacité atteinte est beaucoup plus faible et il n'est à ce jour pas avéré que le mécanisme de stockage soit pseudocapacitif. Cependant, la fenêtre de stabilité électrochimique est presque doublée pour atteindre 1,55 V au lieu de 0,8 V.

Un micro-supercondensateur a été évalué en électrolyte aqueux 0,5 M Na_2SO_4 puis en liquide ionique EMImTFSI, comportant vraisemblablement des cations Na^+ restants malgré le rinçage. Avec la présence supposée d'ions Na^+ , la capacité obtenue est supérieure à celle mesurée lorsque le liquide ionique aprotique est utilisé seul, ce qui confirme les résultats de la littérature où des cations sont utilisés pour doper un liquide ionique et augmenter la capacité d'une électrode de MnO_2 . La dissolution d'un sel comportant des cations comme Li^+ , Na^+ ou K^+ (dont la participation à la pseudocapacité de MnO_2 est connue) dans un liquide ionique aprotique où le MnO_2 est stable est une autre voie à étudier pour l'optimisation des performances de MnO_2 .

Les essais à différents courants de décharge permettent de placer nos résultats sur un diagramme de Ragone afin de les comparer avec l'état de l'art des micro-supercondensateurs.

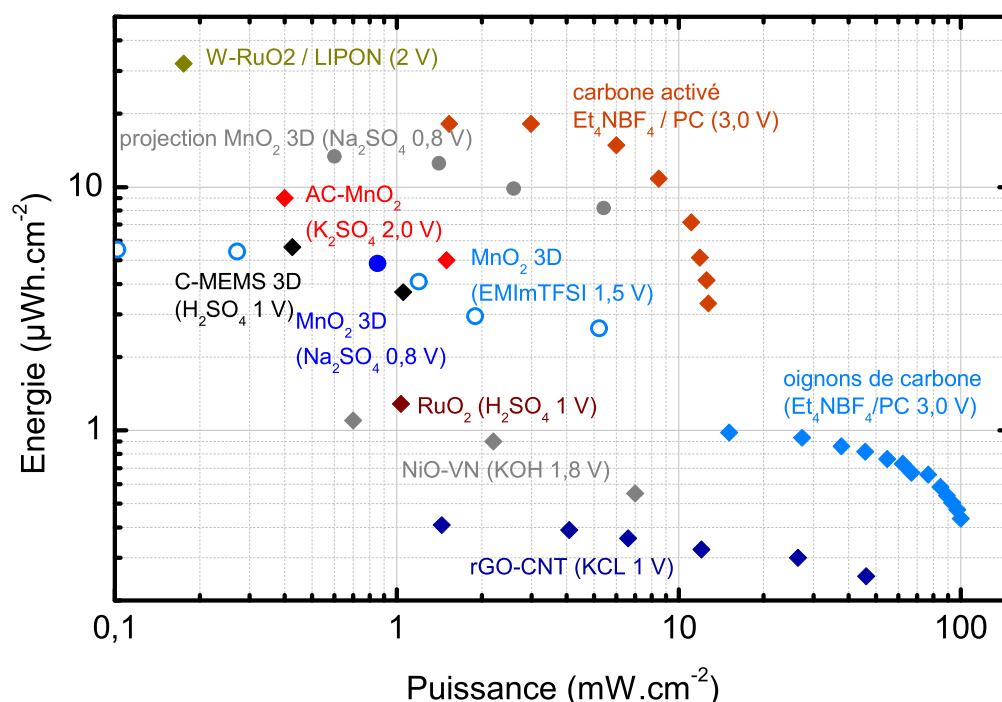


Figure V.27 : Diagramme de Ragone du micro-supercondensateur testé (points) et comparaison avec des micro-supercondensateurs de l'état de l'art (losanges) [84], [90], [91], [94], [95], [99], [167].

Globalement, on constate sur cet état de l'art que les systèmes pseudocapactifs ne permettent pas d'atteindre les puissances surfaciques des carbones comme les nano-oignons de carbones (losanges bleus clairs), alors que c'est l'inverse pour l'énergie surfacique. Les deux approches permettent de répondre à des applications différentes.

L'énergie et la puissance du micro-supercondensateur testé avec un électrolyte aqueux (point bleu) ou avec le liquide ionique comportant vraisemblablement des ions Na⁺ (cercles bleus clairs) sont très proches.

Notre approche permet d'atteindre des puissances et des énergies compétitives par rapport aux dispositifs aqueux où $U \leq 1$ V. Le micro-supercondensateur à base de W-RuO₂ avec un électrolyte solide de LIPON (losange vert) permet d'atteindre une énergie surfacique très importante, mais la puissance est faible et la cyclabilité n'est démontrée que sur 150 cycles. Les performances du micro-supercondensateur à base de carbone activé (AC) (losanges oranges) surpassent les performances de notre dispositif, particulièrement en raison d'une tension de cellule de 3,0 V. Le supercondensateur asymétrique composé d'AC et de MnO₂ (losanges rouges) permet d'atteindre une tension de cellule de 2,0 V, expliquant les performances en énergie supérieure à notre dispositif. Cette approche est extrêmement intéressante. Dans notre système symétrique, seule la moitié de la charge que peut stocker l'électrode est utilisée car son potentiel ne varie que sur la moitié de la fenêtre de stabilité. Utiliser deux matériaux différents permet d'améliorer de façon conséquente les performances. Adapter cette approche à l'avenir sur les dispositifs 3D préparés dans cette thèse permettrait d'obtenir de très bonnes performances. Le challenge réside dans la préparation d'une électrode négative compatible avec le MnO₂ (carbone, Fe₃O₄ ou FeWO₄ par exemple) sur les microstructures 3D.

Les ronds gris représentent les performances d'un micro-supercondensateur dont les électrodes auraient les mêmes performances que celles présentées dans le premier paragraphe de ce chapitre (micropiliers, $G = 44$ et 275 nm de MnO_2). A ce jour, rien n'empêche la fabrication d'un tel dispositif. On constate qu'avec ces performances, le dispositif atteindrait des énergies supérieures au micro-supercondensateur asymétrique AC- MnO_2 et très proches du dispositif à base d'AC cyclé sur $3,0$ V.

Une équipe de l'IMN [61] a déjà montré qu'il était possible de réaliser un ionogel comportant des cations Li^+ dans un liquide ionique (un sel de LiTFSI a été dissout dans le liquide ionique préalablement à la fabrication du ionogel) pour une application batterie Li-ion. Cette approche pourrait être étudiée dans le but de réaliser un micro-supercondensateur tout solide avec un ionogel comme électrolyte. Il reste beaucoup de travail à accomplir pour arriver à la preuve de concept, mais le résultat obtenu dans cette thèse est prometteur.

Ces résultats démontrent que l'objectif de réalisation d'un micro-supercondensateur tout solide à forte énergie surfacique est réaliste.

Conclusion générale et perspectives

La multiplication des microsystèmes entraîne une diversification des besoins en matière de stockage d'énergie. Comme leurs équivalents à l'échelle macroscopique, les microsystèmes de stockage électrochimique de l'énergie sont certainement amenés à dominer ce marché grandissant.

Leurs performances limitées sont aujourd'hui encore un frein à leur diffusion et de nouveaux concepts 3D sont apparus pour y remédier. Le sujet de thèse était d'explorer des microsystèmes de stockage électrochimique de l'énergie sur une architecture microstructurée à base de silicium. Cette architecture est proposée comme socle commun pour la fabrication à la fois de microbatteries Li-ion et de micro-supercondensateurs pour répondre aux besoins variés en puissance et en énergie des applications potentielles.

Ce travail démontre l'intérêt de l'utilisation de microstructures pour générer une topologie 3D. Les gains de surface obtenus sont suffisants pour dépasser le grammage et donc les performances des électrodes de microsystèmes planaires. Les architectures nanostructurées de l'état de l'art bénéficient certes de gains de surface supérieurs mais elles ne peuvent atteindre des grammages aussi importants en raison de l'épaisseur trop limitée des couches de matériaux actifs déposées. Nos microstructures très robustes atteignent un gain de surface de 44 en gardant disponible un espace entre deux microstructures d'au moins un micron pour le dépôt de l'ensemble des matériaux constitutifs des microdispositifs de stockage.

Cette étude met en évidence deux procédés qui permettent de réaliser des dépôts conformes sur des microstructures 3D : le dépôt électrolytique en régime pulsé et l'ALD. Alors que le dépôt électrolytique est une technique couramment utilisée industriellement, la mise au point de matériaux pour le stockage électrochimique de l'énergie par ALD n'est à l'heure actuelle qu'à l'aube de son développement. Nous rappellerons ici que la première couche ALD comportant du lithium n'a été publiée qu'en 2009 [143].

La nature exploratoire de ce sujet de thèse a mené à l'identification d'un certain nombre de voies pour réaliser des microsystèmes de stockage électrochimique de l'énergie compétitifs. Ces perspectives sont présentées ci-après.

