

N° d'ordre : 3269

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Géraldine HUERTAS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

\*\*\*\*\*

**ETUDE DE NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE ET  
D'ELECTROLYTE SOLIDE VITREUX SOUS FORME DE COUCHES MINCES  
POUR DES MICROBATTERIES AU LITHIUM**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 1 décembre 2006

Après avis de :

<b>Mme</b>	<b>A. PRADEL</b>	Directeur de recherche	<b>Rapporteurs</b>
<b>M.</b>	<b>J.P. PEREIRA-RAMOS</b>	Directeur de recherche	

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M.</b>	<b>C. DELMAS</b>	Directeur de recherche	<b>Président</b>
<b>Mme</b>	<b>A. PRADEL</b>	Directeur de recherche	<b>Rapporteurs</b>
<b>M.</b>	<b>J.P. PEREIRA-RAMOS</b>	Directeur de recherche	
<b>M.</b>	<b>T. BROUSSE</b>	Professeur	<b>Examineurs</b>
<b>M.</b>	<b>M. MARTIN</b>	Ingénieur R&D HEF	
<b>M.</b>	<b>A. LEVASSEUR</b>	Professeur	
<b>M.</b>	<b>P. VINATIER</b>	Maître de conférence	<b>Invité</b>



## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en grande partie au sein du Groupe 2 « Energie : matériaux pour batteries » à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé successivement par Messieurs Jean Etourneau et Claude Delmas et à l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, dirigée successivement par Messieurs Bernard Clin et François Cansell. Je leur adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Je remercie Monsieur Claude Delmas pour avoir présidé le jury de ma soutenance.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury : Madame Annie Pradel, directeur de recherche au Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée de Montpellier et Monsieur Jean-Pierre Pereira-Ramos, directeur de recherche au Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique de Thiais, qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les rapporteurs de ce manuscrit et Monsieur Thierry Brousse, Professeur au Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés de Nantes, qui a accepté de porter un regard critique. Je leur suis sincèrement reconnaissante pour toutes leurs remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec la société HEF sous la forme d'un contrat CIFRE. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Jean-Paul Terrat et Monsieur Philippe Maurin-Perrier, les directeurs successifs de la branche recherche et développement, pour m'avoir fait confiance. Je remercie vivement Michel Martin pour avoir suivi mes travaux de recherche avec intérêt et enthousiasme et s'être occupé de mes différentes venues à Grenoble ou à Saint-Etienne. Je tiens également à remercier Olivier Blandenet pour ses remarques avisées et pour avoir bien voulu partager son bureau avec moi, ainsi que Laëtitia Jeanpierre pour la préparation des couches minces et des microbatteries dans la machine pilote et pour ses conseils sur la vie grenobloise.

Mes sincères remerciements s'adressent à mes encadrants du laboratoire bordelais pour avoir suivi et dirigé mes travaux : Monsieur Alain Levasseur, professeur, pour m'avoir accordé toute sa confiance afin de mener à bien mon travail de recherche et Philippe Vinatier, maître de conférence à l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, pour avoir suivi ce travail avec sérieux et disponibilité et pour les nombreuses discussions à tout moment. Je leur exprime ma sincère amitié.

Je souhaite remercier toutes les personnes extérieures qui ont contribué à ce travail en donnant de leur temps et en mettant à disposition différentes techniques d'analyse et de caractérisation. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Michel Couzi, directeur de recherche au Laboratoire de Physico Chimie Moléculaire de Bordeaux, pour son aide précieuse en spectroscopie Raman. Je le remercie également d'avoir assisté à ma soutenance et pour sa gentillesse. Mes remerciements s'adressent à

Messieurs Philippe Moretto et Laurent Sérani du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan pour les analyses RBS et à Monsieur Jean Rocherullé de l'Institut de Chimie de Rennes pour les mesures de coefficient de dilatation thermique.

En tant que responsable du groupe 2 « Energie : matériaux pour batteries », pour toutes ses informations utiles et les repas de groupe, merci à Laurence Croguennec.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du personnel de l'ICMCB qui m'ont aidée dans ce travail : Sabine Goma pour son aide technique quotidienne et sa gentillesse, pour l'utilisation de la clé de 17 à toute épreuve et pour toutes les manipulations du vendredi soir ; Michel Lahaye du CeCaMa pour les analyses Auger et par microsonde à la recherche de « l'azote perdu » ; Jean-Pierre Manaud pour les mesures d'épaisseur au profilomètre ; Jean-Louis Bobet et Jean-Gabriel Roqueferre pour les essais de mécanosynthèse ; Eric Lebraud et Stanislav Péchev pour les analyses RX et pour leur bonne humeur ; Stéphane Toulouin toujours disponible et accueillant pour les articles de la bibliothèque et Bertrand Guillaume et Ludovic Pezat de l'atelier pour toutes les pièces mécaniques possibles et inimaginables.

Ces travaux de thèse ont pu aboutir grâce aux différentes aides techniques mais aussi grâce à toutes les personnes du Groupe 2, à leur bonne humeur et à l'ambiance toujours agréable et sympathique qui a régné au sein du laboratoire. Un grand merci aux permanents : Laurence, Dany pour leur gentillesse, Lilliane pour les crises de rire au café et à IMLB, Alain L., Philippe V. (encore merci), Brigitte, Philippe D. pour le miel, Cathy pour la découverte des repas canadiens, Sabine pour les discussions scientifiques ou non, Lydie, François et Michel. La vie au laboratoire permet aussi de découvrir d'autres pays et cultures. Merci à la Maroc connexion : Chakir pour les couscous et autres tajines, Ismaël pour nous avoir coachés au basket et Nabil, un de mes stagiaires ; les Japonais qui m'ont rappelé quelques souvenirs : Shinnichi et Kazuyuki (merci pour l'okonomiyaki, mmm !) ; Khiem pour le tajine tunisien et les indiens Parvati, Arya et Gowda. Je ne peux pas oublier tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires : Emilie, Pierre et Alexandrine (le clan du nord), Adrien pour l'addition aux Provinces, Jessica et son cocker, Benoît A. et ses piques sur la tête, Olivier pour tous ses conseils scientifiques, musicaux et autres, Nicolas T. pour les nems et l'initiation au VVD, les MAV et Gaël pour leur bonne humeur, Mickaël le stagiaire exemplaire, les anciens : Marie-Hélène, Kyong-Hee et Christoph pour la passation de savoir et les nouveaux : Nicolas M. qui prend la suite du vin chaud, Alexandra qui prend la lourde suite de ma thèse, Phong le dernier arrivé et Benoît F. futur doctorant. Enfin, un merci très spécial aux amis que j'ai rencontré pendant ces trois ans : Astrid l'Allemande presque française, Magali la Varoise, Myriam la Blayaise, Yohann le Normand et Cédric le Cévenol pour tous les bons moments partagés malgré nos différentes origines. Tout cela n'aurait pas été possible sans votre gentillesse, votre soutien et votre aide quotidienne. Et puis, merci de m'avoir supporté, moi, mes blagues et mes ragots de tout instant !

