

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42300

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Létiche Manon

Ecole doctorale : Sciences de la Matière et du Rayonnement et de l'Environnement
Laboratoire : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) et Institut d'Electronique, de
Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN)
Discipline : Sciences des matériaux
Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : DR Pascal Roussel et MdC, HDR Christophe Lethien
- Rapporteurs : DR Thierry Djenizian et DR Rita Baddour-Hadjean
- Examineurs : DR Arnaud Demortière et DR Christian Masquelier

SOUTENANCE : 15/15/2016 à 10h15 à l'IRCICA

TITRE DE LA THESE :

Développements et caractérisations de matériaux d'électrode pour microbatteries Li-ion planaires et 3D

RESUME :

Afin de subvenir aux besoins énergétiques des nouvelles technologies électroniques nomades et miniatures, le développement de microdispositifs de stockage d'énergie telles que les microbatteries (MB) Li-ion suffisamment performant est nécessaire. Pour ce faire, l'élaboration de MB Li-ion en topologie tridimensionnelle est une voie attractive qui permet le déploiement de surface active tout en conservant l'empreinte surfacique initiale (de l'ordre du mm^2), exacerbant ainsi la densité d'énergie délivrée par la MB. Cette solution est rendue possible grâce au développement de technique de dépôt couches minces telle que l'ALD capable de réaliser des dépôts conformes. Dans le cadre de cette thèse, un électrolyte solide (Li_3PO_4) a été développé et optimisé de façon conforme, par ALD, sur un substrat de silicium structuré par des techniques de micro-fabrication au préalable. Les caractérisations électrochimiques montrent que l'électrolyte est stable sur une fenêtre électrochimique allant de 1 à 4,5 V vs Li/Li⁺. Une conductivité ionique de $3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ est obtenue pour un dépôt de 10 nm d'épaisseur ce qui fournit une résistance spécifique de surface de $3,78 \Omega.\text{cm}^2$, jusque-là inégalée. Une électrode positive de type spinelle ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) a également été élaborée et optimisée en fonction de la pression de dépôt, par pulvérisation cathodique RF sur un substrat Si/ Al_2O_3 /Pt. Une capacité volumique de $63 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ a ainsi été mesurée pour un dépôt de 420 nm à 0,01 mbar recuit sous air à 700°C. Enfin, un prototype a été proposé pour la réalisation d'une cellule électrochimique en vue d'un suivi *operando* par DRX d'une électrode, couche mince, déposée sur un substrat de silicium.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order: 42300

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : Létiche Manon

Doctoral School : Sciences de la Matière et du Rayonnement et de l'Environnement
Laboratory : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) et Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN)
Discipline : Material sciences
In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s): DR Pascal Roussel et MdC, HDR Christophe Lethien
- Referees : PR Thierry Djenizian et DR Rita Baddour-Hadjean
- Examiners : CR Arnaud Demortière et PR Christian Masquelier

DEFENSE: 12/15/2016, 10:15, at IRCICA

TITLE OF THE THESIS :

Developments and Characterizations of materials for planar and 3D Li-ion microbatteries

ABSTRACT :

In order to address the demand on energetic needs to sustain nomad and miniaturized electronic devices, micro-devices for energy storage such as Li-ion microbatteries (MB) have to be improved. An attractive way to meet the required performances consists in using 3D topology increasing the active surface while keeping the initial surface footprint (in the mm^2 range) which is significantly enhancing the delivered energy density of the MB. The development of thin film technologies such as ALD enabling conformal deposition makes it possible. In the framework of this thesis, a solid electrolyte (Li_3PO_4) has been developed and optimized by ALD, on a 3D architected silicon substrate obtained by microfabrication techniques. Electrochemical characterizations show that the electrolyte is stable from 1 to 4.5 V vs Li/Li⁺. An ionic conductivity of $3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ has been measured for a 10 nm thick film leading to a very good specific resistance area contribution of $3.78 \Omega.\text{cm}^2$. A positive electrode ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) has also been developed and optimized as a function of the deposition pressure by RF sputtering deposition on a Si/Al₂O₃/Pt substrate. A volumetric capacity of $63 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ has been measured for a film of 420 nm thick obtained at 0.01 mbar and then annealed at 700°C under air atmosphere. Finally, a prototype has been proposed to realize an electrochemical cell for the purpose of operando follow-up by XRD of a thin film electrode deposited on silicon substrate.