Augmenter les performances en améliorant la topologie 3D

Pour repousser les limites des performances des dispositifs présentés dans cette thèse, le premier point est d'améliorer les microstructures 3D. Pour cela, l'optimisation du procédé de gravure peut permettre d'augmenter la profondeur des microstructures. Les microstructures présentées jusqu'ici ont un gain limité à ~ 40 pour des piliers de $70 \mu\text{m}$ réalisés avec le bâti de gravure STS. Pendant cette thèse, un nouveau bâti de gravure Oxford PlasmaPro 100 Estrelas a été acquis par l'IEMN, et les optimisations sur ce nouveau bâti ont à présent permis d'améliorer le meilleur gain obtenu sur STS. Des micropiliers de $2 \mu\text{m}$ de large avec un pas de $4 \mu\text{m}$ (dimensions 4/2/0) et de $90 \mu\text{m}$ de profondeur ont été obtenus (Figure Perspectives 1), ce qui correspond à $G = 46$. Avec le dépôt d'une couche de passivation d' Al_2O_3 d'épaisseur adaptée pour palier à la sous-gravure et ainsi obtenir les dimensions 4/3/0, le gain G atteint 68. C'est une amélioration directement transposable aux performances des microsystèmes fabriqués dans cette thèse. En se basant sur le gain ($G = 44$) de l'électrode de MnO_2 qui a montré la capacité maximale ($670 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 2 mV/s) obtenue en électrolyte aqueux dans le chapitre V, on peut estimer pouvoir atteindre des capacités de l'ordre de $\sim 1030 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec ces structures. Le diagramme de Ragone de la Figure Perspectives.1 permet de visualiser les performances que l'on peut attendre d'un micro-supercondensateur symétrique avec une tension $0,8 \text{ V}$ en électrolyte aqueux en utilisant des piliers avec $G = 68$.

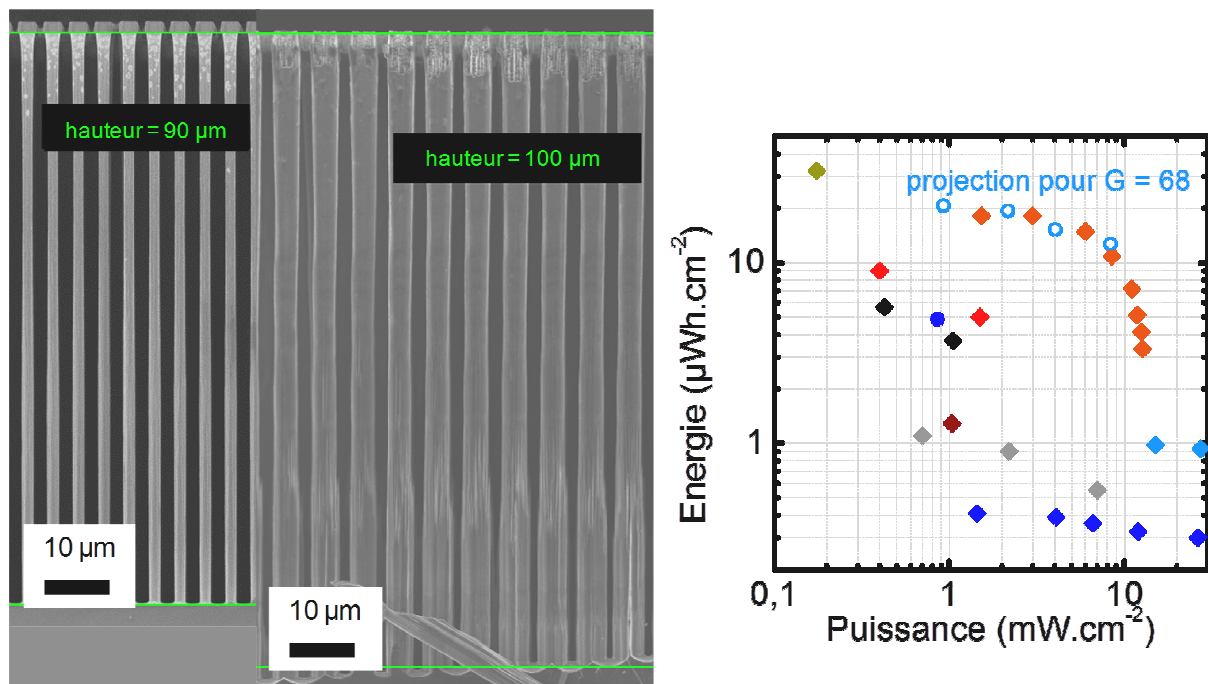


Figure Perspectives.1 : Image en coupe d'un substrat composé de piliers de $90 \mu\text{m}$ (à gauche) et de tubes de $100 \mu\text{m}$ (au centre) après gravure. Diagramme de Ragone des micro-supercondensateur de l'état de l'art (losanges) et de cette thèse (points).

Des efforts ont également été portés sur l'amélioration de l'étape de gravure des tubes pour atteindre $100 \mu\text{m}$ avec des dimensions 6/4.0/2.8, soit $G = 59$. Avec cette profondeur de gravure, ces structures sont mécaniquement robustes et leurs parois sont encore suffisamment épaisses pour envisager une gravure plus profonde. C'est actuellement

Conclusion générale et perspectives

l'épaisseur de résine insuffisante qui limite le procédé de fabrication de ces tubes, puisqu'elle est complètement érodée après le procédé de gravure. En modifiant l'étape de lithographie pour obtenir une épaisseur plus importante, on peut raisonnablement penser que ce résultat pourra être amélioré. Ces résultats ont été obtenus par Jérémy Freixas dans le cadre de sa thèse en collaboration entre l'IMN et l'IEMN débutée à la fin de l'année 2014 qui porte sur la réalisation de microbatteries 3D de technologie métal-air. Ces structures 3D seront aussi utilisables pour les microbatteries 3D Li-ion en cours d'étude dans le cadre de la thèse de Manon Létiche (IEMN/UCCS).

Une autre voie d'amélioration du grammage d'électrodes micro-supercondensateurs tout en diminuant l'épaisseur du matériau actif est la fabrication d'électrodes hiérarchisées. On a vu dans le premier chapitre qu'une électrode hiérarchisée est composée de structures à différentes échelles, ce qui permet de multiplier les gains de surface. Par ailleurs, la capacité volumique d'une électrode composée d'un film mince de MnO_2 diminue lorsque son épaisseur augmente. Pour cette raison, l'épaisseur des couches de MnO_2 déposées comme électrode de micro-supercondensateur dans le cadre de cette thèse ne remplissent pas tout l'espace disponible sur les microstructures. Il reste donc du volume disponible entre les microstructures, qui peut être comblé par l'ajout de nanostructures.

Nous avons réalisé un premier essai de fabrication d'électrode hiérarchisée. Djamilia Hourlier, directrice de recherche CNRS à l'IEMN, a réalisé la croissance SLVS (Solide-Vapeur-Liquide-Solide) de nanofils de silicium sur des microstructures de $30\ \mu\text{m}$. Après le dépôt d' Al_2O_3 et de Pt, une électrode de MnO_2 a pu être fabriquée et caractérisée avec succès.

La capacité de l'électrode cyclée à $5\ \text{mV/s}$ dans $0,5\ \text{M}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ atteint $286\ \text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, avec une épaisseur de MnO_2 estimée à $175\ \text{nm}$. Cela représente un gain de surface $G = 27$, alors que les structures sans nanofils ont un gain théorique de $G = 20$. Ce premier résultat est très encourageant, particulièrement en observant la Figure Perspectives.2 qui montre que seulement $\sim 10\ \mu\text{m}$ de nos microstructures sont recouverts de nanofils.

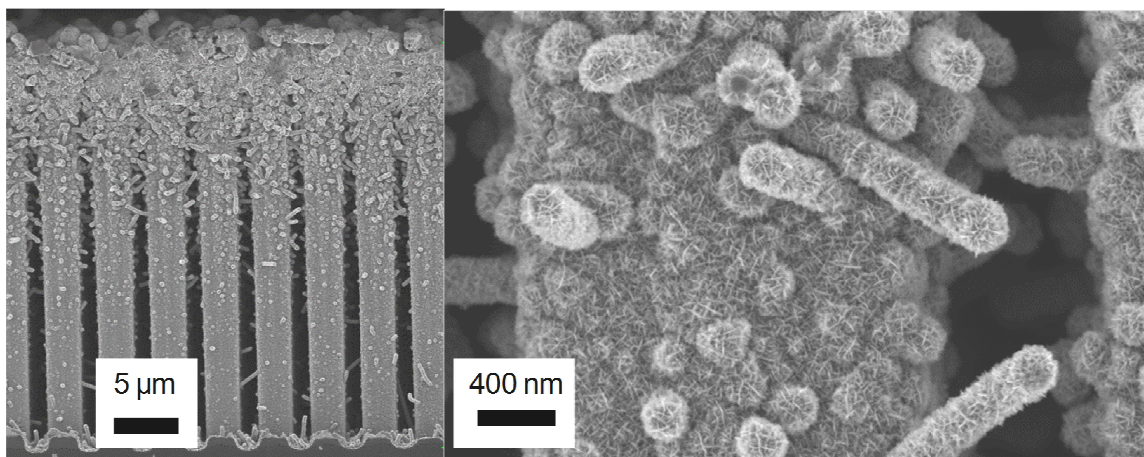


Figure Perspectives. 2 : Images MEB en coupe de piliers

En améliorant ce recouvrement, on peut envisager de dépasser largement les meilleurs résultats obtenus jusqu'à présent. Il faudra adapter à la fois la fabrication des microstructures et les conditions de croissance des nanofils. L'augmentation de l'espace entre deux microstructures et l'amélioration du dépôt de catalyseur nécessaire à la croissance des

Conclusion générale et perspectives

nanofils ont été identifiés comme moyen de parvenir à un accroissement du recouvrement. La diminution du gain des microstructures consécutives à la diminution de leur densité sur le substrat est largement compensée par l'augmentation du gain consécutive à l'ajout des nanostructures.

