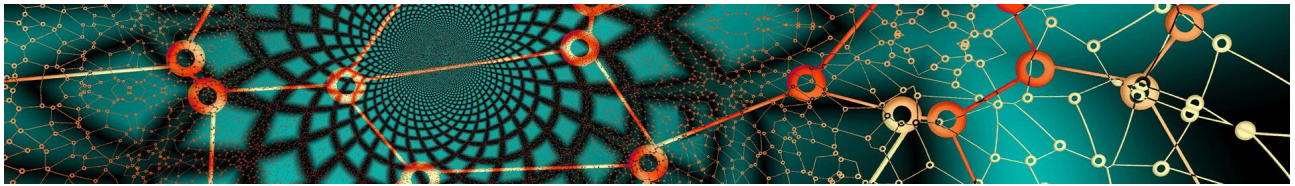


# Groupe CSAM



|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Présentation .....                                                                                                    | 2  |
| Systèmes radiofréquences et circuits intégrés.....                                                                    | 3  |
| 1. Modélisation comportementale des systèmes opérant en fréquences millimétriques .....                               | 3  |
| 2. Systèmes Radio sur Fibre Optique.....                                                                              | 5  |
| a. Déport optique de signaux standards sur fibre optique multimode.....                                               | 5  |
| b. Systèmes radio sur fibre pour communications millimétriques .....                                                  | 6  |
| 3. Faible consommation énergétique.....                                                                               | 7  |
| 4. Localisation Ubiquitaire .....                                                                                     | 8  |
| Objets Connectés.....                                                                                                 | 10 |
| Micro-stockage de l'énergie .....                                                                                     | 12 |
| 1. Développement d'une micro-batterie 3D à ions lithium tout solide (IEMN, IMN, UCCS, LRCS) .....                     | 12 |
| 2. Développement de micro-supercondensateurs 3D à base de matériaux pseudocapacitifs (IEMN, IMN et LRCS).....         | 15 |
| 3. Fabrication de micro-supercondensateurs à base de carbone dérivé de carbure métallique (IEMN, LRCS, CIRIMAT) ..... | 17 |

## Présentation

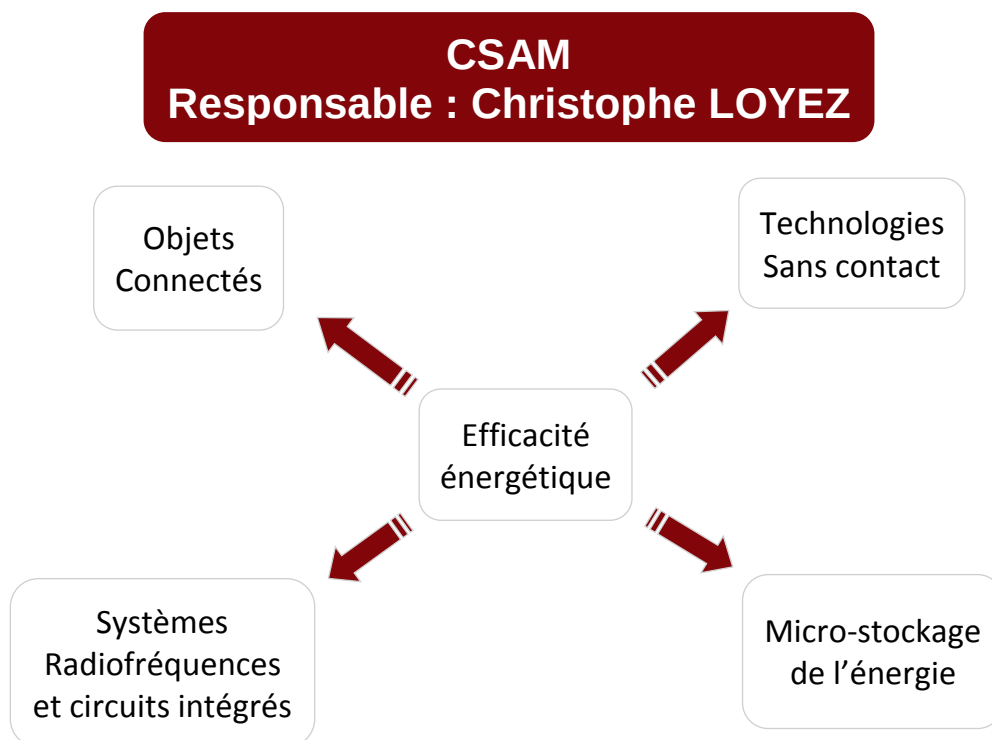
---

CSAM (Circuits Systèmes Applications des Micro-ondes) est un groupe de recherche de l'IEMN dont les activités sont résolument orientées vers l'amélioration drastique de l'efficacité énergétique des systèmes de communications et de traitement de l'information.

Réduire le coût énergétique de ces systèmes sans en contraindre les performances est la motivation principale des actions de recherche menées.

La quête d'une efficacité énergétique extrême nécessite une approche transverse allant du composant au réseau global. Pour répondre à cet enjeu, le vaste spectre des activités de recherche de CSAM couvre de manière connexe des problématiques extrêmement variées, du dispositif de micro-stockage 3D à l'interface matérielle-logicielle.

La démarche scientifique du groupe CSAM se caractérise par une approche résolument pluridisciplinaire. Elément fondateur de l'IRCICA (Institut de Recherche sur les Composants logiciels et matériels pour l'Information et la Communication Avancée - USR CNRS 3380), le groupe interagit continuellement avec des chercheurs spécialisés en informatique (CRISTAL) et en photonique (PhLAM) pour développer des solutions innovantes aux problématiques académiques mais aussi industrielles, relatives aux télécommunications et au traitement de l'information.

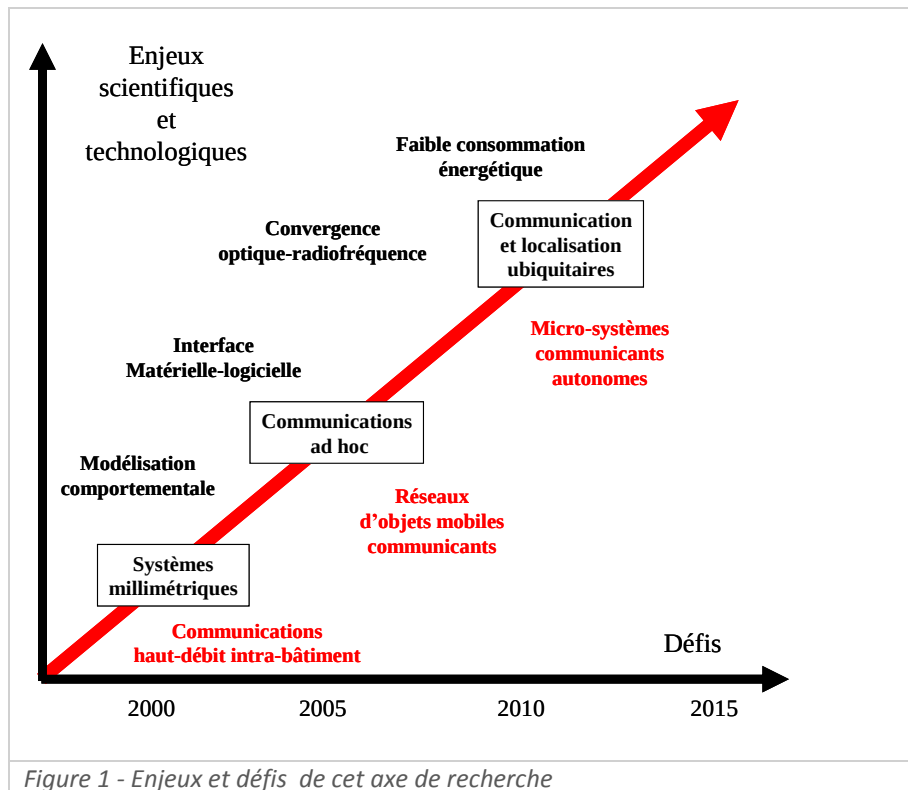


# Systèmes radiofréquences et circuits intégrés

Contact : [Christophe.loyez@iemn.univ-lille1.fr](mailto:Christophe.loyez@iemn.univ-lille1.fr)

Cette thématique de recherche a été développée conjointement à l'IEMN et à l'IRCICA. Les activités menées se sont inscrites dans différents projets régionaux, nationaux et européens et ont fait l'objet de plus de 8 thèses et ont permis d'initier de nombreuses collaborations avec de nombreux académiques et industriels, notamment dans le cadre de deux laboratoires communs avec ST-Microelectronics et Prysmian.

La figure 1 illustre la feuille de route des activités développées.

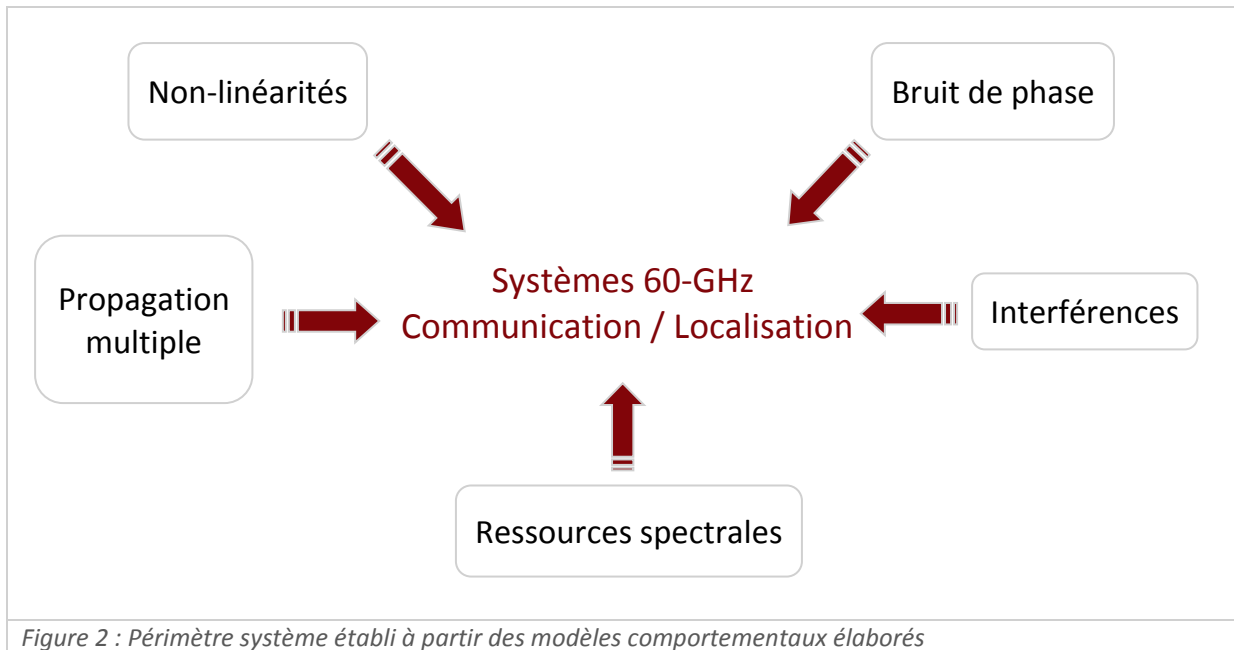


Les travaux menés répondent aux enjeux liés aux thématiques des réseaux ad hoc très haut débit mais également dans celles des réseaux de capteurs pour lesquels l'optimisation des ressources spectrales et énergétiques sont des préoccupations majeures. Ces travaux se sont articulés autour de différents axes de recherche correspondant à d'importants enjeux scientifiques et technologiques :

