

Nom du candidat : Manon LETICHE

JURY

Président de Jury

Directeur de Thèse

P. ROUSSEL Directeur de Recherche CNRS au UCCS à Lille

Co-Directeur de Thèse

C. LETHIEN Maître de Conférences HDR à l'Université de Lille1, IEMN

Rapporteurs

R. BADDOUR-HADJEAN Directrice de Recherche CNRS au ICMPE à Thiais

T. DJENIZIAN Professeur à MADIREL aux Mines de Saint-Etienne et Aix-Marseille Université

Membres

C. MASQUELIER Professeur au LRCS, Université de Picardie Jules Vernes à Amiens

A. DEMORTIERE Chargé de Recherche CNRS au LRCS à Amiens

TITRE DE LA THESE

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

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

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 $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$. 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.

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 $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 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.