



Titre Thèse	Micro-dispositifs de stockage 3D hybrides tout solide pour l'IoT du futur.	
Directeur	Christophe Lethien	E-mail : christophe.lethien@univ-lille.fr
(Co)-Directeur	Sabine Szunerits	E-mail : sabine.szunerits@univ-lille.fr
(Co)-Encadrant		
Laboratoire	IEMN	Web : https://www.iemn.fr/
Equipe	CSAM / NBI	Web : http://pang.univ-lille.fr/partners/nanobiointerfaces-team-nbi
Financement prévu	Contrat Doctoral Etablissement	ULille <input checked="" type="checkbox"/> UPHF <input type="checkbox"/> Centrale Lille <input type="checkbox"/> Yncrea <input type="checkbox"/>
	Région – Autre <input type="checkbox"/>	Contrat de recherche <input type="checkbox"/> Préciser :
Financement acquis ? <input type="checkbox"/>	Contrats de Recherche <input type="checkbox"/> Préciser	Autre <input type="checkbox"/> Préciser

Résumé du sujet :

Assurer l'autonomie énergétique de capteurs connectés miniaturisés est à ce jour un challenge scientifique et technologique car l'énergie embarquée est de fait limitée par la faible empreinte surfacique du micro-dispositif de stockage (quelques mm²).

Pour adresser cette problématique, plusieurs voies sont investiguées. L'ingénierie technologique permet par exemple d'exacerber la densité d'énergie en développant des micro-dispositifs 3D où la quantité de matériaux actifs est significativement améliorée dès lors que ces matériaux sont déposés de façon conforme sur un squelette 3D performant. L'empreinte surfacique de tels micro-dispositifs de stockage 3D reste identique à celle de micro-dispositifs planaires. Cette voie est menée au laboratoire dans le cadre de la fabrication de micro-batteries 3D tout solide à ions lithium [1,2] et de micro-supercondensateurs [3,4] 3D à base de matériaux pseudocapacitifs. Le groupe CSAM de l'IEMN est impliqué dans la fabrication de microstructures 3D usinées dans un substrat de silicium. Les gains de performance actuels sont proches de 70 actuellement ce qui signifie qu'un micro-dispositif 3D de 4 mm² d'empreinte surfacique développe une surface spécifique de 280 mm². Pour augmenter d'un ordre de grandeur (x 10) ces performances, la fabrication de squelettes hiérarchiques combinant des micro et nanostructures semble être une solution de choix [4]. Le groupe NBI est spécialiste de la croissance de nanofils de ZnO par voie hydrothermale et le groupe CSAM possède une compétence dans la croissance de couche nanométrique de ZnO par ALD qui peut donc servir de couche de germination pour contrôler parfaitement l'orientation des nanofils ainsi synthétisés. En combinant les expertises de ces deux groupes de l'IEMN, la croissance contrôlée de nanofils de ZnO sur des micro-tubes 3D verticaux de silicium pourrait donner lieu à la fabrication de squelettes 3D présentant des gains de surface de 700 (70 x 10) générant donc de véritables ruptures technologiques dans ce domaine. Les matériaux actifs seraient ensuite déposés sur cette architecture hiérarchique 3D et leurs performances seront exacerbées.

Une seconde méthode permettant l'augmentation des performances consisterait à utiliser l'ingénierie de matériaux pour développer des micro-dispositifs hybrides. En combinant une électrode faradique (type batterie) avec une électrode capacitive (polymères conducteurs à base de polyphénylglycine [5] et de polyhydroquinone [6] ayant l'avantage d'avoir une fenêtre électrochimique plus large que les polymères classiques utilisés en stockage électrochimique de l'énergie tels que la polyaniline, le polypyrrole, les oxydes [3,7,8] ou nitrures de métal de transition [9,10]) au sein d'un même micro-dispositif, les capacités de stockage et la tension de cellule seront donc améliorées. La densité d'énergie étant proportionnelle au carré de la tension de cellule, il y a un intérêt marqué pour créer de tels micro-dispositifs. Les deux groupes impliqués (CSAM et NBI) possèdent chacun des expertises dans la synthèse de couches minces de matériaux faradiques et capacitifs. La synergie entre les deux groupes sera mise à profit pour proposer une configuration d'électrodes idéal permettant de maximiser les performances du micro-dispositif hybride.