Je tiens à remercier tous mes amis pour leur soutien et les petits week-ends dans le sud qui permettent de se ressourcer et de repartir du bon pied : Anna, mon tiers, avec toutes ses péripéties, Benou mon nantais préféré toujours là quels que soient le lieu et la date, Caro merci pour tout (les week-ends de dernière minute à Pau ou à Biarritz, les coups de téléphone dans la voiture...), Clément pour les invitations à Hossegor ou au 5<sup>ème</sup> étage rue du Cancéra, Dam's et Karine les profs exilés, Djib le grand noir plein de tendresse, Drine pour son écoute, son rire et les week-ends toulousains, Fred pour sa gentillesse et ses petits plats, Oliv pour sa gentillesse aussi et ses petites blagues bien placées, Kiki pour les essais culinaires et son accompagnement à la gym, Olivier dit Mo pour sa bienveillance, sa quiche à l'omelette et ses blagues grasses et enfin Yolaine pour ses rires après deux verres de Loupiac.

Enfin, je ne pourrais finir sans remercier mes parents et ma sœur sans qui je ne serais pas là. Merci de m'avoir toujours soutenu et aidé dans mes choix de vie personnelle et professionnelle. Merci encore à Marine pour les voyages irlandais et rennais qui permettent de changer le quotidien.

Je ne saurais oublier Sylvain, mon compagnon, pour son soutien quotidien et son amour à toute épreuve pendant ces trois ans de thèse.



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>Références bibliographiques de l'introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>17</b>
<b>I.1. Les batteries au lithium.....</b>	<b>19</b>
I.1.1. Principe de fonctionnement.....	19
I.1.2. Grandeurs caractéristiques d'un générateur électrochimique.....	21
I.1.2.1. Capacité .....	21
I.1.2.2. Energie.....	22
I.1.2.3. Puissance .....	22
I.1.2.4. Durée de vie en cyclage.....	22
I.1.2.5. Résistance interne.....	23
<b>I.2. Les microbatteries au lithium.....</b>	<b>24</b>
I.2.1. Les matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium .....	25
I.2.1.1. Les électrodes .....	25
I.2.1.2. L'électrolyte .....	28
I.2.2. Prototypes de microbatteries au lithium.....	29
I.2.2.1. Etat de l'art académique .....	29
I.2.2.2. Etat de l'art industriel .....	32
I.2.2.3. Applications potentielles .....	34
<b>I.3. Le sulfure de titane <math>TiS_2</math> comme matériau d'électrode positive.....</b>	<b>36</b>
I.3.1. Choix de $TiS_2$ comme matériau cathodique massif et de $TiO_yS_z$ en couches minces .....	36
I.3.2. Structure cristalline du $TiS_2$ massif .....	37
I.3.3. Synthèse du $TiS_2$ massif .....	38
I.3.3.1. Réaction à haute température du soufre et du titane en tube scellé .....	38
I.3.3.2. Réaction en phase vapeur (procédé CVD).....	39
I.3.3.3. Réaction par voie sol-gel .....	39
I.3.4. Synthèse de $TiS_2$ et $TiO_yS_z$ en couches minces .....	39
I.3.4.1. Méthode CVD (Chemical Vapour Deposition) .....	40
I.3.4.2. Méthodes PVD (Physical Vapour Deposition).....	41
<b>I.4. Les verres conducteurs ioniques comme matériau d'électrolyte .....</b>	<b>42</b>
I.4.1. Définition d'un verre conducteur ionique .....	42
I.4.2. Composition générale d'un verre conducteur ionique.....	42
I.4.2.1. Les formateurs de réseau .....	43
I.4.2.2. Les modificateurs de réseau .....	43
I.4.2.3. Les composés intermédiaires.....	44

I.4.2.4. Les sels dopants .....	44
I.4.3. Synthèse de verres conducteurs ioniques massifs .....	45
I.4.3.1. Synthèse à partir d'une phase liquide par refroidissement .....	45
I.4.3.2. Synthèse à partir d'une phase solide : amorphisation par broyage .....	47
I.4.4. Synthèse de verres en couches minces pour une utilisation comme électrolyte.....	47
<b>Références bibliographiques du chapitre I.....</b>	<b>51</b>

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES . 59**

<b>II.1. Techniques d'élaboration des couches minces .....</b>	<b>61</b>
II.1.1. Généralités .....	61
II.1.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	62
II.1.1.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) .....	62
II.1.2. Les différents types de pulvérisation cathodique .....	64
II.1.2.1. La pulvérisation diode à tension continue (d. c.).....	64
II.1.2.2. La pulvérisation cathodique radiofréquence .....	65
II.1.2.3. La pulvérisation réactive .....	66
II.1.2.4. La pulvérisation avec des cathodes à effet magnétron .....	67
II.1.3. Méthodes de dépôt utilisées dans ce travail .....	68
II.1.3.1. Dispositif du laboratoire ICMCB-Groupe 2 à Bordeaux.....	68
II.1.3.2. Dispositif du laboratoire HEF à Grenoble : machine pilote .....	70
<b>II.2. Techniques de caractérisation des couches minces .....</b>	<b>73</b>
II.2.1. La spectroscopie RBS .....	75
II.2.1.1. Principe de la spectroscopie RBS.....	75
II.2.1.2. Conditions opératoires .....	77
II.2.2. La spectroscopie Raman .....	78
II.2.2.1. Principe .....	78
II.2.2.2. Conditions opératoires .....	78
II.2.3. L'étude des propriétés électrochimiques.....	79
II.2.3.1. Préparation de la batterie.....	79
II.2.3.2. Conditions de test pour un cyclage en mode galvanostatique .....	83
II.2.4. Mesure de la conductivité ionique .....	84
II.2.4.1. La conductivité ionique d'un matériau.....	84
II.2.4.2. Détermination de la conductivité ionique par mesure d'impédance complexe .....	85
<b>Références bibliographiques du chapitre II.....</b>	<b>90</b>

**CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE  $TiO_yS_z$  UTILISÉ COMME ÉLECTRODE POSITIVE..... 91**

**III.1. Étude de l'influence des conditions de dépôt pour les couches minces  $TiO_yS_z$ ..... 94**

III.1.1. La composition et la vitesse de dépôt..... 96

III.1.1.1. Composition des couches HEF..... 96

III.1.1.2. Vitesse de dépôt des couches HEF..... 98

III.1.1.3. Composition et vitesse de dépôt des couches ICMCB..... 99

III.1.2. La masse volumique macroscopique et la morphologie..... 101

III.1.3. L'orientation préférentielle des feuillets par rapport au substrat..... 106