## 1. Modélisation comportementale des systèmes opérant en fréquences millimétriques

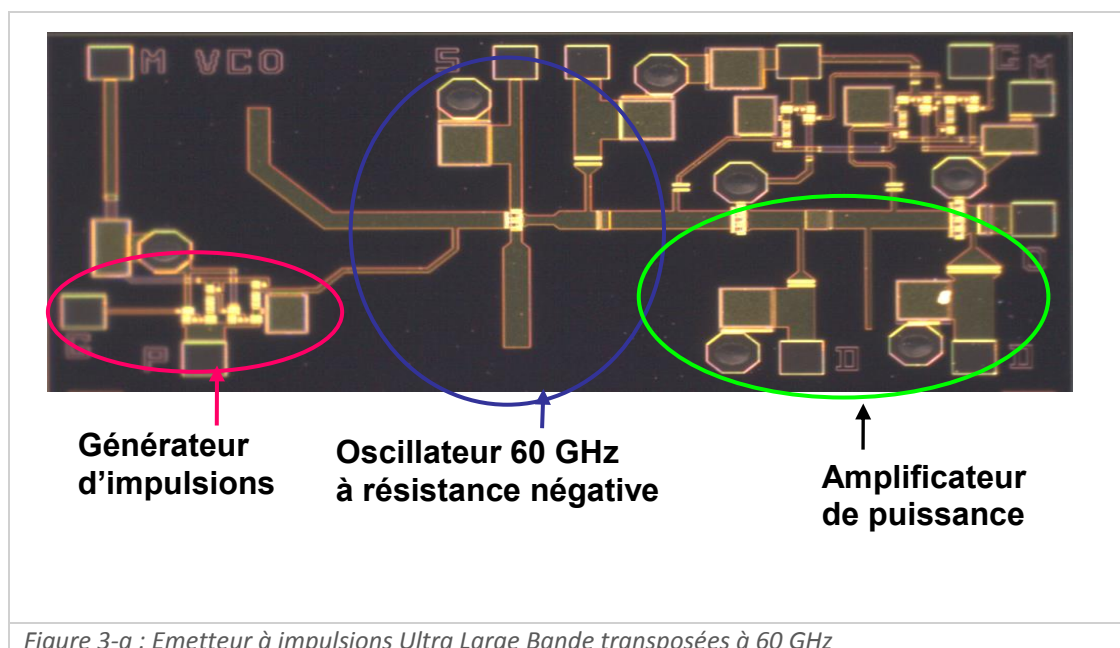
Les ressources spectrales de plus en plus contraignantes en basse fréquence ont été très largement favorables à la montée en fréquence des systèmes de radiocommunications. La bande de fréquence avoisinant 60 GHz a été investiguée et les nombreux facteurs limitatifs aux performances de ces systèmes ont été modélisés.

Ces facteurs sont la propagation multi-trajets en environnement intra-bâtiment, le bruit de phase des oscillateurs locaux, les non-linéarités des amplificateurs de puissance, les interférences et les ressources spectrales. Les modèles comportementaux de ces différents facteurs limitations intervenant à la fois sur la couche physique et sur la couche MAC (Medium Access Control) ont permis d'élaborer des topologies originales de systèmes radiofréquences pour les communications et la géolocalisation par le périmètre système ainsi établi, présenté figure 2.



### Les systèmes à impulsions ultra large bande transposées à 60 GHz

Une solution permettant de se prémunir de ces limitations et basée sur des impulsions ULB (Ultra Large Bande) transposées à 60 GHz a été développée à l'IEMN en technologie MMIC. Cette solution originale, et dont l'IEMN est le précurseur, propose une alternative aux systèmes ULB « sans porteuse » développés dans les bandes de fréquences comprises entre 3 à 10 GHz, bandes de fréquences allouées et fortement contraintes par des limitations de densité de puissance maximale rayonnée (-41,3 dBm/MHz). Le système à impulsions ULB transposées à 60 GHz présente l'avantage de ne pas être contraint par ces limitations. Un autre avantage concerne les antennes de faibles dimensions à 60 GHz qui minimisent l'encombrement du système global. Une illustration de l'émetteur de ce système est présentée Figure 3.



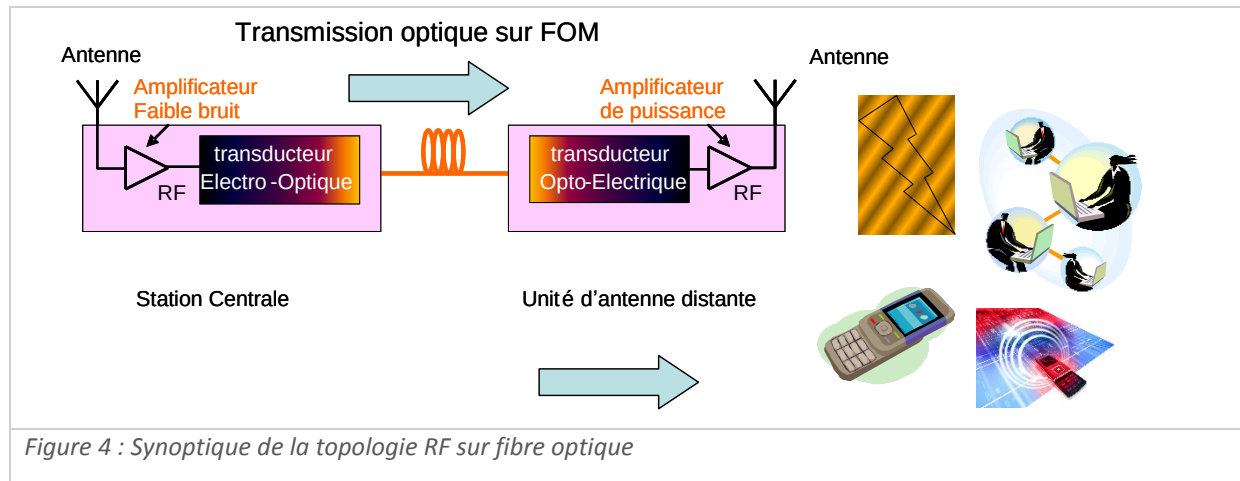
D'abord conçues et réalisées en technologie III-V (filières pHEMT 0.2  $\mu\text{m}$  et 0.1  $\mu\text{m}$ ), ces architectures ont ensuite, toujours à l'IEMN, évolué vers les filières BICMOS puis CMOS pour enfin être transférées vers le CEA-Leti et STMicroelectronics.

## 2. Systèmes Radio sur Fibre Optique

Cet axe de recherche vise à renforcer la connexité des réseaux dits hybrides car ils allient les domaines de l'optoélectronique et des radiofréquences. L'intérêt des solutions développées par CSAM est d'utiliser les fibres multimodes pour déporter optiquement des signaux radiofréquences répondant aux différents standards et normes de radiocommunications, mais également des signaux RF millimétriques.

### a. Déport optique de signaux standards sur fibre optique multimode

La figure 4 illustre la topologie des systèmes radio sur fibre qui ont permis de réaliser les premières démonstrations de transmissions sur fibre multimodes.



Ces travaux ont abouti à la réalisation d'une plateforme de tests de signaux toujours plus complexes (WiMedia, 10Gigabit Ethernet, ...) avec une approche multi-services par multiplexage en longueur d'onde qui a été démontrée pour la première fois. Cette plate-forme permet aujourd'hui de tester les dernières FOM des principaux fabricants (Corning, Asahi, Prysmian Communications,...) et joue un rôle important dans le laboratoire commun initié depuis 2010 entre l'IRCICA et Prysmian. Une illustration d'un banc de test de cette plate-forme est proposée Figure 5.



### b. Systèmes radio sur fibre pour communications millimétriques

La couche MAC (Medium Access Control) a pour fonction d'orchestrer les échanges d'informations entre différents utilisateurs, objets communicants ou systèmes autonomes tels que des capteurs. Dans les réseaux probabilistes tels que les réseaux ad hoc, le protocole MAC gère les collisions éventuelles. Dans le cadre d'une coopération avec le laboratoire OPCOMNET spécialisé dans l'étude des fibres polymère, nous avons développé une solution mixte fibre-radio assurant les fonctionnalités du protocole MAC à la fois sur le segment RF à 60 GHz et sur le lien optique.

Pour optimiser l'encombrement et la complexité des transducteurs, un système à impulsions sub-nanosecondes a été développé par CSAM. Le système développé présente une architecture originale à la fois sur le segment RF et sur le déport optique sur fibres multimodes et ce, dans une configuration multi-sauts présentée Figure 6. Au contraire d'une transmission numérique en bande base, la transmission d'impulsions sur la fibre optique polymère permet d'effectuer un multiplexage temporel des communications dans un environnement multi-utilisateurs. Cette solution est une première en termes de **convergence** entre les domaines des communications optiques et radiofréquences à la fois au niveau de la **couche physique** mais également de la **couche MAC**.