D'autres nanostructures peuvent être envisagées pour ces électrodes hiérarchisées, comme des nanopiliers de ZnO [168]. L'état de l'art recense notamment un exemple de nanofils de ZnO sur des micropiliers de silicium de 15 μm de profondeur et 2 μm de côté [169].

Développement d'une microbatterie concentrique 3D complète

A l'heure actuelle, l'état de l'art ne présente pas d'exemples de prototypes de microbatteries 3D tout solide complètes et en couches minces, malgré la recherche qui s'intensifie sur ce sujet depuis 2004. A l'IMN comme à l'IEMN, cette thèse est la première sur la thématique des microbatteries 3D. En quelques années, des progrès significatifs ont été réalisés, mais ils n'ont cependant pas permis d'atteindre l'objectif ambitieux de la réalisation d'un prototype complet et fonctionnel. Des efforts doivent être concentrés sur la réalisation d'électrodes positives lithiées et l'ALD semble adéquat pour atteindre cet objectif.

L'étude sur des électrolytes solides doit être complétée et l'incorporation d'azote dans le phosphate de lithium doit être développée. Les premiers résultats sur ce sujet ont émergés dans la littérature au cours de l'année 2015.

La thèse de Manon Létiche commencée à la fin de l'année 2013, en collaboration entre l'UCCS et l'IEMN vise à atteindre ces objectifs et à caractériser *operando* les couches actives qui composent les microbatteries.

L'électrode de TiO_2 présentée dans cette thèse est appropriée à l'objectif de démonstration de l'intérêt des microbatteries sur substrats structurés en 3D à l'échelle micrométrique. Cependant, la capacité volumétrique de TiO_2 est limitée et le dépôt conforme d'autres matériaux à forte capacité volumétrique comme Si, Fe_3O_4 ou Ag doit être étudié. Des capacités très supérieures pourraient être attendues. Par exemple, la capacité d'un film d'Ag de 100 nm peut atteindre 40 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant au minimum 150 cycles [170]. Sur des structures avec $G = 68$, la capacité attendue est de 2,72 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit ~ 15 fois plus que les résultats d'une électrode de 150 nm de TiO_2 ($G = 23$) présentés dans cette thèse. L'argent travaillant de plus à un potentiel très inférieur à TiO_2 (0,2 V vs Li^+/Li), la densité d'énergie de la microbatterie serait fortement augmentée.

Une attention particulière doit être portée au bilan thermique de l'empilement des couches : il n'est pas possible de réaliser un recuit à haute température pour la dernière électrode de l'empilement car les autres couches et plus particulièrement l'électrolyte seraient affectés par ce recuit. En effet, un recuit entraîne la cristallisation des couches et la conductivité ionique des électrolytes de phosphates cristallisés à haute température diminue de plusieurs ordres de grandeurs.

Microsystèmes interdigités tout solide

Comme cela a été évoqué tout au long de ce document, les microsystèmes de stockage électrochimique de l'énergie se doivent d'être tout solide, à la fois pour permettre leur fabrication et pour se libérer des risques liés à l'utilisation de liquides. Si la faible épaisseur (<100 nm) de l'électrolyte dans une configuration concentrique répond efficacement à cette contrainte, on ne peut envisager ce type de matériau pour les systèmes interdigités où les distances entre les électrodes plus importantes (>10 μm) ne permettent pas d'utiliser des électrolytes solide car leur conductivité ionique est trop faible. C'est pourquoi les ionogels sont à nos yeux la voie la plus prometteuse pour l'électrolyte de ces dispositifs. Il a donc fallu étudier la possibilité de faire cycliser nos électrodes dans un liquide ionique, la phase active du ionogel.

Nous avons montré qu'il était possible de faire cycliser une électrode de MnO_2 dans un liquide ionique aprotique. Les premiers résultats de cette thèse semblent indiquer qu'en présence d'un sel dissout dans le liquide ionique (par exemple Na_2SO_4), la capacité est supérieure à celle obtenue dans un liquide ionique aprotique pur. Un comportement similaire a également été constaté dans l'état de l'art [102] où un liquide ionique a été dopé aux Li^+ . Dans un système symétrique, la diminution de la capacité est compensée par l'augmentation de la fenêtre de potentiel : les valeurs de l'énergie d'un dispositif composée d'électrodes symétriques de MnO_2 sont très proches en liquide ionique aprotique dopé et en électrolyte aqueux. Des études sur le comportement de MnO_2 en liquide ionique aprotique et le dopage de liquides ioniques aprotiques pourraient sans nul doute mener à des performances supérieures.

Le recours à un ionogel à base de liquide ionique protique comme électrolyte est également une voie de recherche intéressante. Dans le cadre du projet MECANANO ANR-12-ASTR-0032, des études ont également été menées par Camille Douard, ingénieure d'étude à l'IMN, sur la réalisation et la caractérisation de ionogels protiques. Une formulation de ionogel à base de 1,3 diméthylimidazolium methyl-phosphonate (diMIm-MeO-HPO_2) et de triméthoxysilane (TMOS) a été développée en collaboration avec Mylène Brachet, doctorante à l'IMN. L'acidité du liquide ionique permet de se passer de l'utilisation d'acide formique, catalyseur de la réaction mais qui dissout malheureusement l'électrode de MnO_2 . Il est remplacé par de l'éthanol pour pouvoir mélanger les deux précurseurs qui forment le ionogel par réaction sol-gel. Ce procédé permet d'obtenir un ionogel monobloc (Figure Perspectives.3).

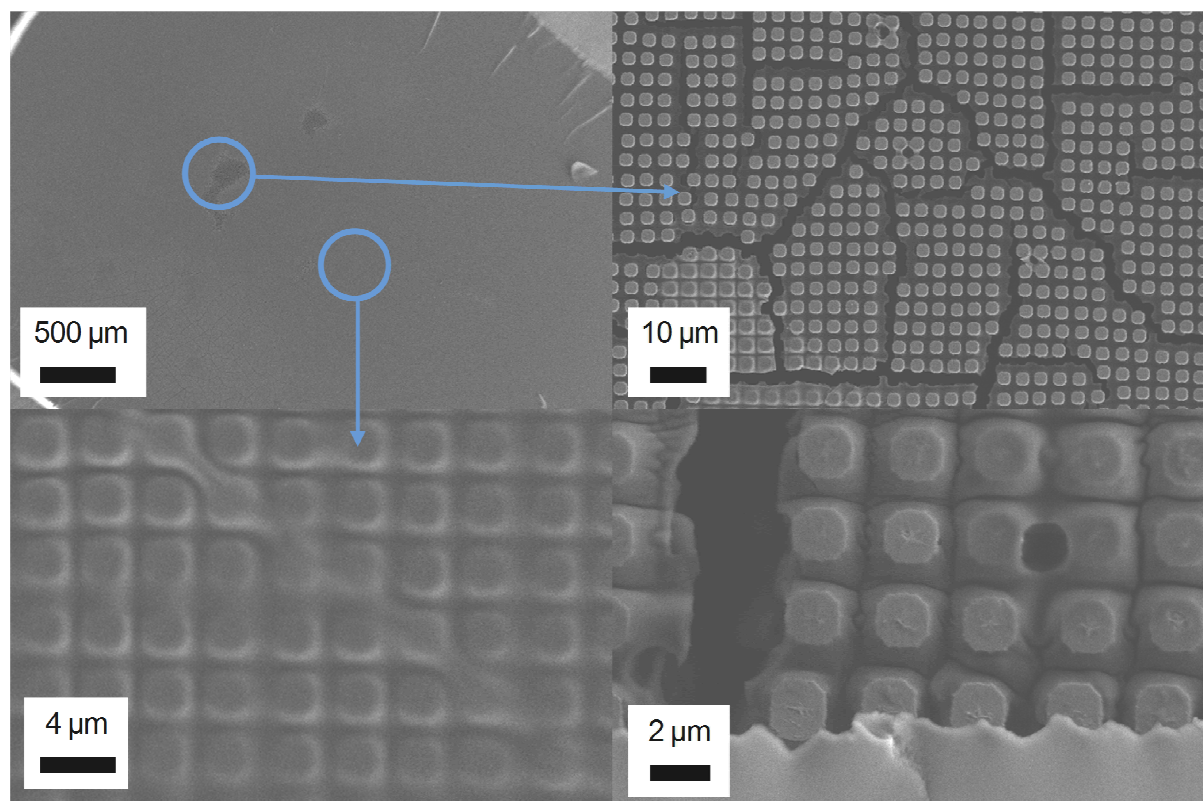
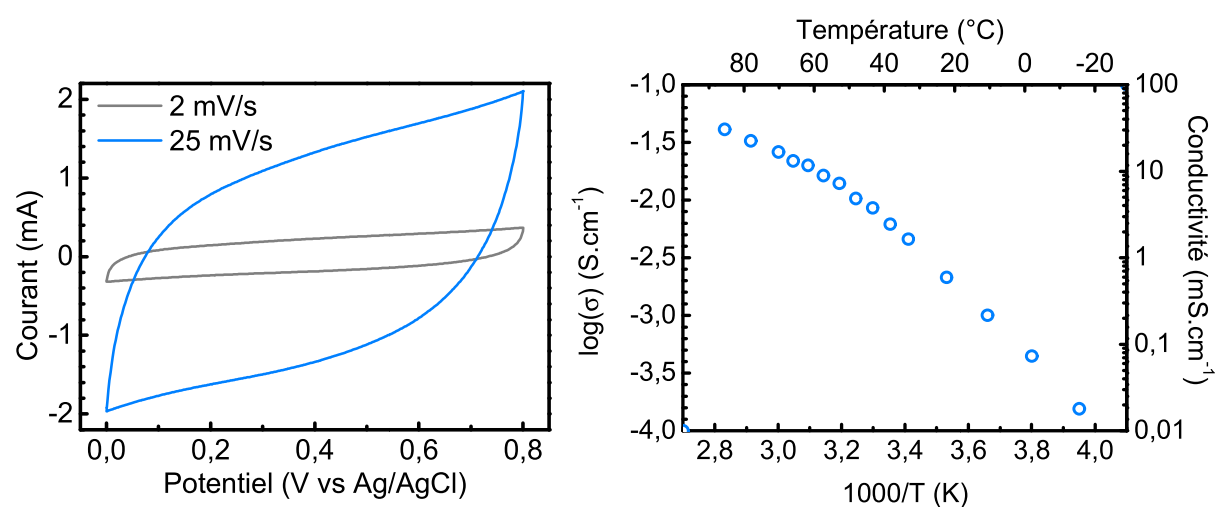