**III.2. Étude de l'influence de la composition sur la microstructure..... 111**

III.2.1. Analyses Raman des couches  $TiO_yS_z$  pulvérisées en mode d. c. dans la machine pilote HEF..... 112

III.2.2. Analyses Raman des couches  $TiO_yS_z$  pulvérisées en mode radiofréquence dans la machine de l'ICMCB..... 114

III.2.3. Évolution des microdomaines en fonction de la composition des couches..... 115

**III.3. Étude des propriétés électrochimiques des couches minces de  $TiO_yS_z$ ..... 117**

III.3.1. Étude de l'influence des conditions de dépôts sur les résultats de cyclage des couches minces de  $TiO_yS_z$ ..... 117

III.3.1.1. Effet de l'orientation préférentielle sur la capacité..... 119

III.3.1.2. Effet de l'épaisseur sur la capacité surfacique..... 121

III.3.1.3. Effet de la masse volumique macroscopique sur la capacité volumique..... 122

III.3.1.4. Effet de la résistance interne sur la capacité volumique..... 123

III.3.1.5. Premières conclusions..... 125

III.3.2. Étude de l'influence de la composition des couches minces de  $TiO_yS_z$  sur leurs propriétés électrochimiques..... 125

III.3.2.1. Évolution de la capacité avec la composition des couches minces..... 125

III.3.2.2. Influence de la percolation sur le cyclage en électrolyte solide..... 129

**Références bibliographiques du chapitre III..... 132**

**CHAPITRE IV : UTILISATION D'UN INDICE DE FORMATION D'UNE PHASE AMORPHE POUR PRÉDIRE LE COMPORTEMENT D'UN MATÉRIAU D'ÉLECTRODE..... 91**

**IV.1. Construction de l'indice..... 137**

IV.1.1. Facteur d'énergies de liaison  $G_e$ ..... 138

IV.1.2. Facteur de structure  $G_s$ ..... 138

IV.1.3. Facteur de viscosité du mélange fondu  $G_m$ ..... 139

IV.1.4. Indice de formation de verre  $G$ ..... 139

IV.1.5. Exemple de calcul de l'indice  $G$  pour le composé  $SiO_2$ ..... 140

<b>IV.2. Utilisation de l'indice pour prédire le caractère vitreux d'un matériau.....</b>	<b>141</b>
<b>IV.3. Utilisation de l'indice pour prédire le comportement d'un matériau d'électrode.....</b>	<b>144</b>
IV.3.1. Comportements des matériaux d'électrode lors de l'insertion d'un grand nombre d'ions lithium .....	144
IV.3.2. Application de l'indice de formation d'une phase amorphe aux matériaux d'électrode pour batterie.....	147
<b>Références bibliographiques du chapitre IV.....</b>	<b>150</b>
<b>CHAPITRE V : ETUDE DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR UNE UTILISATION EN TANT QU'ELECTROLYTE SOLIDE.....</b>	<b>153</b>
<b>V.1. Objectifs de l'étude et choix des composés de départ .....</b>	<b>155</b>
V.1.1. Cahier des charges .....	155
V.1.2. Nitruration d'un verre .....	156
V.1.3. Choix des composés du verre .....	157
V.1.3.1. Les formateurs de réseau.....	157
V.1.3.2. Les modificateurs.....	158
V.1.3.3. Les composés intermédiaires .....	158
V.1.3.4. Les sels dopants .....	159
V.1.4. Utilisation de l'indice de formation des verres .....	159
<b>V.2. Synthèse de cibles pour la pulvérisation de couches minces vitreuses .....</b>	<b>162</b>
V.2.1. Synthèse de verres massifs .....	162
V.2.1.1. Essais de synthèse de verres massifs nitrurés.....	162
V.2.1.2. Synthèse de verres massifs à partir de matériaux non nitrurés.....	172
V.2.2. Fabrication des cibles.....	175
V.2.3. Perspectives : synthèse de verres nitrurés par voie basse température .....	176
<b>V.3. Synthèse de verres nitrurés en couches minces .....</b>	<b>178</b>
V.3.1. Etude des couches minces nitrurées déposées à partir d'une cible $0.14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.21\text{Li}_2\text{O-}0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$ fabriquée au laboratoire.....	178
V.3.2. Etude du LiPON déposé dans la machine pilote HEF .....	181
V.3.2.1. Bibliographie des analyses par diffraction des rayons X du LiPON.....	181
V.3.2.2. Influence de la densité de puissance de dépôt.....	183
V.3.2.3. Influence de la morphologie de la couche mince de $\text{TiO}_y\text{S}_z$ sur celle du LiPON .....	184
<b>Références bibliographiques du chapitre V .....</b>	<b>187</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>191</b>
<b>Table des figures .....</b>	<b>197</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>203</b>

---

## Introduction

---



Le développement récent et l'utilisation croissante de systèmes électroniques miniaturisés ont causé une forte demande en microsources d'énergie performantes. Pour répondre à cette demande, des études ont été entreprises au début des années 1980 sur les microbatteries au lithium, aussi bien au niveau académique qu'industriel. Une microbatterie est une source d'énergie électrique miniaturisée dont le principe de fonctionnement est similaire à celui d'une batterie. C'est un assemblage d'électrodes et d'un électrolyte solide déposés en couches minces d'une épaisseur totale de 5 à 20  $\mu\text{m}$  et d'une surface allant du millimètre à la dizaine de centimètres carrés.

La première microbatterie, développée en 1983, était constituée d'une couche mince de  $\text{TiS}_2$ , en tant qu'électrode positive, préparée par dépôt chimique en phase vapeur [1]. L'électrolyte solide  $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$  était déposé par pulvérisation radiofréquence et le lithium par évaporation. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur les matériaux des microbatteries au lithium, notamment sur l'électrode positive et l'électrolyte, ainsi que sur les méthodes de dépôt, afin d'améliorer les performances électrochimiques. Des études ont été aussi entreprises sur le matériau d'électrode négative afin de remplacer le lithium qui a une température de fusion basse et une grande réactivité vis-à-vis de l'air et de l'humidité.

Dans ce contexte, le groupe, appelé Ionique du Solide jusqu'en 2005 et groupe 2 Energie : matériaux pour batteries depuis, faisant partie de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), a été le premier à déposer des couches minces à partir d'une cible  $\text{TiS}_2$  par pulvérisation cathodique radiofréquence [2]. Les nombreux travaux menés dans ce domaine [3] ont conduit au dépôt d'un brevet CNRS en 1988 sur les microbatteries de type Li/verre à base de borate de lithium/ $\text{TiO}_y\text{S}_z$  [4]. Grâce à un transfert de technologie, ce brevet est actuellement exploité par la société française HEF, basée à Andrézieux-Bouthéon (42). Cette société, spécialisée dans le traitement de surfaces et le dépôt de couches minces, a développé une machine pilote semi-industrielle capable de produire 300 microbatteries par jour [5]. Les collaborations entre le laboratoire et HEF durent depuis une vingtaine d'années. Elles portent sur l'étude des matériaux d'électrode positive et d'électrolyte à travers le financement de thèses ou la participation à des contrats nationaux et européens.