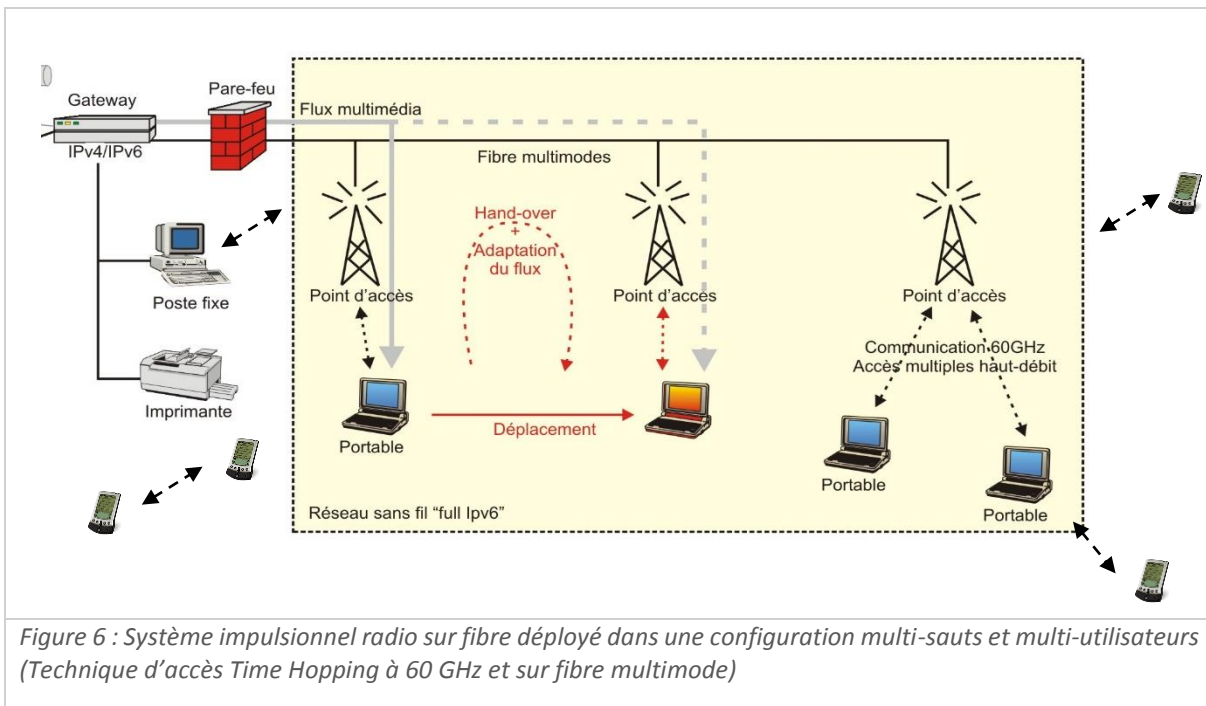
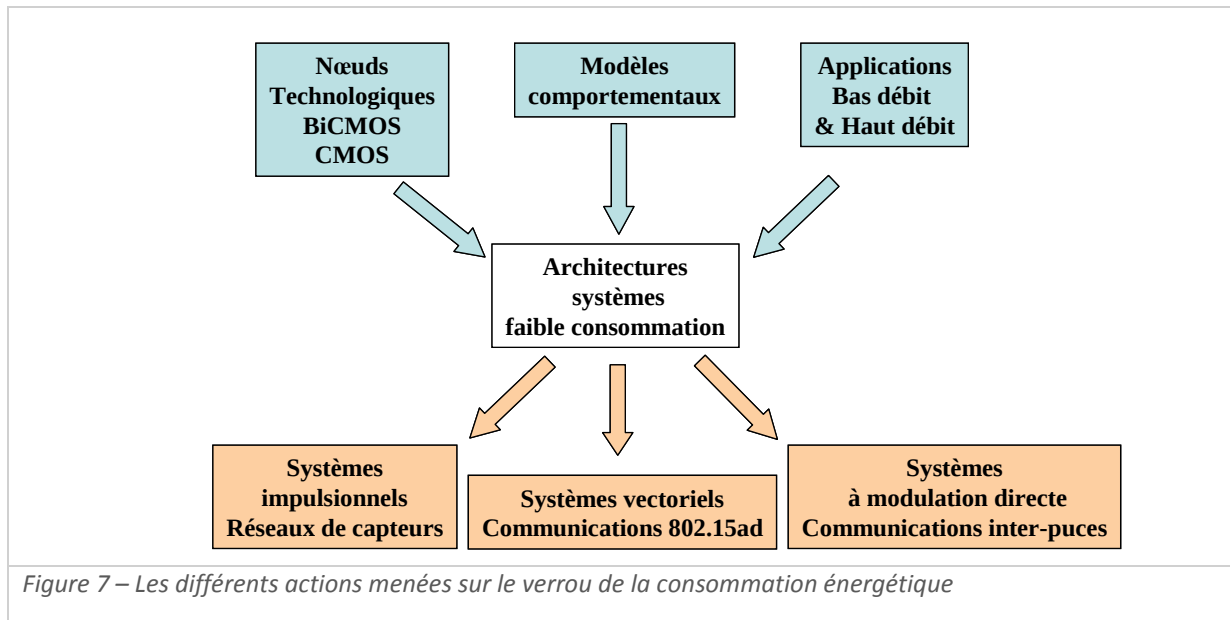


Figure 6 : Système impulsionnel radio sur fibre déployé dans une configuration multi-sauts et multi-utilisateurs (Technique d'accès Time Hopping à 60 GHz et sur fibre multimode)



### 3. Faible consommation énergétique

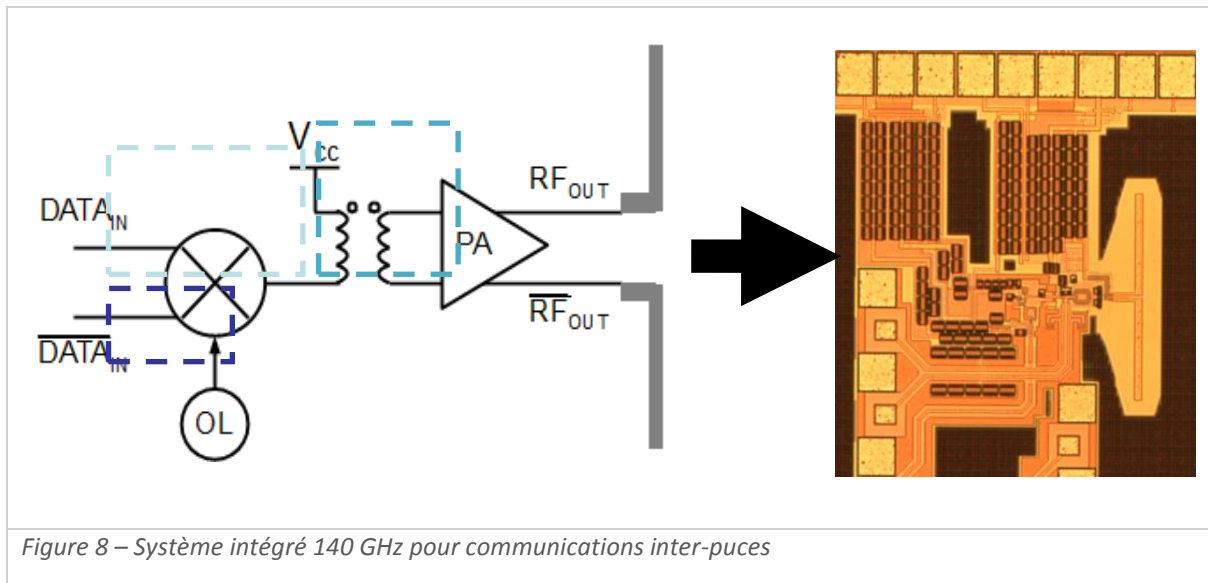
La faible consommation énergétique des composants, circuits et systèmes est un défi permanent dans le domaine des radiocommunications. La problématique est vaste car liée à un champ d'applications considérable. Sur la base de modèles comportementaux des différentes limitations, plusieurs topologies « clés » ont été identifiées. La figure 7 présente les différentes actions menées.



Ces travaux que nous avons menés dans le cadre des différentes thèses sur les systèmes de radiocommunications millimétriques à l'IEMN et à l'IRCICA, ont été précurseurs au niveau national et international. Les architectures des systèmes à impulsions ULB transposés à 60 GHz ont été à l'initiative de nombreux travaux à l'échelle internationale. D'autres laboratoires nationaux historiquement spécialisés dans la conception de circuits à partir de filière technologique Silicium ont ensuite développé une activité dans cette bande de fréquence, encouragés par l'intérêt croissant des industriels. Dans un contexte où la bande de fréquences autour de 60 GHz est désormais à maturité commerciale, mes travaux effectués sur la base des filières basse consommation présentent des résultats à l'état de l'art.

Une illustration d'une architecture développée à 140 GHz est proposée Figure 8.

Aujourd'hui, notre démarche scientifique aboutit à des solutions d'architectures à la fois performantes et originales et permet de renforcer des collaborations fructueuses à l'échelle nationale avec STMicroelectronics et le CEA-Leti, mais également à l'échelle internationale à travers plusieurs projets européens (SIAM, QStream, MIRANDELA).



Les caractéristiques importantes de ce système totalement intégré en technologie BiCMOS sont l'encombrement de 0,11 mm<sup>2</sup> et le rendement énergétique 5.7 pJ/bit à 14 Gbits/s, ce qui constitue une performance à l'état de l'art. Les perspectives sont donc prometteuses avec des débits encore plus importants, jusqu'à 30 Gbits/s. Egalement, le défi du rendement énergétique inférieur à 1 pJ/bit pourra être relevé comme le montre la courbe de tendance de la figure 8 et correspond à l'un des thèmes du laboratoire commun IEMN-STMicroelectronics.

#### 4. Localisation Ubiquitaire

La notion de localisation ubiquitaire s'inscrit dans une logique de continuité de services en milieux intra-bâtiments et autres milieux confinés ou contraints où les solutions de type GPS sont pris à défaut. La problématique première de cette thématique, outre la précision de localisation, est la non-nécessité de déployer une infrastructure lourde. Dans le cadre de projets régionaux et nationaux, nous avons développés des systèmes et des algorithmes dédiés à la localisation d'objets mobiles communicants en bande millimétrique.

Les travaux menés par CSAM ont montré que la bande de fréquence autour de 60 GHz est appropriée à cette problématique : la bande spectrale importante constitue un paramètre clé pour la précision de la position estimée sans recours aucun aux algorithmes de super-résolution tels que MUSIC (Multiple Signal Classification) qui perdent leur intérêt lorsque les bandes de fonctionnement ne sont plus du domaine de la bande étroite ( $BW > 100$  MHz).

Ceci permet de réduire la dilution géométrique de la précision (Figure 9-a) et d'atteindre des précisions centimétriques (Figure 9-b) avec des temps de calcul réduits, compatibles avec des applications temps réel.