Figure Perspectives.3 : Vues de dessus au MEB de ionogel formé sur des micropiliers.

Il atteint une conductivité ionique à 20°C de $4,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ (Figure Perspectives.4). Ce ionogel a permis de faire cycliser des électrodes 3D de MnO_2 mises face à face (sans utiliser de référence). Le potentiel entre les deux électrodes a été limité à 0,8 V car diMIm-MeO- HPO_2 , comme d'autres liquides ioniques protiques, a tendance à dissoudre le MnO_2 . Nos essais ont montré que la capacité des électrodes diminue en cyclage. L'analyse post-mortem des électrodes a montré que malgré la limitation de la fenêtre de potentiel, le MnO_2 se dissout lors du cyclage.



Perspectives.4 : Voltammogramme d'un supercondensateur composé de deux électrodes symétriques de MnO_2 obtenu dans un ionogel diMIm-MeO- HPO_2 comme électrolyte (à gauche) et diagramme d'Arrhenius du ionogel (à droite).

Conclusion générale et perspectives

L'étude en liquide ionique aprotique montre que les liquides ioniques permettent d'obtenir une énergie comparable aux électrolytes aqueux et les résultats en liquides ioniques protiques montrent que le dépôt d'un ionogel sur des structures 3D est réalisable. Le concept de supercondensateur tout solide à électrodes pseudocapacitives proposé dans cette thèse peut donc fonctionner. Finalement, les ionogels à base de liquides ioniques aprotiques, mais également protiques, semblent prometteurs comme électrolyte tout solide et beaucoup de travail reste à faire dans ce domaine.

Pour finir, nous n'avons pas suivi la voie des microbatteries interdigitées dans cette thèse. Cependant, on ne peut ignorer le potentiel de cette configuration. L'utilisation d'un ionogel à base de Li-TFSI (concept développé par l'équipe de Jean Le Bideau, professeur à l'IMN [61]) est adaptable sur des microstructures interdigitées, sur lesquelles on peut imaginer le dépôt de films minces d'électrodes d'accumulateur Li-ion. Il s'agit là aussi d'un futur axe de travail particulièrement prometteur.

Références bibliographiques

- [1] M. Fojtik, D. Kim, G. Chen, Y.-S. Lin, D. Fick, J. Park, M. Seok, M.-T. Chen, Z. Foo, D. Blaauw, and D. Sylvester, "A Millimeter-Scale Energy-Autonomous Sensor System With Stacked Battery and Solar Cells," *IEEE J. Solid-State Circuits*, vol. 48, no. 3, pp. 801–813, Mar. 2013.
- [2] P. B. Koeneman, I. J. Busch-Vishniac, and K. L. Wood, "Feasibility of micro power supplies for MEMS," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 6, no. 4, pp. 355–362, Dec. 1997.
- [3] Z. L. Wang and W. Wu, "Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-/nanosystems," *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 51, no. 47, pp. 11700–11721, Nov. 2012.
- [4] M. H. Ghaed, G. Chen, R.-U. Haque, M. Wieckowski, Y. Kim, G. Kim, Y. Lee, I. Lee, D. Fick, D. Kim, M. Seok, K. D. Wise, D. Blaauw, and D. Sylvester, "Circuits for a Cubic-Millimeter Energy-Autonomous Wireless Intraocular Pressure Monitor," *IEEE Trans. Circuits Syst. Regul. Pap.*, vol. 60, no. 12, pp. 3152–3162, Dec. 2013.
- [5] J. A. Paradiso and T. Starner, "Energy scavenging for mobile and wireless electronics," *IEEE Pervasive Comput.*, vol. 4, no. 1, pp. 18–27, Jan. 2005.
- [6] P. D. Mitcheson, E. M. Yeatman, G. K. Rao, A. S. Holmes, and T. C. Green, "Energy Harvesting From Human and Machine Motion for Wireless Electronic Devices," *Proc. IEEE*, vol. 96, no. 9, pp. 1457–1486, Sep. 2008.
- [7] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, Nov. 2008.
- [8] J. B. Goodenough, "Evolution of Strategies for Modern Rechargeable Batteries," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 1053–1061, May 2013.
- [9] P. Poizot and F. Dolhem, "Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 2003–2019, Jun. 2011.
- [10] M. S. Whittingham, "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry," *Science*, vol. 192, no. 4244, pp. 1126–1127, Jun. 1976.
- [11] W. C. West, J. F. Whitacre, V. White, and B. V. Ratnakumar, "Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 12, no. 1, p. 58, 2002.
- [12] M. Baba, N. Kumagai, H. Kobayashi, O. Nakano, and K. Nishidate, "Fabrication and Electrochemical Characteristics of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries Using V₂O₅ Thin Films for Both Electrodes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, no. 7, pp. 320–322, Jul. 1999.
- [13] B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales, and J. B. Bates, "Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 183, no. 3, pp. 297–306, Apr. 1995.
- [14] J. M. Tarascon and D. Guyomard, "New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li_{1+x}Mn₂O₄/carbon Li-ion cells," *Solid State Ion.*, vol. 69, no. 3, pp. 293–305, Aug. 1994.