Les microbatteries au lithium ont de nombreuses applications possibles et sont principalement déposées sur un substrat en silicium. Elles permettent de rendre autonome certaines fonctions de microcircuits électroniques. Dans le domaine des cartes à puce, les microbatteries pourraient être utilisées afin de sécuriser les transactions [6, 7]. Une autre application concerne le domaine biomédical. L'intégration des microbatteries à des dispositifs

médicaux implantables permettra d'assurer un monitoring lors d'interventions chirurgicales, de délivrer des médicaments ou de sonder l'intérieur du corps humain à l'aide de systèmes comportant une micro-caméra ou des microcapteurs. De nombreuses petites entreprises américaines s'intéressent aux microbatteries, mais peu sont capables d'en produire à l'échelle industrielle ou semi-industrielle comme la société HEF.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent donc dans le contexte de ce développement technologique important. Ils ont porté sur la synthèse et la caractérisation des matériaux de l'électrode positive et de l'électrolyte solide pour une utilisation dans une microbatterie au lithium. La démarche est d'aider à l'optimisation et à la consolidation des choix industriels, sur la nature et les propriétés des matériaux, par un travail scientifique. Le procédé industriel en question est la fabrication de microbatteries tout solide présentant les meilleures performances électrochimiques et la meilleure fiabilité possibles. Différents éléments ont permis d'alimenter cette démarche. Tout d'abord, un état de l'art académique et industriel a permis de situer le travail dans la recherche internationale. Ensuite, une étude a été menée sur le matériau d'électrode positive  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  ( $y + z \approx 2$ ) pulvérisé dans la machine pilote d'HEF et dans la machine du laboratoire bordelais. Elle fait référence aux précédents résultats non industriels, obtenus au laboratoire, sur les couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  mais avec  $y + z \approx 3$  [3, 8]. Un autre volet a concerné l'électrolyte solide, à savoir la recherche de formulation d'un verre conducteur ionique et la synthèse de cibles pour la pulvérisation de couches minces nitrurées, la conductivité ionique d'un électrolyte solide pouvant être améliorée en le nitrurant. L'objectif est d'avoir des couches avec une conductivité ionique concurrençant celle du LiPON déposé sous azote à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ( $\sigma = 2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [9] et d'améliorer la résistance mécanique et thermique des cibles de pulvérisation.

Ce manuscrit se divise en cinq parties. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les batteries et les microbatteries au lithium ainsi qu'au contexte bibliographique de l'étude. Les matériaux les plus utilisés dans les microbatteries au lithium sont rappelés et un état de l'art des réalisations académiques et industrielles est dressé. Par la suite, les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail sont décrits. Pour l'électrode positive, les différentes méthodes de synthèse du sulfure de titane massif et de l'oxysulfure de titane en couches minces sont répertoriées. Pour l'électrolyte solide, les principaux verres conducteurs ioniques sont présentés ainsi que leur synthèse et leur dépôt sous forme de couches minces.

Le deuxième chapitre présente les techniques utilisées pour synthétiser les couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  et d'électrolyte solide, principalement la pulvérisation cathodique. Les différentes techniques de caractérisation sont exposées en particulier les spectroscopies de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et Raman. L'étude électrochimique menée pour l'électrode positive est décrite, ainsi que les mesures de conductivité pour l'électrolyte solide.

Dans le troisième chapitre, le matériau  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  déposé en couches minces est étudié en tant qu'électrode positive dans une microbatterie au lithium. Les couches minces déposées par pulvérisation diode à tension continue pulsée dans la machine pilote HEF sont comparées avec celles déposées par pulvérisation radiofréquence dans la machine de l'ICMCB. Pour la société HEF, le premier objectif est de déterminer une méthode de caractérisation facile et fiable des couches  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  permettant le transfert de procédé. Différentes techniques d'analyse comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie Auger et Raman sont utilisées afin de définir et de comprendre les caractéristiques des couches et leur qualité en fonction des paramètres de synthèse. L'objectif final est de déterminer les conditions de dépôt conduisant à la meilleure capacité réversible en cyclage des microbatteries tout solide.

Le quatrième chapitre rappelle la définition et l'utilisation d'un indice G de formation d'une phase amorphe. Une échelle de valeur permet de prédire si un mélange de plusieurs composés peut former ou non un verre. Une nouvelle utilisation de cet indice est ensuite présentée. Il permet de prédire le devenir d'un matériau d'électrode lors de l'insertion d'un grand nombre de lithium, en terme d'amorphisation.

Le cinquième chapitre aborde la synthèse et l'étude de nouveaux matériaux conducteurs ioniques vitreux sous forme massive et de couches minces. Ces matériaux doivent répondre à un cahier des charges précis fourni par la société HEF. Le but est de déposer des couches minces nitrurées d'électrolyte solide afin d'augmenter la conductivité ionique. Nous cherchons aussi à améliorer la résistance mécanique et thermique des cibles lors de la pulvérisation. Cette étude exploratoire s'est tout d'abord intéressée à la fabrication de cibles de pulvérisation, puis au dépôt de couches minces sous azote. Ces couches minces vitreuses seront ensuite utilisées comme électrolyte solide des microbatteries au lithium.

**Références bibliographiques de l'introduction**

- [1] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi and T. Kudo, *Solid State Ionics*, 9/10, 1445 (1983)
- [2] G. Meunier, R. Dormoy and A. Levasseur, *Mater. Sci. Eng. B*, 3, 19 (1989)
- [3] R. Dormoy, *Thèse, Université Bordeaux I* (1990)
- [4] G. Meunier, R. Dormoy and A. Levasseur, Patent WO9005387 (1988)
- [5] M. Martin and F. Faverjon, *Thin Solid Films*, 398-399, 572 (2001)
- [6] J.P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier and P. Vinatier, *Techniques de l'ingénieur*, D3 (342), 1 (1998)
- [7] A. Levasseur, G. Meunier, P. Vinatier, J.P. Terrat and M. Martin, *REE*, 8, 57 (1999)
- [8] M.H. Lindic, *Thèse, Université Bordeaux I* (2003)

---

## **Chapitre I : Généralités et contexte bibliographique**

---



Ce chapitre présente quelques généralités sur les batteries et les microbatteries au lithium, ainsi que le contexte bibliographique de cette étude.