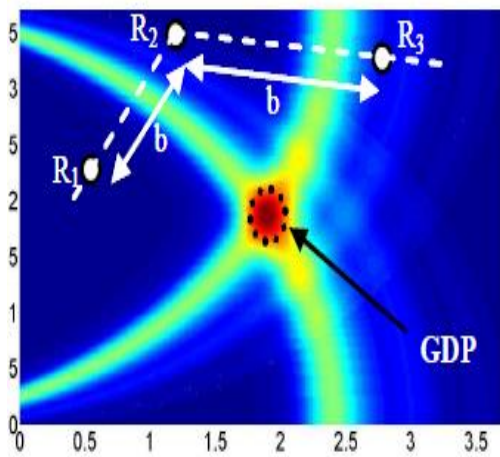


Figure 9-a – Réduction de la dilution géométrique de la précision (GDP)

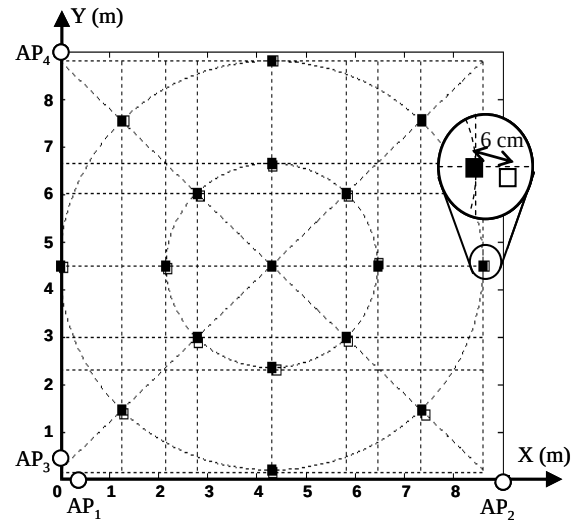
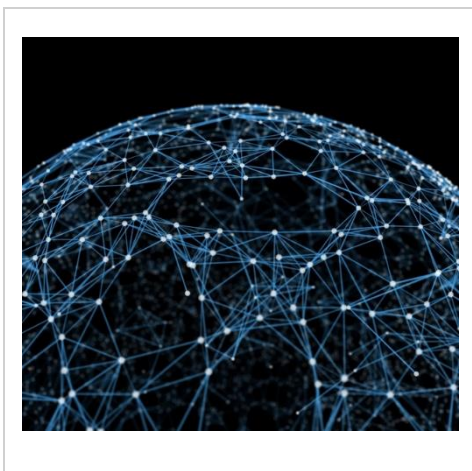


Figure 9-b – Réduction de la dilution géométrique de la précision (GDP)

Une autre particularité des démonstrateurs développés est d'utiliser une topologie radiofréquence identique à celle des systèmes de communications et minimise fortement le déploiement de nouvelles infrastructures. Au-delà de cette fréquence de fonctionnement, l'originalité des activités menées sur cette thématique réside dans l'approche à la fois **matérielle et logicielle**, par la modélisation et la **réalisation d'architectures matérielles** innovantes associée à l'élaboration de **nouveaux algorithmes** de localisation spécifiques à la localisation temps réel.

Les problématiques liées à la localisation ubiquitaire nécessitent de conjuguer les actions au niveau des filières technologiques, de l'architecture matérielle et du développement algorithmique. Il s'agit d'une thématique pluridisciplinaire qui s'appuie sur les ressources de l'IEMN et de l'IRCICA qui sont le siège de cette convergence de technologies.

L'internet des objets est un défi technique et économique majeur pour la 5G : jusqu'à 50 milliards d'objets devraient être connectés, essentiellement par des liaisons sans fil, d'ici à 2020. Diverses solutions technologiques sont développées et déployées (par exemple basées sur la norme IEEE 802.15.4), en particulier dans la bande ISM à 2,4 GHz, et, plus récemment, des technologies basse consommation et longue distance comme LoRa ou SigFox.



Quelles que soient l'application et la solution radio, les connexions doivent être **fiables à faible puissance**. En particulier les **interférences** de différentes origines (internes au réseau ou en provenance d'autres réseaux) sont un facteur limitant significativement les performances des systèmes.

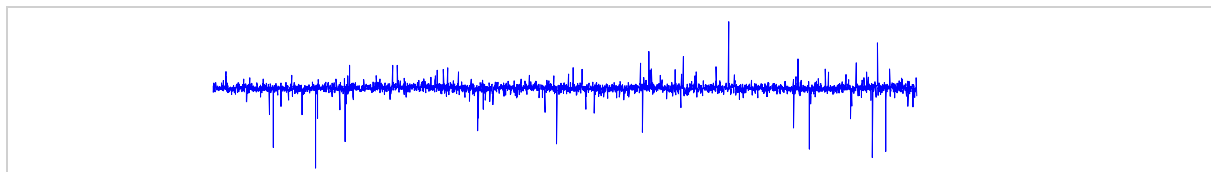
Notre recherche porte sur ce type d'environnement avec deux problématiques majeures

La **faible consommation** en incluant l'ensemble des consommations nécessaires à une communication, matérielle et logicielle.

La **fiabilité** dans un environnement qui peut présenter de fortes variations dues au canal radio et aux interférences.

Nos contributions :

**Modélisation de l'interférence** : le constat premier est que l'hypothèse d'un bruit gaussien n'est pas vérifiée. Des modèles tenant compte de la nature dynamique et impulsive du bruit sont nécessaires. Nous travaillons essentiellement sur les modèle alpha-stables. Le second point est de modéliser la structure de dépendance dans ce type de modèle. La corrélation n'est pas adaptée et nous proposons d'utiliser les copules.

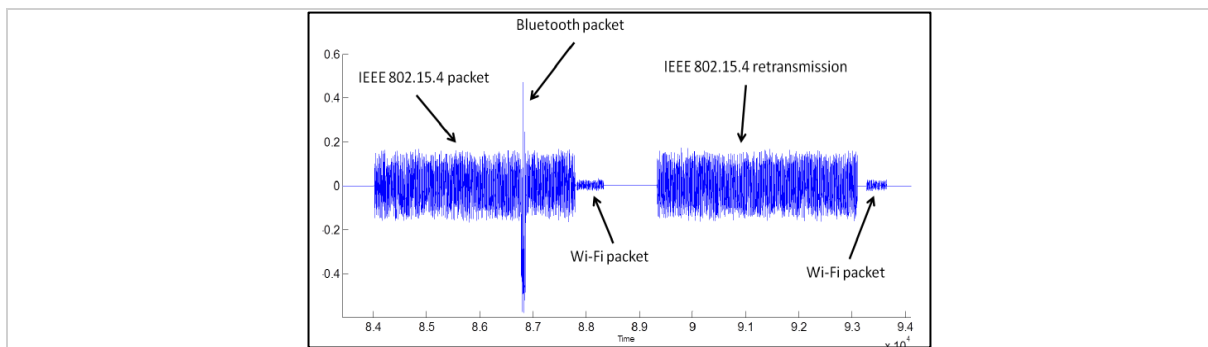


**Impact de cette interférence sur la chaîne de communication** : quand le bruit n'est pas gaussien, les récepteurs linéaires habituellement utilisés ne sont plus adaptés. Le maximum de vraisemblance nécessite d'introduire des non linéarités qui peuvent être prohibitives en terme de temps de calcul. Nous proposons des solutions à complexité réduite et robustes quelle que soit la nature de l'interférence.

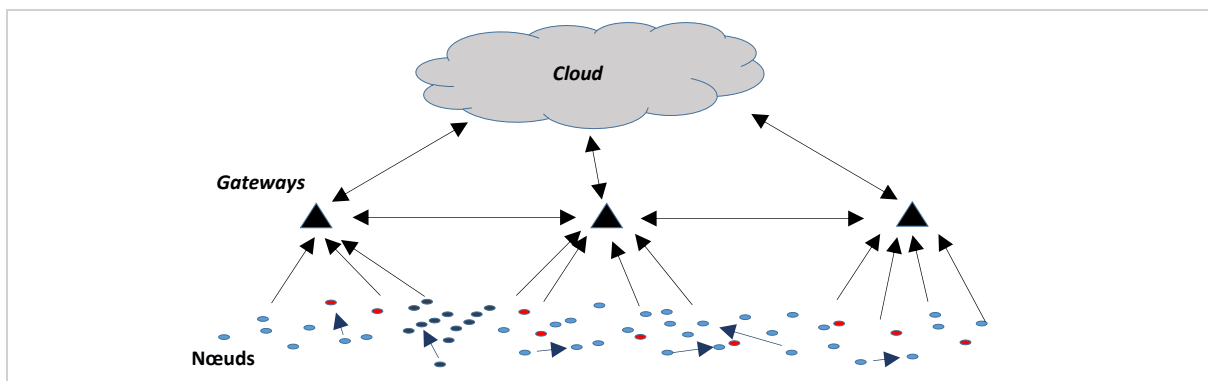
Deux aspects sont étudiés :

Capacité d'un canal à bruit additif alpha-stable

Design des récepteurs



**Mesure de la consommation et de l'interférence :** nous avons développé une plateforme permettant de mesurer la consommation des différents composants d'un objet. Cela nous permet une analyse fine de l'impact de l'interférence sur la consommation, en tenant compte de l'ensemble du protocole de communication - les couches physique et réseau – mais également de la consommation du microcontrôleur. Ces mesures permettent en particulier de développer des couches MAC adaptées à l'environnement très changeant que peuvent rencontrer les objets.