Références bibliographiques

- [15] Alain Levasseur, Brigitte Pecquenard, Philippe Vinatier, Raphaël Salot, Frédéric Le Cras, and Michel Martin, "Microbatteries - Microsources d'énergie en couches minces," *Techniques de l'ingénieur*, mai-2009.
- [16] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, "Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell," *Solid State Ion.*, vol. 9–10, Part 2, pp. 1445–1448, Dec. 1983.
- [17] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, "Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films," *Solid State Ion.*, vol. 53–56, Part 1, pp. 647–654, Jul. 1992.
- [18] S. D. Jones, J. R. Akridge, and F. K. Shokoohi, "Thin film rechargeable Li batteries," *Solid State Ion.*, vol. 69, no. 3, pp. 357–368, Aug. 1994.
- [19] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, " Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density," *Solid State Ion.*, vol. 3–4, pp. 171–174, Aug. 1981.
- [20] M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers, and B. Kaplan, "Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries composed of LiMn_2O_4 positive and V_2O_5 negative electrodes," *J. Power Sources*, vol. 97–98, pp. 798–800, Jul. 2001.
- [21] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194, Apr. 1997.
- [22] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, and J. R. Dahn, "Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 1, pp. 205–213, Jan. 1997.
- [23] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.-C. Jumas, and J.-M. Tarascon, "Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 36, pp. 3759–3772, Sep. 2007.
- [24] M. N. Obrovac and L. Christensen, "Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. A93–A96, May 2004.
- [25] B. Laïk, L. Eude, J.-P. Pereira-Ramos, C. S. Cojocar, D. Pribat, and E. Rouvière, "Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 17, pp. 5528–5532, Jul. 2008.
- [26] M. Green, E. Fielder, B. Scrosati, M. Wachtler, and J. S. Moreno, "Structured Silicon Anodes for Lithium Battery Applications," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. A75–A79, May 2003.
- [27] M. Wachtler, M. Winter, and J. O. Besenhard, "Anodic materials for rechargeable Li-batteries," *J. Power Sources*, vol. 105, no. 2, pp. 151–160, Mar. 2002.
- [28] J. O. Besenhard, J. Yang, and M. Winter, "Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?," *J. Power Sources*, vol. 68, no. 1, pp. 87–90, Sep. 1997.
- [29] R. Hu, M. Zeng, C. Y. V. Li, and M. Zhu, "Microstructure and electrochemical performance of thin film anodes for lithium ion batteries in immiscible Al–Sn system," *J. Power Sources*, vol. 188, no. 1, pp. 268–273, Mar. 2009.
- [30] M. N. Obrovac and L. J. Krause, "Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, pp. A103–A108, Feb. 2007.
- [31] S.-C. Lai, "Solid Lithium-Silicon Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 8, pp. 1196–1197, Aug. 1976.
- [32] R. A. Sharma and R. N. Seefurth, "Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 12, pp. 1763–1768, Dec. 1976.
- [33] Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, and J. Liu, "Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanates and titanium oxides: A review," *J. Power Sources*, vol. 192, no. 2, pp. 588–598, Jul. 2009.
- [34] A. G. Dylla, G. Henkelman, and K. J. Stevenson, "Lithium Insertion in Nanostructured $\text{TiO}_2(\text{B})$ Architectures," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 1104–1112, May 2013.

Références bibliographiques

- [35] M. Massot, "Les verres conducteurs ioniques - Propriétés et applications," *Mécanique Matér. Electr.*, vol. 437, p. 15, 1991.
- [36] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, "Preparation and ionic conductivity of new B₂S₃-Li₂S-LiI glasses," *Mater. Res. Bull.*, vol. 18, no. 2, pp. 189–193, Feb. 1983.
- [37] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, and F. X. Hart, "A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 2, pp. 524–532, Feb. 1997.
- [38] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu, and R. A. Zuhr, "Thin-film rechargeable lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 54, no. 1, pp. 58–62, Mar. 1995.
- [39] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, and H. S. White, "Three-Dimensional Battery Architectures," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4463–4492, Oct. 2004.
- [40] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, and J.-M. Tarascon, "High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. 567–573, Jul. 2006.
- [41] L. Bazin, S. Mitra, P. L. Taberna, P. Poizot, M. Gressier, M. J. Menu, A. Barnabé, P. Simon, and J.-M. Tarascon, "High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 188, no. 2, pp. 578–582, Mar. 2009.
- [42] J. Hassoun, S. Panero, P. Simon, P. L. Taberna, and B. Scrosati, "High-Rate, Long-Life Ni–Sn Nanostructured Electrodes for Lithium-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1632–1635, Jun. 2007.
- [43] S. K. Cheah, E. Perre, M. Rooth, M. Fondell, A. Hårsta, L. Nyholm, M. Boman, T. Gustafsson, J. Lu, P. Simon, and K. Edström, "Self-Supported Three-Dimensional Nanoelectrodes for Microbattery Applications," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 9, pp. 3230–3233, Sep. 2009.
- [44] M. M. Shaijumon, E. Perre, B. Daffos, P.-L. Taberna, J.-M. Tarascon, and P. Simon, "Nanoarchitected 3D Cathodes for Li-Ion Microbatteries," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 44, pp. 4978–4981, Nov. 2010.
- [45] W. Wang, M. Tian, A. Abdulagatov, S. M. George, Y.-C. Lee, and R. Yang, "Three-Dimensional Ni/TiO₂ Nanowire Network for High Areal Capacity Lithium Ion Microbattery Applications," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 655–660, Feb. 2012.
- [46] C. W. Lee, S.-D. Seo, H. K. Park, S. Park, H. J. Song, D.-W. Kim, and K. S. Hong, "High-areal-capacity lithium storage of the Kirkendall effect-driven hollow hierarchical NiS_x nanoarchitecture," *Nanoscale*, vol. 7, no. 6, pp. 2790–2796, Jan. 2015.
- [47] K. Gerasopoulos, X. Chen, J. Culver, C. Wang, and R. Ghodssi, "Self-assembled Ni/TiO₂ nanocomposite anodes synthesized via electroless plating and atomic layer deposition on biological scaffolds," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 39, pp. 7349–7351, Oct. 2010.
- [48] J. H. Pikul, H. Gang Zhang, J. Cho, P. V. Braun, and W. P. King, "High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1732, Apr. 2013.
- [49] D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, C. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bourg, and A. M. Lubers, "Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 226–252, Dec. 2008.
- [50] C. P. Rhodes, J. W. Long, M. S. Doescher, B. M. Dening, and D. R. Rolison, "Charge insertion into hybrid nanoarchitectures: mesoporous manganese oxide coated with ultrathin poly(phenylene oxide)," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 350, pp. 73–79, Dec. 2004.
- [51] K. Kinoshita, X. Song, J. Kim, and M. Inaba, "Development of a carbon-based lithium microbattery," *J. Power Sources*, vol. 81–82, pp. 170–175, Sep. 1999.
- [52] H.-S. Min, B. Y. Park, L. Taherabadi, C. Wang, Y. Yeh, R. Zaouk, M. J. Madou, and B. Dunn, "Fabrication and properties of a carbon/polypyrrole three-dimensional microbattery," *J. Power Sources*, vol. 178, no. 2, pp. 795–800, Apr. 2008.

Références bibliographiques

- [53] P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. a. H. Niessen, and L. Baggetto, “3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 4564–4567, Dec. 2007.
- [54] L. Baggetto, H. C. M. Knoop, R. A. H. Niessen, W. M. M. Kessels, and P. H. L. Notten, “3D negative electrode stacks for integrated all-solid-state lithium-ion microbatteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 18, pp. 3703–3708, Apr. 2010.
- [55] M. Nathan, D. Golodnitsky, V. Yufit, E. Strauss, T. Ripenbein, I. Shechtman, S. Menkin, and E. Peled, “Three-dimensional thin-film Li-ion microbatteries for autonomous MEMS,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 14, no. 5, pp. 879–885, Oct. 2005.
- [56] M. Kotobuki, Y. Suzuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, and T. Yoshida, “Effect of sol composition on solid electrode/solid electrolyte interface for all-solid-state lithium ion battery,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 3, pp. 1023–1029, Jan. 2011.
- [57] K. Gerasopoulos, E. Pomerantseva, M. McCarthy, A. Brown, C. Wang, J. Culver, and R. Ghodssi, “Hierarchical Three-Dimensional Microbattery Electrodes Combining Bottom-Up Self-Assembly and Top-Down Micromachining,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 6422–6432, Jul. 2012.
- [58] M. Valvo, M. Roberts, G. Oltean, B. Sun, D. Rehnlund, D. Brandell, L. Nyholm, T. Gustafsson, and K. Edström, “Electrochemical elaboration of electrodes and electrolytes for 3D structured batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 32, pp. 9281–9293, Jul. 2013.
- [59] N. Plylahan, M. Letiche, M. K. Samy Barr, B. Ellis, S. Maria, T. N. T. Phan, E. Bloch, P. Knauth, and T. Djenizian, “High energy and power density TiO₂ nanotube electrodes for single and complete lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 1182–1188, Jan. 2015.
- [60] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, “Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 22, p. 223001, 2008.
- [61] P.-E. Delannoy, B. Riou, B. Lestriez, D. Guyomard, T. Brousse, and J. Le Bideau, “Toward fast and cost-effective ink-jet printing of solid electrolyte for lithium microbatteries,” *J. Power Sources*, vol. 274, pp. 1085–1090, Jan. 2015.
- [62] S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, S. Protti, S. Lazzaroni, M. Fagnoni, and A. Albin, “A binary ionic liquid system composed of N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: A new promising electrolyte for lithium batteries,” *J. Power Sources*, vol. 194, no. 1, pp. 45–50, Oct. 2009.
- [63] B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, and M. Armand, “Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte,” *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 26, pp. 4583–4588, Oct. 2004.
- [64] J. Le Bideau, J.-B. Ducros, P. Soudan, and D. Guyomard, “Solid-State Electrode Materials with Ionic-Liquid Properties for Energy Storage: the Lithium Solid-State Ionic-Liquid Concept,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 21, pp. 4073–4078, Nov. 2011.
- [65] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. Boston, MA: Springer US, 1999.
- [66] B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, “The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 66, no. 1–2, pp. 1–14, May 1997.
- [67] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, Jun. 2006.
- [68] Y. J. Kim, Y. Horie, S. Ozaki, Y. Matsuzawa, H. Suezaki, C. Kim, N. Miyashita, and M. Endo, “Correlation between the pore and solvated ion size on capacitance uptake of PVDC-based carbons,” *Carbon*, vol. 42, no. 8–9, pp. 1491–1500, 2004.
- [69] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, “Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer,” *Science*, vol. 313, no. 5794, pp. 1760–1763, Sep. 2006.
- [70] R. Lin, P. L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Microelectrode Study of Pore Size, Ion Size, and Solvent Effects on the Charge/Discharge Behavior of