Tout d'abord, le principe de fonctionnement des batteries au lithium et les grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer leurs performances électrochimiques sont rappelés. Les microbatteries au lithium sont ensuite plus particulièrement décrites, ainsi que les matériaux utilisés dans ces dernières. L'état de l'art académique et industriel est dressé.

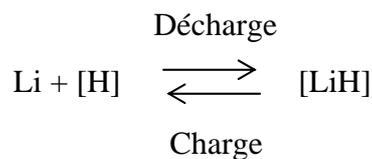
Enfin, nous nous intéressons aux matériaux étudiés dans le cadre de ce travail. Les différents modes de synthèse du sulfure de titane utilisé comme électrode positive sont exposés pour le matériau massif et pour le matériau en couches minces. De plus, nous présentons les verres conducteurs ioniques étudiés comme électrolyte solide, ainsi que leur synthèse sous forme massive et en couches minces.

## I.1. Les batteries au lithium

### I.1.1. Principe de fonctionnement

Un générateur électrochimique est un système capable de transformer l'énergie chimique résultant des réactions d'oxydoréduction en énergie électrique. Il est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte qui est conducteur ionique et isolant électronique. C'est un générateur primaire ou pile si seule la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique est possible. Si la réaction inverse peut se produire, c'est-à-dire si le système est rechargeable, on parle de générateur secondaire ou accumulateur. Une batterie est un ensemble d'accumulateurs, mais par abus de langage, le terme « batterie » est souvent utilisé pour désigner un accumulateur. Ainsi, dans ce manuscrit, une microbatterie est en fait un microaccumulateur.

Dans le cas de la Figure I.1 représentant le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium étudiée dans ce travail, l'électrode négative est constituée de lithium métallique et l'électrode positive d'un matériau hôte (H) non lithié au départ et capable d'intercaler les ions lithium. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte liquide ou solide. Ainsi, la réaction globale s'écrit :



Où [H] représente le matériau hôte

Lors de la décharge, l'électrode négative (l'anode) est le siège d'une réaction d'oxydation conduisant à une libération d'électrons et d'ions  $\text{Li}^+$ . Les ions lithium traversent l'électrolyte pour s'intercaler dans le matériau hôte. Les électrons, acheminés par un collecteur de courant, transitent par le circuit extérieur (créant ainsi le courant électrique utilisable) pour participer à la réduction du matériau d'électrode positive (la cathode). Pendant la charge, la réaction inverse est imposée, conduisant à une oxydation du matériau d'électrode positive et une réduction de l'électrode négative. Le système revient à l'état initial si les réactions d'oxydoréduction sont parfaitement réversibles.

Toutefois, les batteries au lithium ne peuvent être utilisées qu'avec un électrolyte non aqueux en raison de la forte réactivité du lithium métallique vis-à-vis de l'humidité. De plus, le lithium utilisé avec un électrolyte liquide a tendance à former des dendrites au cours des cycles charge/décharge et ainsi provoquer un court-circuit dans la batterie. Il y a donc une surchauffe de la batterie qui pose des problèmes de sécurité. Une solution consiste à remplacer le lithium métallique par un composé capable d'intercaler réversiblement les ions lithium comme le graphite par exemple ou de réagir avec eux comme les oxydes d'étain. Ce sont alors des batteries dites « rocking-chair » ou « lithium-ion » [1, 2].

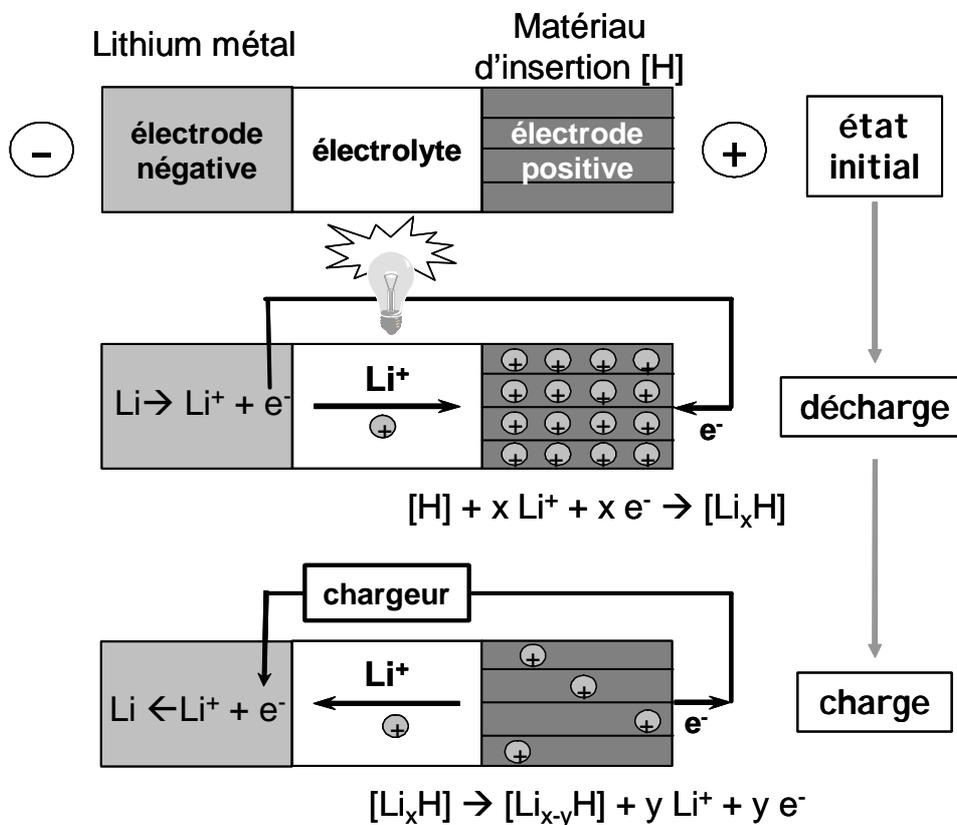


Figure I.1: Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium

## 1.1.2. Grandeurs caractéristiques d'un générateur électrochimique

Les performances d'un générateur électrochimique sont caractérisées par sa capacité  $Q$  liée à la résistance interne  $R$ , son énergie  $W$  et sa puissance  $P$ , qui peuvent être rapportées à la masse du système complet ou encore à son volume. Dans le cas de l'étude d'un matériau d'électrode, ces paramètres sont rapportés à la masse de matériau actif.

L'aptitude à stocker de l'énergie est présentée sur la Figure I.2 pour les différents types de batteries commerciales [3]. Les batteries au lithium et lithium-ion en particulier sont intéressantes car elles ont des énergies élevées pour des matériaux d'électrode présentant une masse et un volume faibles.