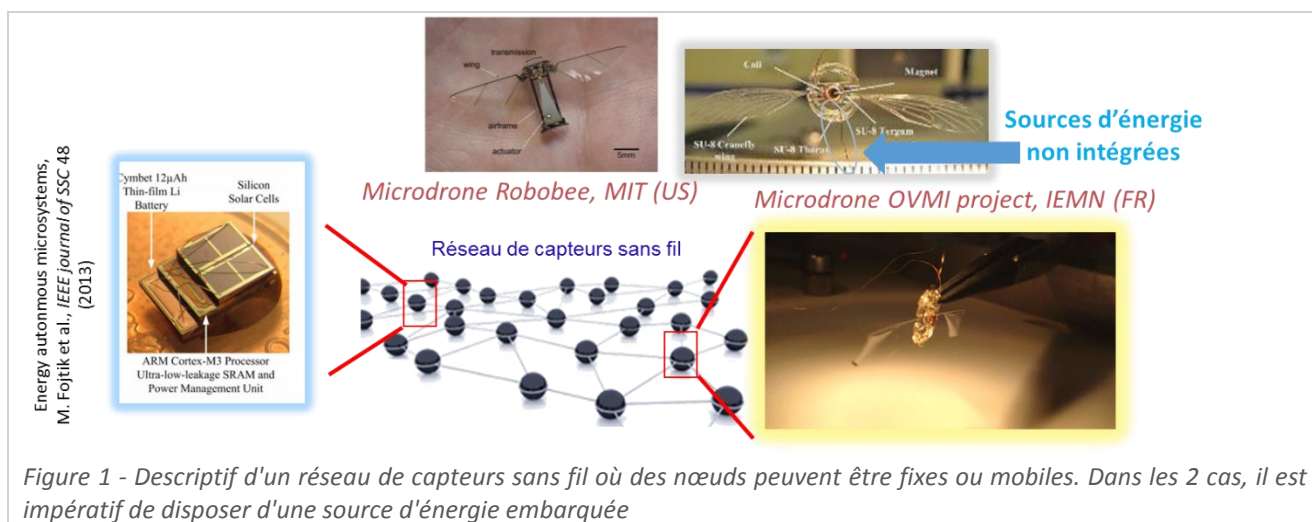


**Mise en œuvre de réseaux de capteurs :** nous appliquons notre expertise au développement d'applications autour du bâtiment et de la ville intelligente. En particulier nous souhaitons développer un point d'accès multistandard reconfigurable qui s'adapte aux solutions radio déployées sur les objets.

# Micro-stockage de l'énergie

Contact : [Christophe.lethien@iemn.univ-lille1.fr](mailto:Christophe.lethien@iemn.univ-lille1.fr)

Au sein du groupe CSAM, nous développons des solutions originales de stockage électrochimique de l'énergie pour conférer de l'autonomie à des objets miniatures et connectés au sein de réseau de capteurs sans fil. Le projet développé au sein de notre groupe consiste donc à réaliser un réseau de capteurs sans fil opérant en gamme millimétrique (**figure 1**) où chaque nœud communicant intègre sa propre microsource d'énergie dans des contraintes d'encombrement surfacique importante (taille du nœud de l'ordre du  $\text{mm}^3$ ). A ce titre, un module de stockage apparaissait nécessaire pour conférer de l'autonomie au nœud dès lors que l'énergie nécessaire pour son fonctionnement dans son environnement proche était intermittente ou inexistante. Plusieurs micro-dispositifs de stockage sont fabriqués en collaboration avec de nombreux laboratoires français des domaines de la science des matériaux, de la chimie des solides (UCCS – UMR CNRS 8181) et du stockage électrochimique de l'énergie (IMN – UMR 6502, CIRIMAT – UMR CNRS 5085 et LRCS – UMR CNRS 7314). Ces activités sont développées au sein du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) dans lequel l'IEMN (UMR CNRS 8520) participe.



## 1. Développement d'une micro-batterie 3D à ions lithium tout solide (IEMN, IMN, UCCS, LRCS)

Dans le domaine des micro-batteries au lithium, une couche de nitrure de silicium ( $\text{SiN}$  – barrière de diffusion du lithium) est déposée sur le substrat en silicium. Ce matériau étant un isolant électronique, il faut donc déposer un collecteur de courant métallique sur ce  $\text{SiN}$  avant de réaliser l'électrode négative de la micro-batterie ce qui complique l'empilement de matériaux. Pourquoi ne pas réaliser un matériau combinant la fonction de barrière de diffusion au lithium et collecteur de courant faiblement résistif ? Les nitrures de métaux de transition comme le nitrure de titane ( $\text{TiN}$ ) semblent être des candidats idéaux pour cette application. Nous avons montré (**figure 2**) au sein du groupe CSAM que ce  $\text{TiN}$  apparaît donc comme une alternative crédible dès lors que l'on souhaite réaliser une micro-batterie 2D ou 3D dans laquelle l'électrode négative est en contact avec le substrat en silicium<sup>1</sup>.

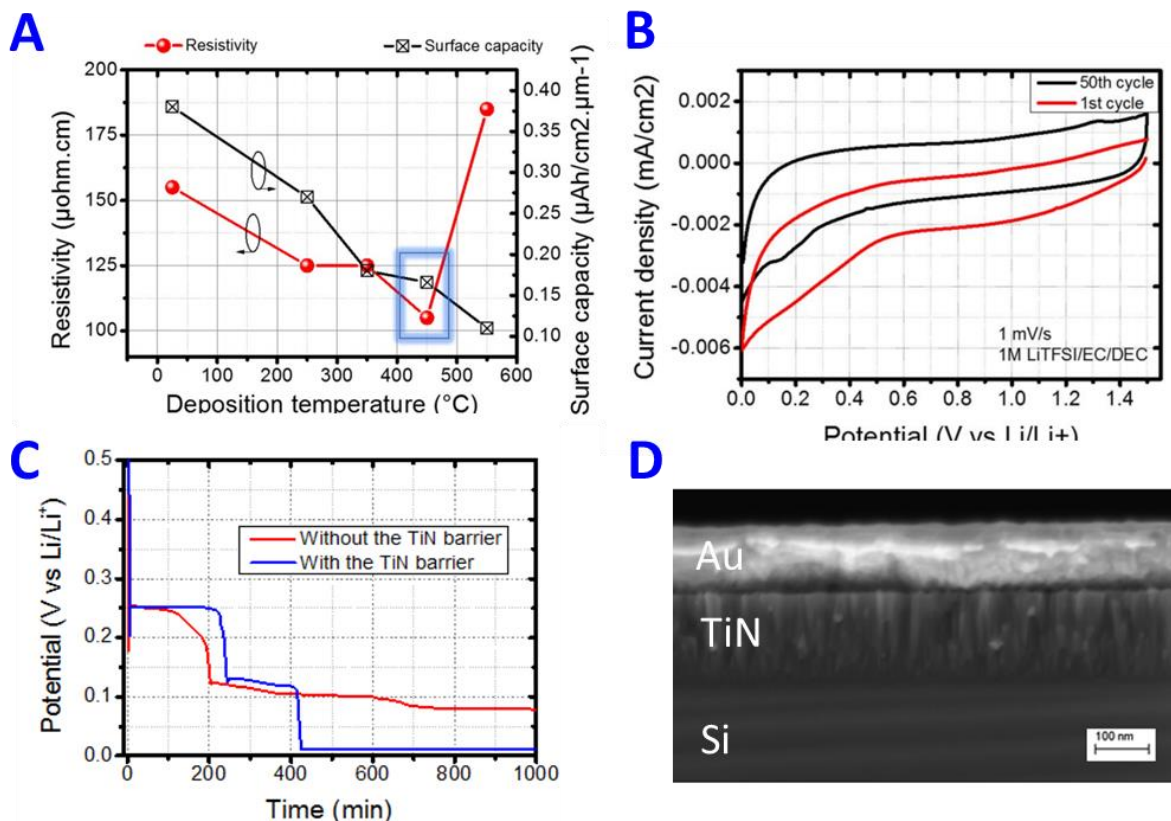
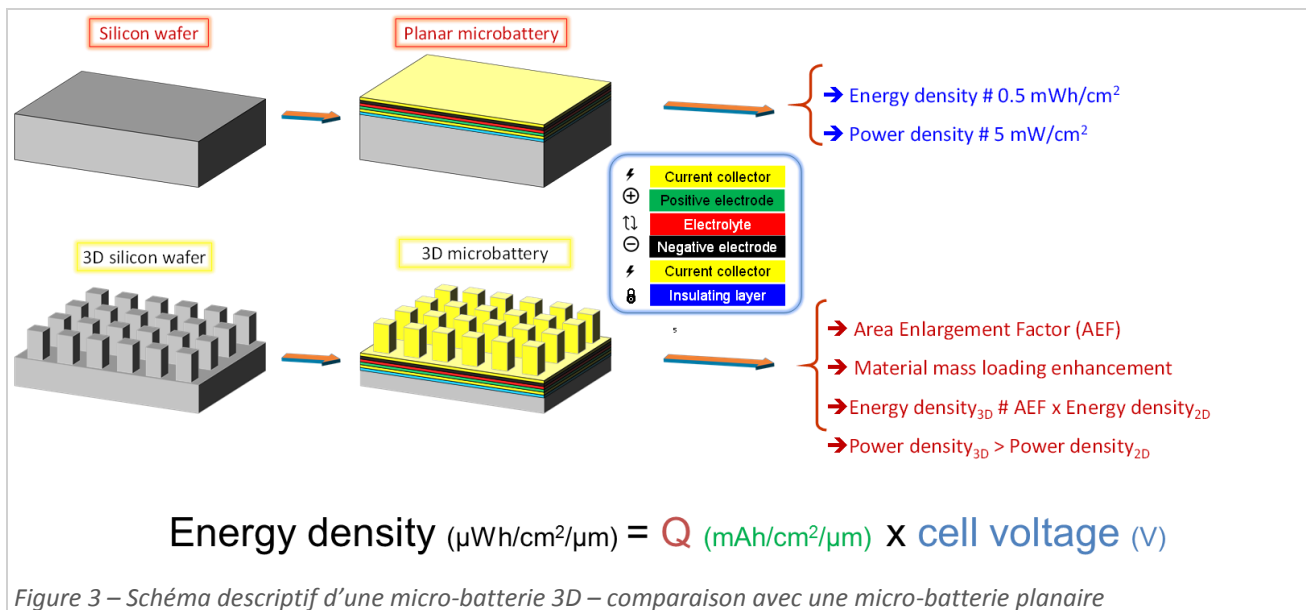


Figure 2 – Evolution de la résistivité du TiN (A) et de la capacité surfacique (B) en fonction de la température utilisée dans le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique. C. Cyclage galvanostatique d'une électrode d'or déposée sur silicium avec et sans barrière de diffusion en TiN (D).