Références bibliographiques

- Microporous Carbons for Electrical Double-Layer Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 1, pp. A7–A12, Jan. 2009.
- [71] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 9, pp. 2730–2731, Mar. 2008.
- [72] P. Simon and Y. Gogotsi, "Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 1094–1103, May 2013.
- [73] S. Ardizzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, "'Inner' and 'outer' active surface of RuO₂ electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 1, pp. 263–267, Jan. 1990.
- [74] S.-C. Pang, M. A. Anderson, and T. W. Chapman, "Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 2, pp. 444–450, Feb. 2000.
- [75] Naoi, Katsuhiko and Simon, Patrice, "New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors," *Interface*, vol. 17, no. 1, p. 34, printemps 2008.
- [76] S. Hadzi-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska, M. Vuković, and B. E. Conway, "Reversibility and Growth Behavior of Surface Oxide Films at Ruthenium Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 9, pp. 1471–1480, Sep. 1978.
- [77] J. Cao, X. Li, Y. Wang, F. C. Walsh, J.-H. Ouyang, D. Jia, and Y. Zhou, "Materials and fabrication of electrode scaffolds for deposition of MnO₂ and their true performance in supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 293, pp. 657–674, Oct. 2015.
- [78] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, "Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 16, pp. 3184–3190, Aug. 2004.
- [79] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, and F. Favier, "Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1130–1139, May 2009.
- [80] T. Brousse, D. Bélanger, and D. Guay, "Asymmetric and Hybrid Devices in Aqueous Electrolytes," in *Supercapacitors*, F. Béguin and E. Frąckowiak, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 257–288.
- [81] M. S. Hong, S. H. Lee, and S. W. Kim, "Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. A227–A230, Oct. 2002.
- [82] T. Brousse and D. Bélanger, "A Hybrid Fe₃O₄ - MnO₂ Capacitor in Mild Aqueous Electrolyte," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, no. 11, pp. A244–A248, Nov. 2003.
- [83] Y. S. Yoon, W. I. Cho, J. H. Lim, and D. J. Choi, "Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films," *J. Power Sources*, vol. 101, no. 1, pp. 126–129, Oct. 2001.
- [84] H.-K. Kim, S.-H. Cho, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, and Y. S. Yoon, "All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 21, no. 3, pp. 949–952, May 2003.
- [85] M. S. Wrighton, H. S. W. Jr, and J. W. Thackeray, "Microelectrochemical devices," US4717673 A, 05-Jan-1988.
- [86] J.-H. Sung, S.-J. Kim, and K.-H. Lee, "Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes," *J. Power Sources*, vol. 124, no. 1, pp. 343–350, Oct. 2003.
- [87] J.-H. Sung, S.-J. Kim, and K.-H. Lee, "Fabrication of all-solid-state electrochemical microcapacitors," *J. Power Sources*, vol. 133, no. 2, pp. 312–319, Jun. 2004.
- [88] Y. Q. Jiang, Q. Zhou, and L. Lin, "Planar MEMS Supercapacitor using Carbon Nanotube Forests," in *IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2009. MEMS 2009*, 2009, pp. 587–590.
- [89] D. Pech, M. Brunet, P.-L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrente, V. Conédéra, and H. Durou, "Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 1266–1269, Feb. 2010.

- [90] M. Beidaghi and C. Wang, "Micro-Supercapacitors Based on Interdigital Electrodes of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotube Composites with Ultrahigh Power Handling Performance," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 21, pp. 4501–4510, Nov. 2012.
- [91] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, and P. Simon, "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 9, pp. 651–654, Sep. 2010.
- [92] M. Heon, S. Lofland, J. Applegate, R. Nolte, E. Cortes, J. D. Hettinger, P.-L. Taberna, P. Simon, P. Huang, M. Brunet, and Y. Gogotsi, "Continuous carbide-derived carbon films with high volumetric capacitance," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 135–138, Dec. 2010.
- [93] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors," *Science*, vol. 328, no. 5977, pp. 480–483, Apr. 2010.
- [94] C.-C. Liu, D.-S. Tsai, D. Susanti, W.-C. Yeh, Y.-S. Huang, and F.-J. Liu, "Planar ultracapacitors of miniature interdigital electrode loaded with hydrous RuO₂ and RuO₂ nanorods," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 5768–5774, Aug. 2010.
- [95] C. Shen, X. Wang, S. Li, J. 'gan Wang, W. Zhang, and F. Kang, "A high-energy-density micro supercapacitor of asymmetric MnO₂–carbon configuration by using micro-fabrication technologies," *J. Power Sources*, vol. 234, pp. 302–309, Jul. 2013.
- [96] C. Shen, X. Wang, W. Zhang, and F. Kang, "A high-performance three-dimensional micro supercapacitor based on self-supporting composite materials," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10465–10471, Dec. 2011.
- [97] W. Sun and X. Chen, "Preparation and characterization of polypyrrole films for three-dimensional micro supercapacitor," *J. Power Sources*, vol. 193, no. 2, pp. 924–929, Sep. 2009.
- [98] W. Sun, R. Zheng, and X. Chen, "Symmetric redox supercapacitor based on micro-fabrication with three-dimensional polypyrrole electrodes," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 20, pp. 7120–7125, Oct. 2010.
- [99] M. Beidaghi, W. Chen, and C. Wang, "Electrochemically activated carbon micro-electrode arrays for electrochemical micro-capacitors," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2403–2409, Feb. 2011.
- [100] S. Jiang, T. Shi, D. Liu, H. Long, S. Xi, F. Wu, X. Li, Q. Xia, and Z. Tang, "Integration of MnO₂ thin film and carbon nanotubes to three-dimensional carbon microelectrodes for electrochemical microcapacitors," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 494–500, Sep. 2014.
- [101] Y. Lei, B. Daffos, P. L. Taberna, P. Simon, and F. Favier, "MnO₂-coated Ni nanorods: Enhanced high rate behavior in pseudo-capacitive supercapacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 25, pp. 7454–7459, Oct. 2010.
- [102] D. P. Dubal, D. Aradilla, G. Bidan, P. Gentile, T. J. S. Schubert, J. Wimberg, S. Sadki, and P. Gomez-Romero, "3D hierarchical assembly of ultrathin MnO₂ nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li- doped ionic liquid," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9771, 2015.
- [103] Q. Li, Z.-L. Wang, G.-R. Li, R. Guo, L.-X. Ding, and Y.-X. Tong, "Design and Synthesis of MnO₂/Mn/MnO₂ Sandwich-Structured Nanotube Arrays with High Supercapacitive Performance for Electrochemical Energy Storage," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3803–3807, Jul. 2012.
- [104] H. Durou, D. Pech, D. Colin, P. Simon, P.-L. Taberna, and M. Brunet, "Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy," *Microsyst. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 467–473, Jan. 2012.
- [105] M. Brachet, T. Brousse, and J. L. Bideau, "All Solid-State Symmetrical Activated Carbon Electrochemical Double Layer Capacitors Designed with Ionogel Electrolyte," *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 3, no. 11, pp. A112–A115, Jan. 2014.
- [106] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 621–629, Aug. 2009.