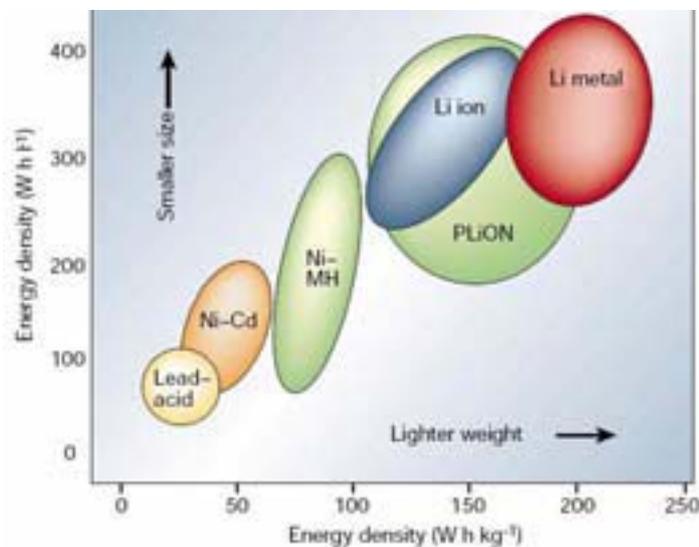


Figure I.2 : Capacité de stockage de l'énergie pour différents types de batteries [3]

### 1.1.2.1. Capacité

La capacité d'un générateur électrochimique correspond à la quantité d'électricité fournie et son unité usuelle est A.h. Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q = \int_0^{t_d} I(t).dt$$

Où  $I$  (A) est le courant traversant le générateur,  $t$  (h) est le temps du passage du courant et  $t_d$  (h) la durée de la décharge.

A partir de l'équation précédente, il est possible de calculer le nombre de moles d'électrons  $\Delta x$  échangés par unité formulaire dans le matériau hôte (souvent assimilé au nombre d'ions  $\text{Li}^+$  insérés par mole de matériau actif) :

$$Q = \frac{\Delta x.F.m}{3600.M} \Leftrightarrow \Delta x = \frac{Q.M.3600}{F.m}$$

Où  $m$  (g) est la masse du matériau actif,  $\Delta x$  est le nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif,  $F$  est la constante de Faraday (96500 C) et  $M$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) est la masse molaire du matériau actif.

Dans notre étude des microbatteries au lithium, la capacité des couches minces sera rapportée à leur masse (capacité massique exprimée en  $\text{mA.h.g}^{-1}$ ) ou à leur volume (capacité volumique exprimée en  $\mu\text{A.h.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ) pour l'étude des matériaux d'électrode et à leur surface (capacité surfacique en  $\mu\text{A.h.cm}^{-2}$ ) pour la caractérisation des systèmes complets.

### 1.1.2.2. Energie

L'énergie d'un générateur au lithium exprimée en  $\text{W.h}$  est donnée par la relation suivante :

$$W = \int_0^{t_d} U(t).I(t).dt$$

Où  $U$  (V) est le potentiel du générateur par rapport au potentiel du couple  $\text{Li/Li}^+$ . Dans la suite du manuscrit, la notation  $\text{V/Li}$  sera utilisée.  $I$  (A) est le courant traversant le générateur,  $t$  (h) est le temps du passage du courant et  $t_d$  (h) la durée de la décharge.

### 1.1.2.3. Puissance

La puissance représente l'aptitude du générateur à fournir rapidement de l'énergie. Elle dépend de la cinétique de la réaction d'insertion, donc de la conductivité électronique et de la mobilité des ions lithium dans la structure. La puissance moyenne pendant le temps de décharge est définie comme étant l'énergie fournie par unité de temps et s'exprime par la relation suivante :

$$P = \frac{1}{t_d} \int_0^{t_d} U(t).I(t).dt$$

### 1.1.2.4. Durée de vie en cyclage

Du point de vue des applications, la durée de vie en cyclage d'un générateur électrochimique est une grandeur importante. C'est le nombre de cycles décharge/charge pour lequel la capacité est supérieure à la moitié de sa valeur initiale. Cette durée est liée au degré de réversibilité des réactions d'oxydoréduction.

### 1.1.2.5. Résistance interne

La tension d'une batterie est définie par :

$$U = U_0 - R \cdot I$$

Où  $U$  (V) est la tension de la batterie,  $U_0$  (V) est la force électromotrice de la batterie qui ne dépend que de la nature des électrodes,  $R$  est la résistance interne de la batterie et  $I$  (A) est le courant traversant le générateur.

Lorsque la résistance interne est élevée, il apparaît une polarisation à fort courant : la tension chute rapidement en décharge et atteint la borne de potentiel à un taux de lithium inséré dans le matériau hôte faible (Figure I.3).  $I_1$  est un courant très faible : le matériau est à l'équilibre à tout instant. Lorsque l'on augmente le courant  $I_1 < I_2 < I_3$ , le taux de lithium inséré diminue,  $x_1 > x_2 > x_3$ , pour une fenêtre de potentiel donnée. La capacité, fonction du taux  $x$ , diminue par la même occasion. Par conséquent, la valeur de la résistance interne est une donnée importante de la batterie. Pour pouvoir utiliser une batterie à bas et fort courant, il faut une résistance interne la plus faible possible pour ne pas avoir une perte de capacité importante.

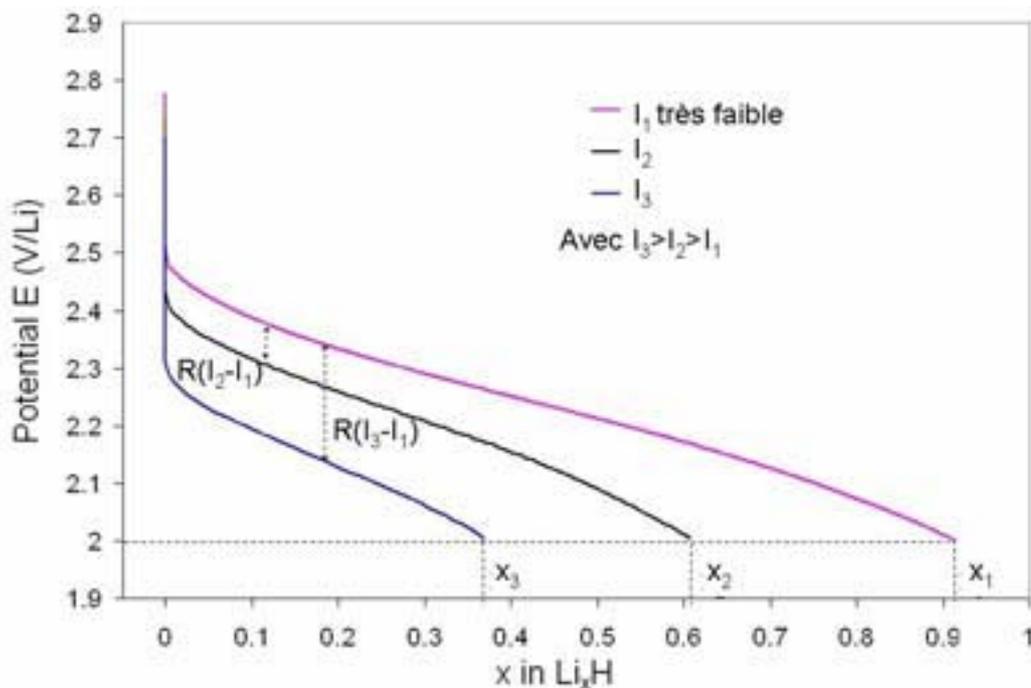


Figure I.3 : Courbe de décharge d'un matériau hôte entre 2 et 2.8 V/Li à des densités de courant différents ( $I_3 > I_2 > I_1$ )