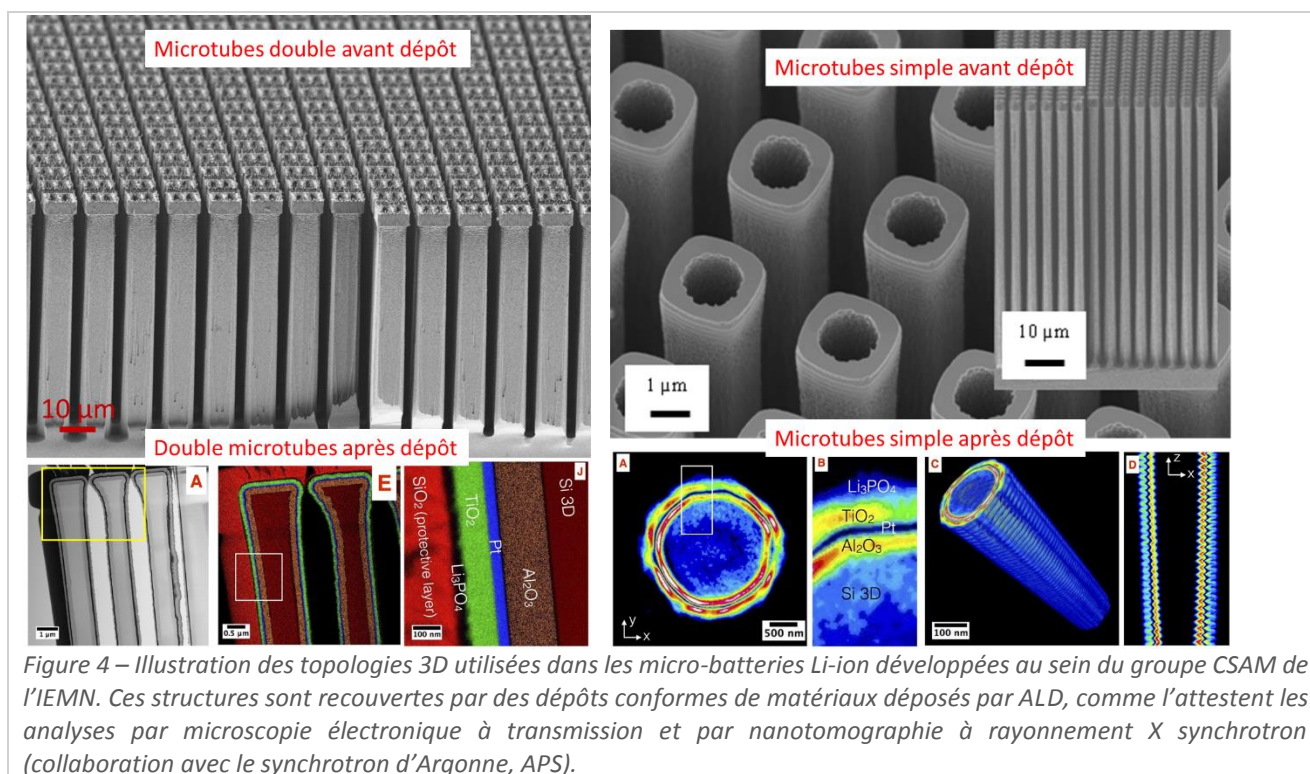
Nous avons aussi démontré récemment la possibilité de réaliser des structures 3D originales et performantes en usinant un substrat de silicium. Dans ce concept poussé de miniaturisation, l'empreinte surfacique des microdispositifs s'avère très limitée. Des structures 3D robustes composées de tapis de microtubes simples ou doubles sont ensuite recouvertes par des dépôts conformes de matériaux utilisables dans une micro-batterie Li-ion 3D tout solide. D'une empreinte surfacique de quelques  $\text{mm}^2$ , ces structures 3D permettent à ce jour un gain de surface d'environ 50, i.e. un développement de surface spécifique de  $50 \text{ mm}^2$ . La capacité surfacique des films minces déposés en qualité d'électrode positive en négative<sup>2-4</sup> est alors exacerbée par cette structuration 3D (figure 3).

Cette architecture 3D a pour originalité d'être à une échelle micrométrique et non nanométrique. Nous avons fait ce choix au sein du groupe CSAM car les approches nanométriques (avec des nanotubes de carbone ou des nanofils de silicium) ont le défaut d'être plus fragiles et flexibles. Par ailleurs, la faible distance entre 2 nanostructures limite drastiquement l'épaisseur de matériaux actifs déposables et donc les performances en densité d'énergie. L'avantage de ce travail réalisé par deux doctorants (Manon Létiche – thèse IEMN/UCCS et Jeremy Freixas – thèse IEMN/IMN) à l'échelle du micromètre est donc double. D'abord, il confère au substrat micro-structuré une robustesse permettant le dépôt de toutes les couches nécessaires (et d'épaisseur suffisante) pour produire des micro-batteries 3D de haute performance. Cette robustesse permet en outre de pouvoir manipuler les wafers de silicium sans craindre de briser les structures 3D qui résisteront ainsi à l'enduction centrifuge de résine photosensible visqueuse classiquement utilisée en microélectronique... Le tout présentant des gains de surface finalement comparables, voire meilleurs, que celui des nanostructures 3D.



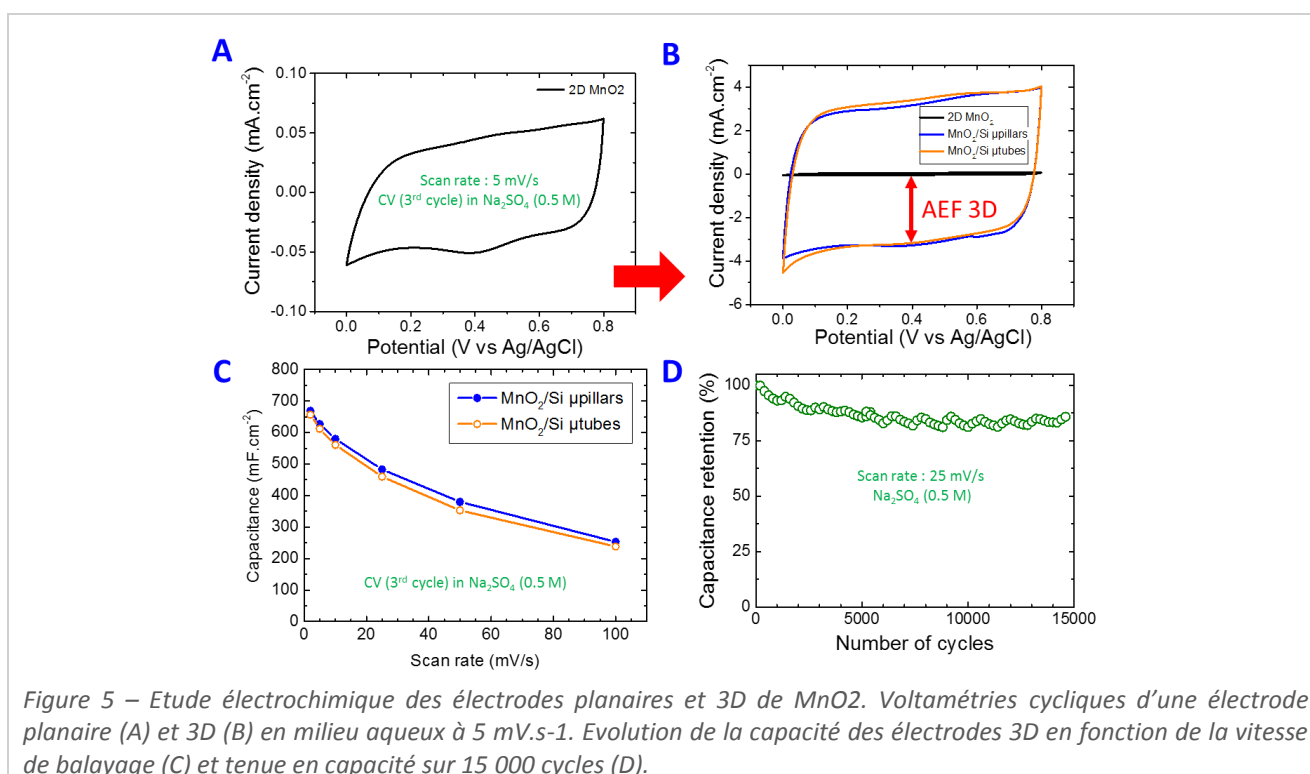
Une fois ce substrat 3D de qualité créé, nous avons démontré une première preuve de concept visant la finalisation d'un prototype de micro-batterie 3D Li-ion tout solide. A ce titre, nous avons déposé 4 des 6 couches de matériaux nécessaires à l'obtention d'une batterie complète sur ces structures 3D. La technique utilisée pour le dépôt de ces 4 premières couches est celle du dépôt par couche atomique (ALD), technique déjà utilisée à l'échelle industrielle, par exemple dans le cas du photovoltaïque, de la fabrication de transistor ou de mémoire vive dynamique (DRAM). Elle nous a permis de créer une couche isolante ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), un collecteur de courant (Pt), une électrode négative ( $\text{TiO}_2$ ) et un électrolyte ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) (**figure 4**). Contrairement à beaucoup de confrères et à ce qui se fait classiquement dans la fabrication de batterie massive, l'électrolyte est sous forme solide et non liquide. Ainsi, ces micro-batteries ne souffrent pas des limites des électrolytes liquides : inflammabilité, évaporation des solvants, fuite potentielle. Les dépôts de ces 4 couches épousent parfaitement les formes complexes des microstructures 3D et l'électrolyte solide  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  fabriqué par ALD combine une fenêtre de stabilité électrochimique élevée (4.2 V), une haute conductivité ionique et une faible épaisseur (10 à 50 nm) générant une faible résistance surfacique. L'ALD permet, en plus, une très bonne qualité des dépôts comme ont pu le vérifier les chercheurs par plusieurs techniques de caractérisations avancées (FIB TEM, EDX STEM, tomographie TXM synchrotron) : conformité proche de 100 %, pas d'inter-diffusion entre les couches ALD et absence de trous/fissures/craquelures.





## 2. Développement de micro-supercondensateurs 3D à base de matériaux pseudocapacitifs (IEMN, IMN et LRCS)

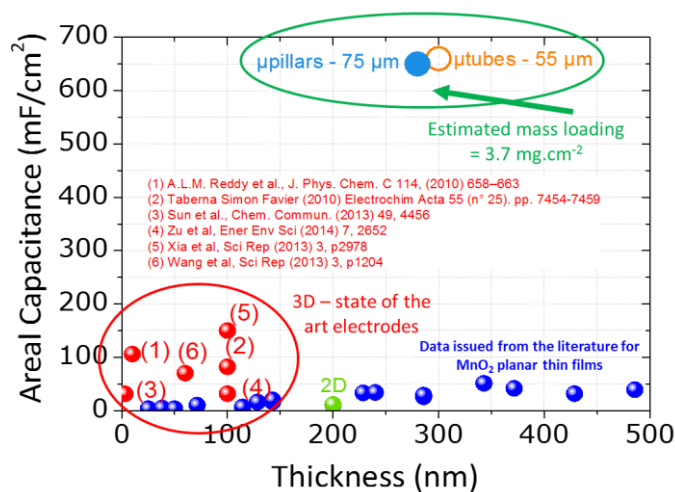
Ces microstructures 3D originales (protégées par un brevet CNRS) et performantes peuvent être aussi utilisées comme socle de base de micro-supercondensateurs 3D (thèse Etienne Eustache - IEMN/IMN), dispositifs complémentaires aux micro-batteries 3D Li-ion fabriquées dans le cadre de ce projet.