Références bibliographiques

- [107] A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, "Pulsed-Gradient Spin-Echo ^1H and ^{19}F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 20, pp. 4603–4610, May 2001.
- [108] C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, "Differential Capacitance Measurements in Solvent-Free Ionic Liquids at Hg and C Interfaces," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 10, pp. 3392–3397, Oct. 1997.
- [109] D. Rochefort and A.-L. Pont, "Pseudocapacitive behaviour of RuO_2 in a proton exchange ionic liquid," *Electrochem. Commun.*, vol. 8, no. 9, pp. 1539–1543, Sep. 2006.
- [110] J.-K. Chang, M.-T. Lee, C.-W. Cheng, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, Y.-C. Hsieh, and I.-W. Sun, "Pseudocapacitive behavior of Mn oxide in aprotic 1-ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamide ionic liquid," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 22, pp. 3732–3738, Jun. 2009.
- [111] J.-K. Chang, M.-T. Lee, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, H.-F. Cheng, and I.-W. Sun, "Pseudocapacitive Mechanism of Manganese Oxide in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Thiocyanate Ionic Liquid Electrolyte Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy," *Langmuir*, vol. 25, no. 19, pp. 11955–11960, Oct. 2009.
- [112] C. A. Castro Ruiz, D. Bélanger, and D. Rochefort, "Electrochemical and Spectroelectrochemical Evidence of Redox Transitions Involving Protons in Thin MnO_2 Electrodes in Protic Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 40, pp. 20397–20405, Oct. 2013.
- [113] F. Laermer, DE, A. Schilp, and DE, "United States Patent: 5501893 - Method of anisotropically etching silicon," 5501893, 26-Mar-1996.
- [114] J. F. M. Oudenhoven, L. Baggetto, and P. H. L. Notten, "All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 10–33, Jan. 2011.
- [115] D. Pech, M. Brunet, T. M. Dinh, K. Armstrong, J. Gaudet, and D. Guay, "Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors," *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 230–235, May 2013.
- [116] S. Makino, Y. Yamauchi, and W. Sugimoto, "Synthesis of electro-deposited ordered mesoporous RuO_x using lyotropic liquid crystal and application toward micro-supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 227, pp. 153–160, Apr. 2013.
- [117] J. W. Elam, D. Routkevitch, P. P. Mardilovich, and S. M. George, "Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 18, pp. 3507–3517, Sep. 2003.
- [118] S. K. Karuturi, L. Liu, L. T. Su, Y. Zhao, H. J. Fan, X. Ge, S. He, and A. T. I. Yoong, "Kinetics of Stop-Flow Atomic Layer Deposition for High Aspect Ratio Template Filling through Photonic Band Gap Measurements," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 35, pp. 14843–14848, Sep. 2010.
- [119] R. J. Cava, D. W. Murphy, S. Zahurak, A. Santoro, and R. S. Roth, "The crystal structures of the lithium-inserted metal oxides $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ anatase, LiTi_2O_4 spinel, and $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$," *J. Solid State Chem.*, vol. 53, no. 1, pp. 64–75, Jun. 1984.
- [120] T. Ohzuku, T. Kodama, and T. Hirai, "Electrochemistry of anatase titanium dioxide in lithium nonaqueous cells," *J. Power Sources*, vol. 14, no. 1–3, pp. 153–166, Jan. 1985.
- [121] G. Sudant, E. Baudrin, D. Larcher, and J.-M. Tarascon, "Electrochemical lithium reactivity with nanotextured anatase-type TiO_2 ," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 12, pp. 1263–1269, Mar. 2005.
- [122] U. Lafont, D. Carta, G. Mountjoy, A. V. Chadwick, and E. M. Kelder, "In Situ Structural Changes upon Electrochemical Lithium Insertion in Nanosized Anatase TiO_2 ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 2, pp. 1372–1378, Jan. 2010.
- [123] M. Wagemaker, W. J. H. Borghols, and F. M. Mulder, "Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions. A Case for Anatase Li_xTiO_2 ," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 14, pp. 4323–4327, Apr. 2007.
- [124] T. Ohzuku and T. Hirai, "An electrochromic display based on titanium dioxide," *Electrochimica Acta*, vol. 27, no. 9, pp. 1263–1266, Sep. 1982.

Références bibliographiques

- [125] S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, and P. Willman, "Investigation of lithium diffusion in nano-sized rutile TiO₂ by impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 17, pp. 4952–4959, Jul. 2010.
- [126] M. Ritala, M. Leskela, L. Niinisto, and P. Haussalo, "Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films," *Chem. Mater.*, vol. 5, no. 8, pp. 1174–1181, Aug. 1993.
- [127] M. Ritala, M. Leskelä, E. Nykänen, P. Soininen, and L. Niinistö, "Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy," *Thin Solid Films*, vol. 225, no. 1–2, pp. 288–295, Mar. 1993.
- [128] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, and T. Uustare, "Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl₄ and H₂O: investigation of growth mechanism," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 172, no. 1–2, pp. 148–158, Mar. 2001.
- [129] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, and V. Sammelselg, "Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 148, no. 3, pp. 268–275, Mar. 1995.
- [130] E.-L. Lakomaa, S. Haukka, and T. Suntola, "Atomic layer growth of TiO₂ on silica," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 60–61, pp. 742–748, 1992.
- [131] J. A. Thornton, "High Rate Thick Film Growth," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 239–260, 1977.
- [132] H. Sankur and W. Gunning, "Crystallization and diffusion in composite TiO₂-SiO₂ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 10, pp. 4747–4751, Nov. 1989.
- [133] S. Nowak, F. Berkemeier, and G. Schmitz, "Ultra-thin LiPON films – Fundamental properties and application in solid state thin film model batteries," *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 144–150, Feb. 2015.
- [134] H. T. Kim, T. Mun, C. Park, S. W. Jin, and H. Y. Park, "Characteristics of lithium phosphorous oxynitride thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition technique," *J. Power Sources*, vol. 244, pp. 641–645, Dec. 2013.
- [135] B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak, and J. B. Bates, "Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the γ -Li₃PO₄ Structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 115, no. 2, pp. 313–323, Mar. 1995.
- [136] J. Xie, J. F. M. Oudenhoven, P.-P. R. M. L. Harks, D. Li, and P. H. L. Notten, "Chemical Vapor Deposition of Lithium Phosphate Thin-Films for 3D All-Solid-State Li-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 3, pp. A249–A254, Jan. 2015.
- [137] T. Aaltonen, M. Alnes, O. Nilsen, L. Costelle, and H. Fjellvåg, "Lanthanum titanate and lithium lanthanum titanate thin films grown by atomic layer deposition," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 14, pp. 2877–2881, Mar. 2010.
- [138] S. Stramare, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Lithium Lanthanum Titanates: A Review," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 21, pp. 3974–3990, Oct. 2003.
- [139] Y.-C. Perng, J. Cho, S. Y. Sun, D. Membreno, N. Cirigliano, B. Dunn, and J. P. Chang, "Synthesis of ion conducting Li_xAl_ySi_zO thin films by atomic layer deposition," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 25, pp. 9566–9573, Jun. 2014.
- [140] J. Hämäläinen, J. Holopainen, F. Munnik, T. Hatanpää, M. Heikkilä, M. Ritala, and M. Leskelä, "Lithium Phosphate Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 3, pp. A259–A263, Jan. 2012.
- [141] J. Hämäläinen, J. Holopainen, F. Munnik, M. Heikkilä, M. Ritala, and M. Leskelä, "Atomic Layer Deposition of Aluminum and Titanium Phosphates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5920–5925, Mar. 2012.
- [142] J. Hämäläinen, F. Munnik, T. Hatanpää, J. Holopainen, M. Ritala, and M. Leskelä, "Study of amorphous lithium silicate thin films grown by atomic layer deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 30, no. 1, p. 01A106, Jan. 2012.
- [143] M. Putkonen, T. Aaltonen, M. Alnes, T. Sajavaara, O. Nilsen, and H. Fjellvåg, "Atomic layer deposition of lithium containing thin films," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 46, pp. 8767–8771, Nov. 2009.

Références bibliographiques

- [144] A. S. Cavanagh, Y. Lee, B. Yoon, and S. George, "Atomic Layer Deposition of LiOH and Li₂CO₃ Using Lithium t-Butoxide as the Lithium Source," *ECS Trans.*, vol. 33, no. 2, pp. 223–229, Oct. 2010.
- [145] T. Aaltonen, O. Nilsen, A. Magrasó, and H. Fjellvåg, "Atomic Layer Deposition of Li₂O–Al₂O₃ Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 21, pp. 4669–4675, Nov. 2011.
- [146] B. Wang, J. Liu, Q. Sun, R. Li, T.-K. Sham, and X. Sun, "Atomic layer deposition of lithium phosphates as solid-state electrolytes for all-solid-state microbatteries," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 50, p. 504007, 2014.
- [147] A. C. Kozen, A. J. Pearse, C.-F. Lin, M. Noked, and G. W. Rubloff, "Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte LiPON," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 15, pp. 5324–5331, Aug. 2015.
- [148] N. Kuwata, N. Iwagami, Y. Tanji, Y. Matsuda, and J. Kawamura, "Characterization of Thin-Film Lithium Batteries with Stable Thin-Film Li₃PO₄ Solid Electrolytes Fabricated by ArF Excimer Laser Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, pp. A521–A527, Apr. 2010.
- [149] J. Prabhakar Rethinaraj and S. Visvanathan, "Preparation and properties of electrolytic manganese dioxide," *J. Power Sources*, vol. 42, no. 3, pp. 335–343, Feb. 1993.
- [150] A. Cross, A. Morel, A. Cormie, T. Hollenkamp, and S. Donne, "Enhanced manganese dioxide supercapacitor electrodes produced by electrodeposition," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 18, pp. 7847–7853, Sep. 2011.
- [151] L. Formaro and S. Trasatti, "On some debated aspects of the capacitance/potential curves for platinum," *Electrochimica Acta*, vol. 12, no. 10, pp. 1457–1469, Oct. 1967.
- [152] A. J. Gibson, R. C. Burns, M. F. Dupont, and S. W. Donne, "Mesoscale Morphological Control of Electrodeposited Manganese Dioxide Films," *Electrochimica Acta*, vol. 170, pp. 343–352, Jul. 2015.
- [153] C. J. Clarke, G. J. Browning, and S. W. Donne, "An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 26, pp. 5773–5784, Aug. 2006.
- [154] M. Chigane and M. Ishikawa, "Manganese Oxide Thin Film Preparation by Potentiostatic Electrolyses and Electrochromism," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 6, pp. 2246–2251, Jun. 2000.
- [155] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, "Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 3946–3952, Sep. 2002.
- [156] N. Nagarajan, H. Humadi, and I. Zhitomirsky, "Cathodic electrodeposition of MnO_x films for electrochemical supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 15, pp. 3039–3045, Apr. 2006.
- [157] C.-C. Hu and T.-W. Tsou, "Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition," *Electrochem. Commun.*, vol. 4, no. 2, pp. 105–109, Feb. 2002.
- [158] S. Chou, F. Cheng, and J. Chen, "Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ-MnO₂ films," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 727–734, Nov. 2006.
- [159] A. L. M. Reddy, M. M. Shaijumon, S. R. Gowda, and P. M. Ajayan, "Multisegmented Au-MnO₂/Carbon Nanotube Hybrid Coaxial Arrays for High-Power Supercapacitor Applications," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 658–663, Jan. 2010.
- [160] X. Sun, Q. Li, Y. Lü, and Y. Mao, "Three-dimensional ZnO@MnO₂ core@shell nanostructures for electrochemical energy storage," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 40, pp. 4456–4458, Apr. 2013.
- [161] Z. Su, C. Yang, B. Xie, Z. Lin, Z. Zhang, J. Liu, B. Li, F. Kang, and C. P. Wong, "Scalable fabrication of MnO₂ nanostructure deposited on free-standing Ni nanocone arrays for ultrathin, flexible, high-performance micro-supercapacitor," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 2652–2659, Jul. 2014.