## I.2. Les microbatteries au lithium

Une microbatterie est une source d'énergie miniaturisée. Dans ce mémoire, elles sont définies comme un assemblage d'électrodes et d'un électrolyte solide déposés en couches minces de l'ordre du micromètre d'épaisseur. L'épaisseur totale du système est de 5 à 20  $\mu\text{m}$ , sans l'encapsulation finale.

Les microbatteries au lithium sont préparées par dépôts successifs d'un collecteur de courant (acier inoxydable, par exemple), de l'électrode positive, de l'électrolyte solide (verre conducteur ionique) et de l'électrode négative [4] sur un substrat rigide ou souple (Figure I.4). Elles sont ensuite encapsulées (film polymère ou autre) afin de les protéger de l'humidité. Leur principe de fonctionnement est identique à celui d'une batterie au lithium. Le schéma d'une telle microbatterie est représenté sur la Figure I.5.



Figure I.4 : Six microbatteries déposées sur un substrat souple

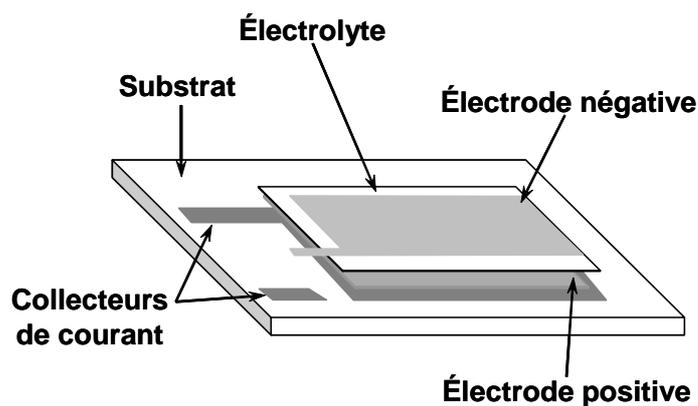


Figure I.5 : Schéma d'une microbatterie avec les différentes couches minces empilées

### 1.2.1. Les matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium

De nombreux groupes de recherche académiques et industriels s'intéressent à ces microbatteries au lithium. Les études académiques portent plus particulièrement sur les matériaux des différentes couches minces afin de parfaire la microbatterie complète. L'intérêt des groupes de recherche industriels porte principalement sur les problèmes liés à l'industrialisation de ces microsources.

Les matériaux utilisés dans les microgénérateurs sont généralement les mêmes que dans les batteries au lithium. Toutefois, l'élaboration sous forme de couches minces leur confère certaines spécificités : leur composition peut s'écarter de celle de leurs homologues massifs et leur structure est souvent moins organisée. Leurs propriétés électrochimiques peuvent donc être sensiblement différentes de celles des matériaux massifs.

Le choix des matériaux pour une utilisation dans une microbatterie au lithium se fait en fonction de leur capacité à se déposer facilement en couches minces et de leurs propriétés mécaniques sous cette forme. De plus, pour les électrodes, les valeurs de capacité surfacique et volumique sont le critère de choix. En effet, la masse des couches étant faible, la capacité massique ne représente pas un paramètre adapté pour caractériser une microbatterie. Par ailleurs, le coût du matériau est moins important que pour les batteries massives car il est présent en plus faible quantité. Enfin, la différence de potentiel recherchée entre les deux matériaux d'électrode dépend des applications envisagées.

#### *1.2.1.1. Les électrodes*

Les critères définissant une bonne électrode sont :

- une bonne réversibilité (faible chute de capacité après un cyclage) ;
- une capacité massique élevée pour les batteries massives, mais une capacité surfacique ou volumique élevée pour les microbatteries ;
- une bonne cyclabilité ;
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte ;
- une bonne conductivité ionique et électronique ;
- une résistance interne faible afin que la capacité reste élevée avec un courant élevé.

Pour l'électrode négative, le potentiel doit être le plus bas possible et stable en fonction de son taux de lithium. Pour l'électrode positive, son potentiel par rapport au couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$  doit être élevé pour des batteries massives au lithium (Figure I.6).

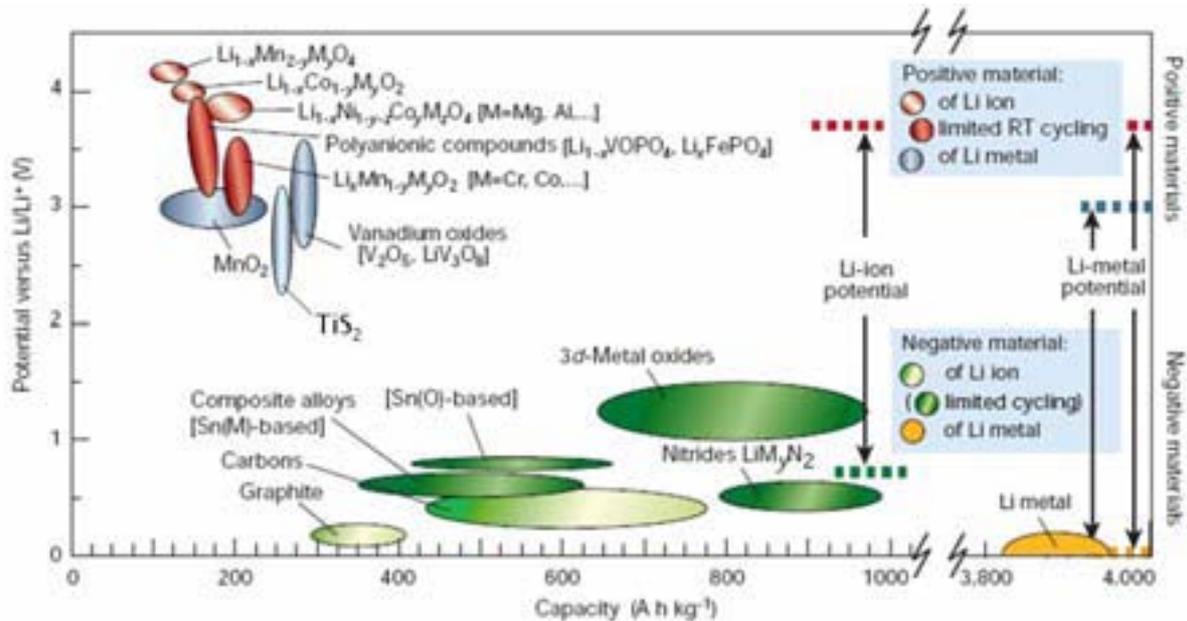


Figure I.6 : Capacité massique en fonction du potentiel pour les matériaux d'électrode des batteries au lithium massives (figure adaptée [3])