Pour augmenter de façon significative les performances en densité d'énergie surfacique des micro-supercondensateurs, nous focalisons notre choix sur le matériau pseudocapacitif dioxyde de manganèse,  $\text{MnO}_2$ . Il est naturellement abondant, peu cher et peu toxique et permet d'obtenir des capacités importantes : la littérature fait état de capacités de l'ordre de 120 à 250  $\text{F.g}^{-1}$  et la cyclabilité a été démontrée sur plusieurs centaines de milliers de cycle de charge/décharge généralement de quelques dizaines de secondes.

Dans un premier temps, nous avons cherché à obtenir une électrode fonctionnelle de  $\text{MnO}_2$  sur un substrat 3D. Le dépôt de  $\text{MnO}_2$  est réalisé par électrolyse dans le groupe de Thierry Brousse (IMN). Afin de déterminer la capacité de nos électrodes<sup>5</sup>, nous avons réalisés des mesures par voltampérométrie cyclique (CV) en électrolyte aqueux ( $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ) à  $2\text{ mV.s}^{-1}$ . Un film mince de  $\text{MnO}_2$  (200 nm) déposé sur un substrat plan démontre une capacité surfacique de  $10\text{ mF.cm}^{-2}$  (**figure 5A**). Ce même film, déposé sur des substrats micro-architecturés (piliers ou tubes) nous permet d'obtenir une capacité record de  $670\text{ mF.cm}^{-2}$  (**figure 5B**) à  $2\text{ mV.s}^{-1}$ . A  $50\text{ mV.s}^{-1}$ , la capacité spécifique de cette électrode 3D est encore de  $400\text{ mF.cm}^{-2}$  (**figure 5C**). La cyclabilité a été démontrée comme étant supérieure à 15 000 cycles (**figure 5D**). A titre de comparaison, la capacité maximale obtenue est équivalente à une électrode massive de carbone activé à  $100\text{ F/g}$  chargée à  $6.7\text{ mg.cm}^{-2}$ . En tenant compte de la densité d'un carbone activé, cela reviendrait à cycliser un film de  $130\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur tandis que l'épaisseur des films minces de  $\text{MnO}_2$  déposée ne dépasse pas  $0.3\text{ }\mu\text{m}$ .

Les performances de ces électrodes « couches minces » (épaisseur <  $500\text{ nm}$ ) ont été comparées à la littérature (2D et 3D). Le graphique de la **figure 6** représente des électrodes de  $\text{MnO}_2$  planaires (couleur bleue foncée) et 3D (rouge). Nos électrodes 3D (bleue claire et orange), grâce au concept de microstructures 3D, sortent complètement du nuage de points de la littérature. Quelques tentatives de dépôts 3D de  $\text{MnO}_2$  ont été menées par différents groupes de recherche dans le monde mais la capacité surfacique n'a jamais dépassé  $150\text{ mF.cm}^{-2}$  (rouge).



**Figure 6** – Evolution de la capacité surfacique d'électrodes de  $\text{MnO}_2$  en fonction de l'épaisseur déposée : comparaison avec l'état de l'art.

Des micro-supercondensateurs 3D symétriques  $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$  ont été fabriqués en topologie interdigitée à l'échelle du wafer. La densité d'énergie surfacique atteint  $20 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$  tout en maintenant une densité de puissance surfacique de plus de  $1 \text{ mW.cm}^{-2}$  ce qui positionne ces dispositifs parmi les meilleurs à ce jour.

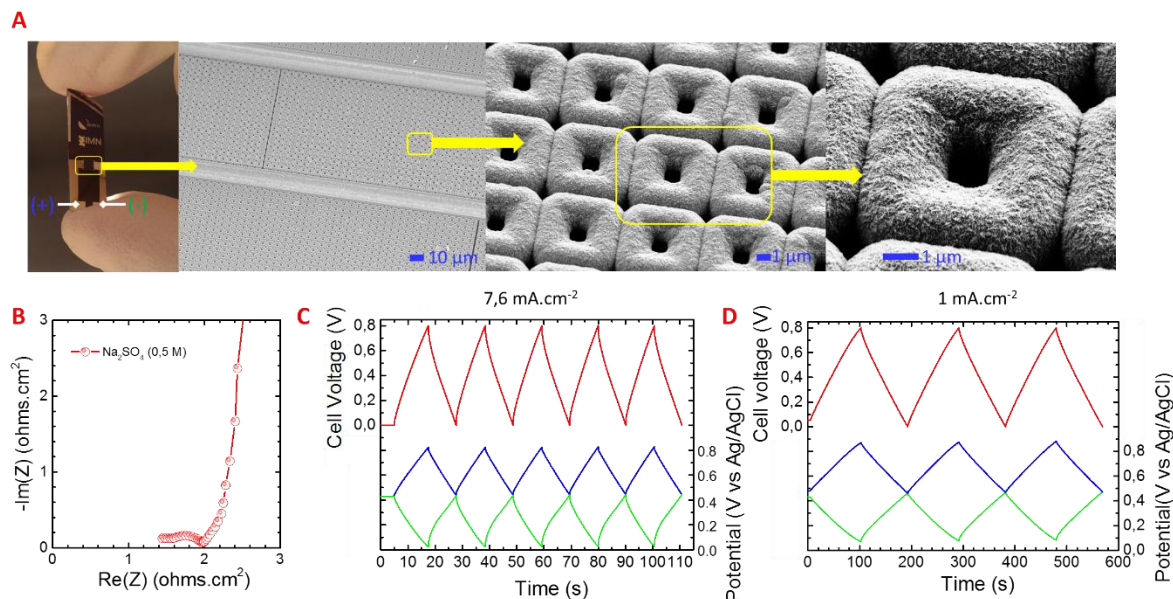


Figure 7 – Fabrication de micro-supercondensateurs 3D symétriques  $\text{MnO}_2 / \text{MnO}_2$  en topologie interdigitée à base de microtubes de  $70 \mu\text{m}$  de profondeur.

### 3. Fabrication de micro-supercondensateurs à base de carbone dérivé de carbure métallique (IEMN, LRCS, CIRIMAT)

En collaboration avec le groupe de Patrice Simon et Pierre Louis Taberna au CIRIMAT, nous développons la fabrication de micro-supercondensateurs planaires à base de carbone nanoporeux dérivé de carbure métallique déposé en couche mince. Le carbure de titane ( $\text{TiC}$ ) est le matériau sélectionné pour la fabrication des électrodes de ces micro-supercondensateurs à doubles couches électrochimiques (EDLC). Les paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique (**figure 8**) ainsi que la gravure sèche des électrodes interdigitées ont été optimisés au sein du groupe CSAM.