Références bibliographiques

- [162] H. Xia, D. Zhu, Z. Luo, Y. Yu, X. Shi, G. Yuan, and J. Xie, "Hierarchically Structured Co₃O₄@Pt@MnO₂ Nanowire Arrays for High-Performance Supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 3, Oct. 2013.
- [163] Z.-L. Wang, R. Guo, L.-X. Ding, Y.-X. Tong, and G.-R. Li, "Controllable Template-Assisted Electrodeposition of Single- and Multi-Walled Nanotube Arrays for Electrochemical Energy Storage," *Sci. Rep.*, vol. 3, Feb. 2013.
- [164] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, and D. Bélanger, "Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 12, pp. A2171–A2180, Dec. 2006.
- [165] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, "Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte," *J. Solid State Chem.*, vol. 144, no. 1, pp. 220–223, Apr. 1999.
- [166] A. Lewandowski and M. Galiński, "Carbon–ionic liquid double-layer capacitors," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, no. 2–3, pp. 281–286, Mar. 2004.
- [167] E. Eustache, R. Frappier, R. L. Porto, S. Bouhtiyaa, J.-F. Pierson, and T. Brousse, "Asymmetric electrochemical capacitor microdevice designed with vanadium nitride and nickel oxide thin film electrodes," *Electrochem. Commun.*, vol. 28, pp. 104–106, Mar. 2013.
- [168] S. H. Ko, D. Lee, H. W. Kang, K. H. Nam, J. Y. Yeo, S. J. Hong, C. P. Grigoropoulos, and H. J. Sung, "Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 666–671, Feb. 2011.
- [169] H. Karaagac, L. V. J., and M. S. Islam, "3D silicon micro-pillars/-walls decorated with aluminum-ZnO/ZnO nanowires for opto-electronic device applications," 2012, vol. 8467, p. 84670Y–84670Y–8.
- [170] G. Taillades and J. Sarradin, "Silver: high performance anode for thin film lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 125, no. 2, pp. 199–205, Jan. 2004.

Articles dans des revues disposant d'un comité de lecture

E. Eustache, P. Tilmant, L. Morgenroth, P. Roussel, G. Patriarche, D. Troadec, N. Rolland, T. Brousse and C. Lethien, High Surface Capacity Li-Ion All Solid State 3D Microbattery Based on Anatase TiO₂ Deposited by ALD on Silicon Microstructures, ECS Transactions, 2013, volume 58, 119-129.

E. Eustache, P. Tilmant, L. Morgenroth, P. Roussel, G. Patriarche, D. Troadec, N. Rolland, T. Brousse and C. Lethien, Silicon-microtube scaffold decorated with anatase TiO₂ as a negative electrode for a 3D lithium-ion microbattery, Advanced Energy Materials, 2014, volume 4, 1301612.

J. Freixas, E. Eustache, P. Roussel, C. Brillard, D. Deresmes, N. Nuns, N. Rolland, T. Brousse, C. Lethien, Sputtered titanium nitride : a bifunctional material for Li-Ion microbatteries, Journal of the Electrochemical Society, 2015, volume 162, A493-A500.

E. Eustache, C. Douard, R. Retoux, T. Brousse and C. Lethien, MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with "Bulk" Carbon Electrodes, Advanced Energy Materials, 2015, volume 5, 201500680.

Brevets

C. Lethien, P. Tilmant, E. Eustache, N. Rolland, T. Brousse, Substrat microstructuré, WO2015052412 A1, publié le 16/04/2015.

Communications orales dans des congrès

E. Eustache, P. Tilmant, L. Morgenroth, P. Roussel, N. Rolland, T. Brousse and C. Lethien, High areal capacitance micro-supercapacitor based on electrodeposited MnO₂ thin films on silicon 3D microstructures, 224e meeting de The Electrochemical Society du 27/10/2013 au 1/11/2013 à San Francisco (USA)

E. Eustache, C. Lethien et T. Brousse, Electrodes de microsupercondensateur et de microbatterie sur structures 3D en silicium, Matériaux 2014, du 24/11/2014 au 28/11/2014 à Montpellier.

E. Eustache, C. Douard, J. Lebideau, C. Lethien et T. Brousse, Micro-supercapacitors based on 3D interdigitated pseudocapacitive electrodes, ISEECAP15, du 8/06/2015 au 12/06/2015 à Montpellier.

Thèse de Doctorat

Etienne EUSTACHE

Microsystèmes de stockage d'énergie sur substrat 3D

Energy storage microsystems on 3D substrate

Résumé

Conférer de l'autonomie énergétique à des objets électroniques miniatures est un défi. De nouvelles voies de recherche doivent être investiguées pour augmenter les performances des microbatteries (MB) Li-ion et des micro-supercondensateurs (MSC). A ce titre, développer des microsystèmes de stockage en topologie 3D semble être une approche prometteuse pour dépasser les densités d'énergie des dispositifs planaires. Dans le cadre de cette thèse exploratoire, nous avons réalisé des structures 3D à l'échelle micrométrique en utilisant un procédé de gravure profonde d'un substrat de silicium. Cette architecture est utilisée comme socle commun pour la fabrication de MB Li-ion 3D et de MSC 3D. Une électrode négative de MB de TiO_2 a été réalisée par dépôt par couche atomique (ALD) sur les structures 3D proposées. Les caractérisations électrochimiques montrent que l'augmentation de la capacité (x30) est proportionnelle à la surface développée par l'architecture 3D. Un film conforme de phosphate de lithium (Li_3PO_4) a également été développé par ALD. La conductivité ionique de ($\approx 4 \cdot 10^{-7}$ S/cm) et l'épaisseur limitée (60 nm) de la couche placent ce matériau comme électrolyte solide potentiel de MB 3D. Des MSC à électrodes 3D interdigitées ont par ailleurs été fabriqués. Des électrodes de MnO_2 ont été déposées en couche mince par dépôt électrolytique sur le substrat 3D. Les résultats montrent que cette approche permet d'obtenir des dispositifs pseudocapacitifs à capacités spécifiques particulièrement élevées.

Mots clés

Microbatterie – micro-supercondensateur – électrodes interdigitées – ALD – dépôt électrolytique – DRIE – phosphate de lithium – dioxyde de manganèse

Abstract

Providing autonomy to miniaturized electronic devices is a challenge. New research directions should be investigated in order to increase the performance of Li-ion microbatteries (MB) and micro-supercapacitors (MSC). Developing power sources with a 3D topology instead is a promising approach to surpass the planar devices energy density. In this exploratory thesis, we realized 3D structures at the micrometric scale by deep etching of a silicon substrate. This architecture is used as a common base to fabricate Li-ion MB and MSC. A TiO_2 MB negative electrode has been realized by atomic layer deposition (ALD) on top of the microstructures. Electrochemical characterizations show a proportional increase (x30) of the capacity with the specific surface area of the 3D architecture. A conformal lithium phosphate (Li_3PO_4) film has also been developed by ALD. The ionic conductivity ($\approx 4 \cdot 10^{-7}$ S/cm) and the limited thickness (60 nm) of the layer establish this material as a 3D MB potential solid-state electrolyte. Furthermore, MSC with interdigitated 3D electrodes have been fabricated. MnO_2 thin films have been deposited by electrodeposition on top of the 3D substrate. Results demonstrate that this approach allow to achieve pseudocapacitive devices with high specific capacitance.

Key Words

microbattery – micro-supercapacitor – interdigitated electrodes – ALD – electrodeposition – DRIE – lithium phosphate – manganese dioxide