Enfin, le principal verrou technologique de ce type de micro-dispositifs est lié à un fonctionnement en milieu liquide aqueux ce qui rend difficile son intégration. Des techniques d'encapsulation biocompatible maîtrisées au sein du groupe NBI ouvriront la voie à la fabrication de micro-sources d'énergie compatibles avec des applications dans le domaine de la santé.

Le sujet pluridisciplinaire se situe donc à l'interface de la microélectronique et de la chimie des matériaux tout en ayant une résonance pour des applications dans le domaine des technologies pour la santé.

Le candidat devra être titulaire d'un master en micro/nanotechnologie ou en matériaux. Il devra travailler sur deux sites distants géographiquement de 1 km (IEMN, bâtiment central et le bâtiment IRI, sur le campus de la Haute Borne).

Références bibliographiques :

- [1] C. Lethien, D. Troadec, P. Roussel, A. Demortière, E. Eustache, V. De Andrade, F. Vaurette, J. Freixas, T. Brousse, P. Tilmant, L. Morgenroth, M. Létiche, Atomic Layer Deposition of Functional Layers for on Chip 3D Li-Ion All Solid State Microbattery, *Adv. Energy Mater.* 7 (2016) 1601402. doi:10.1002/aenm.201601402.
- [2] E. Eustache, P. Tilmant, L. Morgenroth, P. Roussel, G. Patriarche, D. Troadec, N. Rolland, T. Brousse, C. Lethien, Silicon-microtube scaffold decorated with anatase TiO₂ as a negative electrode for a 3D lithium-ion microbattery, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–11. doi:10.1002/aenm.201301612.
- [3] E. Eustache, C. Douard, A. Demortière, V. De Andrade, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse, C. Lethien, High Areal Energy 3D-Interdigitated Micro-Supercapacitors in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes, *Adv. Mater. Technol.* 2 (2017) 1700126. doi:10.1002/admt.201700126.
- [4] C. Lethien, J. Le Bideau, T. Brousse, Challenges and prospects of 3D micro-supercapacitors for powering the internet of things, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 96–115. doi:10.1039/C8EE02029A.
- [5] V.K.A. Muniraj et al., Flexible Energy Storage Device Based on Poly (N-Phenylglycine): An Incentive-Energy Pseudocapacitive Conducting Polymer, and Electrochemically Exfoliated Graphite Sheets, *Applied Energy Materials* (submitted), *Appl. Energy Mater.* (2020).
- [6] V.K.A. Muniraj, P.K. Dwivedi, P.S. Tamhane, S. Szunerits, R. Boukherroub, M.V. Shelke, High-Energy Flexible Supercapacitor—Synergistic Effects of Polyhydroquinone and RuO₂·xH₂O with Microsized, Few-Layered, Self-Supportive Exfoliated-Graphite Sheets, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 18349–18360. doi:10.1021/acsami.9b01712.
- [7] E. Eustache, C. Douard, R. Retoux, C. Lethien, T. Brousse, MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with “bulk” Carbon Electrodes, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 3–7. doi:10.1002/aenm.201500680.
- [8] M. Li, R. Jijie, A. Barras, P. Roussel, S. Szunerits, R. Boukherroub, NiFe layered double hydroxide electrodeposited on Ni foam coated with reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 302 (2019) 1–9. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.187.
- [9] K. Robert, C. Douard, A. Demortière, F. Blanchard, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien, On Chip Interdigitated Micro-Supercapacitors Based on Sputtered Bifunctional Vanadium Nitride Thin Films with Finely Tuned Inter- and Intracolumnar Porosities, *Adv. Mater. Technol.* 3 (2018) 1800036. doi:10.1002/admt.201800036.
- [10] S. Ouendi, K. Robert, D. Stievenard, T. Brousse, P. Roussel, C. Lethien, Sputtered tungsten nitride films as pseudocapacitive electrode for on chip, *Energy Storage Mater.* (2019). doi:10.1016/j.ensm.2019.04.006.