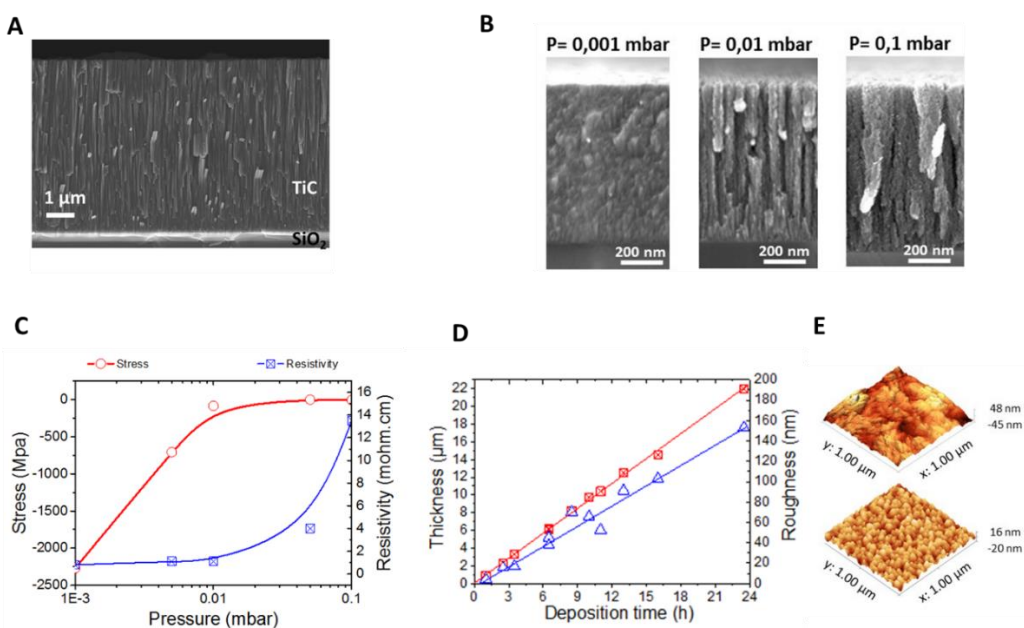
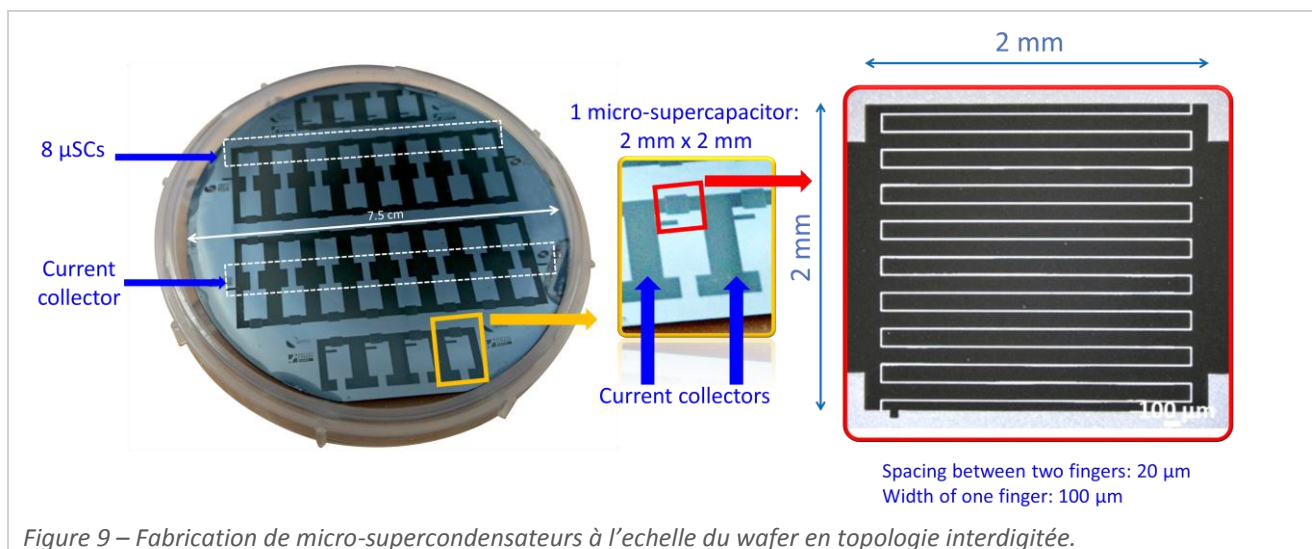
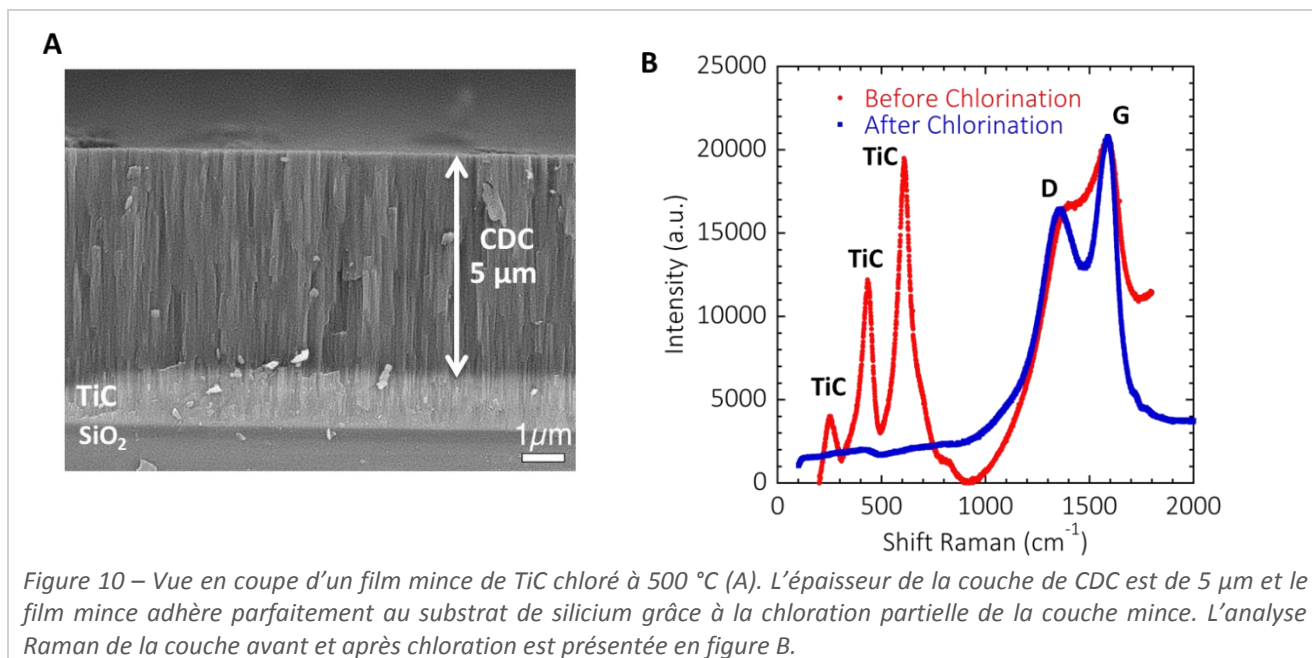


Figure 8 – Ajustement des paramètres de dépôts pour contrôler les propriétés physiques du carbure de titane déposé par pulvérisation cathodique.

Le concept<sup>6,7</sup> est à la fois compatible avec les procédés de production actuels de l'industrie de la microélectronique et permet une très bonne adhésion sur le substrat de silicium grâce à une structure originale. Une couche « support » de carbure de titane (TiC) est tout d'abord déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium. Elle est ensuite usinée par gravure sèche pour fabriquer deux électrodes de TiC interdigitées (**figure 9**).



Un traitement thermique effectué au CIRIMAT (chloration – **figure 10**) permet de retirer sélectivement le métal du carbure métallique pour obtenir un micro-supercapaciteur à base de carbone nanoporeux. La chloration partielle de TiC permet l'obtention d'électrodes de carbone dérivé de carbure présentant une semelle de TiC.

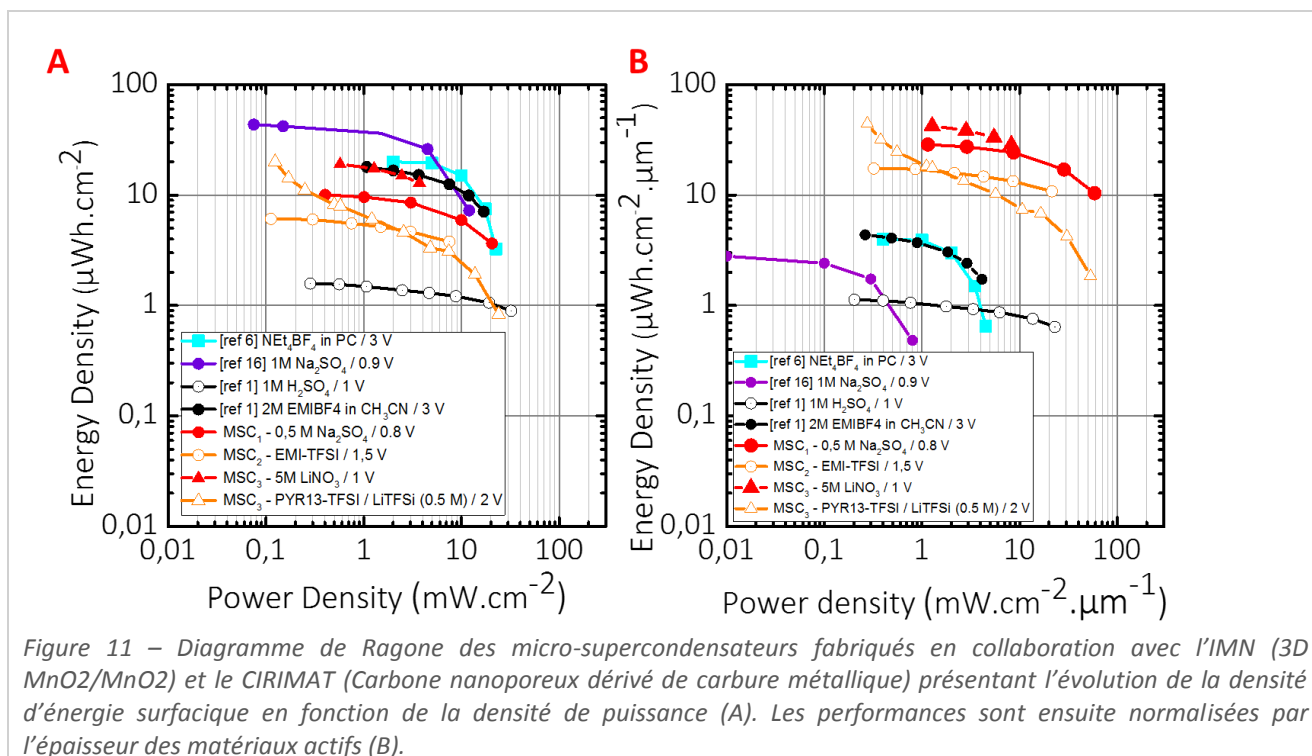


Mieux, si la réaction de synthèse est poussée à son terme, toute la couche « support » de TiC est transformée en carbone nanoporeux, qui se décolle alors du substrat de silicium. Ce film autosupporté, mécaniquement stable, et micrométrique est potentiellement utilisable pour des applications flexibles ou « portables » (*wearable*). Au-delà de l'application pour le micro-stockage électrochimique de l'énergie, ces matériaux



offrent des perspectives pour la mise au point de revêtements élastiques à faible coefficient de frottement ou encore pour la réalisation de membranes pour la filtration de gaz.

Les micro-supercondensateurs fabriqués en collaboration avec l'IMN et le CIRIMAT se positionnent parmi les meilleurs à ce jour avec des densités d'énergie supérieures à  $1 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$  tout en maintenant des densités de puissance surfaciques de plus de  $1 \text{ mW.cm}^{-2}$  (**figure 11**). En normalisant ces densités par l'épaisseur de matériaux actifs, nous voyons tout l'intérêt de la structuration 3D des micro-supercondensateurs pseudocapacitifs (**figure 11B**).



**Collaborations scientifiques :** Pascal Roussel (UCCS – UMR CNRS 8181), Thierry Brousse (IMN – UMR 6502), Patrice Simon et Pierre Louis Taberna (CIRIMAT – UMR CNRS 5085) et Arnaud Demortière (LRCS – UMR CNRS 7314)

## Références

1. Freixas, J. et al. Sputtered Titanium Nitride: A Bifunctional Material for Li-Ion Microbatteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A493–A500 (2015).
2. Eustache, E. et al. Silicon-microtube scaffold decorated with anatase TiO<sub>2</sub> as a negative electrode for a 3D lithium-ion microbattery. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–11 (2014).
3. Létiche, M. et al. Atomic Layer Deposition of Functional Layers for on Chip 3D Li-Ion All Solid State Microbattery. *Adv. Energy Mater.* **201601402**, 1–12 (2016).
4. Lethien, C. et al. Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery. *Microelectron. Eng.* **88**, 3172–3177 (2011).
5. Eustache, E., Douard, C., Retoux, R., Lethien, C. & Brousse, T. MnO<sub>2</sub> Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with 'bulk' Carbon Electrodes. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–8 (2015).
6. Huang, P. et al. On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors. *Science* **351**, 691–695 (2016).
7. Brousse, K. et al. Electrochemical behavior of high performance on-chip porous carbon films for micro-supercapacitors applications in organic electrolytes. *J. Power Sources* **328**, (2016).