Pour les microbatteries au lithium, les couches minces du matériau d'électrode peuvent être amorphes ou cristallisées. Dans ce dernier cas, un recuit des couches a été réalisé pour favoriser la cristallisation, ce qui rend difficile leur utilisation sur un substrat polymère. Les couches amorphes semblent donc plus appropriées pour les microbatteries. De plus, le taux de lithium inséré peut être plus important pour les couches amorphes qui ne possèdent pas de sites cristallographiques déterminés contrairement aux couches cristallisées.

#### I.2.1.1.1. L'électrode négative

Le lithium métallique a été longtemps le matériau d'électrode négative le plus utilisé pour les batteries massives en raison de ses nombreux avantages. Il est le métal le plus réducteur ( $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -3.04 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Ce métal alcalin est très léger et conduit à une capacité massique très élevée ( $Q = 3870 \text{ A.h.kg}^{-1}$ ). Mais le lithium a aussi des inconvénients pour son utilisation au niveau industriel. Il est très réactif vis-à-vis de l'air et de l'eau et la formation de dendrites avec un électrolyte liquide provoque des courts-circuits. Ainsi, d'autres matériaux sont couramment utilisés comme électrode négative dans les batteries massives en dépit d'une capacité moins élevée que le lithium [5] : les alliages de lithium ( $300$  à  $2000 \text{ A.h.kg}^{-1}$  pour des potentiels de fonctionnement de  $0.15$  à  $0.9 \text{ V}$ ), les composés carbonés ( $200$  à  $900 \text{ A.h.kg}^{-1}$  de  $0$  à  $1 \text{ V}$ ), les oxydes mixtes de vanadium amorphes ( $400$  à  $800 \text{ A.h.kg}^{-1}$  pour des potentiels

moyens de l'ordre de 1 V), les oxydes mixtes à base d'étain (500 à 600 A.h.kg<sup>-1</sup> à un potentiel moyen de l'ordre de 0.5 V) ou à base de titane qui ont un potentiel de 1.5 V très élevé pour une électrode négative. Les batteries massives commerciales utilisent principalement le carbone comme matériau d'électrode négative. Plus récemment, Sony a développé le matériau « Nexelion » composées de particules de Sn-Co dispersées dans une phase carbone [6].

Pour les microbatteries, le lithium reste un matériau de choix comme électrode négative en raison de son potentiel très bas, de sa capacité élevée et de sa facilité à être déposé en couche mince par évaporation. L'électrolyte étant solide, le problème des dendrites rencontré pour les batteries massives ne se pose pas. Toutefois, une protection de la microbatterie est nécessaire pour éviter le contact avec l'air et l'eau. Par ailleurs, la température de fusion basse du lithium (181°C) le rend incompatible avec certains procédés de microélectronique comme la soudure par vague à l'étain à 250°C.

Des recherches se sont alors orientées vers des matériaux d'insertion pouvant être utilisés comme anode dans les microbatteries au lithium. Le groupe Ionique du Solide a préparé des couches minces de type LiNiVO<sub>4</sub> avec une capacité de l'ordre de 1100 A.h.kg<sup>-1</sup> mais pour des potentiels de fonctionnement de 0.02 à 3 V [7]. D'autres couches minces ont aussi été envisagées pour des anodes à base d'oxydes d'étain [8-14], d'oxynitride d'étain [15] ou encore de nitride d'étain [16]. Plus récemment, les études se sont portées sur des couches minces à base de silicium présentant des capacités de l'ordre de 500 A.h.kg<sup>-1</sup> [17-20]. Tous ces nouveaux matériaux peuvent être déposés par pulvérisation cathodique.

#### **I.2.1.1.2. L'électrode positive**

Une partie de cette étude porte sur le matériau d'électrode positive. La plupart des couches minces cathodiques étudiées dérivent de matériaux massifs déjà connus pour leurs bonnes performances électrochimiques. Le sulfure de titane a été le premier matériau utilisé comme électrode positive dans des microbatteries au lithium [21]. Les travaux des principaux laboratoires ayant étudié des couches minces de TiS<sub>2</sub> et de TiO<sub>y</sub>S<sub>z</sub> sont regroupés dans le paragraphe I.3.4. Il est important de souligner que les oxysulfures de titane TiO<sub>y</sub>S<sub>z</sub> déposés en couches minces n'ont jamais été obtenus à l'état massif. Il existe très peu d'oxysulfures de titane massifs : K<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>S<sub>18</sub>O [22], Ce<sub>20</sub>Ti<sub>11</sub>S<sub>44</sub>O<sub>6</sub> [23] et Eu<sub>27</sub>Ti<sub>20</sub>X<sub>2</sub>S<sub>54</sub>O<sub>12</sub> (X ≈ I<sub>0.35</sub> Cl<sub>0.65</sub>) [24]. Toutefois, ces matériaux sont essentiellement étudiés pour leur structure originale et non en tant que matériau cathodique pour batterie au lithium.

Des couches minces d'oxysulfures de molybdène et de tungstène ont été étudiées dans le groupe Ionique du Solide. Ces composés semblent de bons candidats en tant qu'électrode

positive car le molybdène et le tungstène peuvent faire intervenir plus de degrés d'oxydation que le titane. Les couches minces ont été déposées sous oxygène par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir de cibles de  $\text{MoS}_2$  ou de  $\text{WS}_2$ . Les couches de type  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  [25, 26] sont des couches mal cristallisées et celles de type  $\text{WO}_y\text{S}_z$  [27] amorphes ( $0.6 < y < 3$  et  $0.1 < z < 2$ ). Elles ont été étudiées avec un électrolyte liquide.

Les travaux les plus récents portent sur des couches minces d'oxydes de métaux de transition. Ces matériaux présentent l'avantage de ne pas être hygroscopiques et d'avoir des potentiels plus élevés par rapport au lithium que les sulfures. « Oak Ridge National Laboratory » aux Etats-Unis a travaillé sur de nombreuses couches minces d'oxydes obtenues par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (amorphe et cristallisé) [28-30],  $\text{LiCoO}_2$  (cristallisé) [30-32] et  $\text{V}_2\text{O}_5$  (amorphe et cristallisé) [29]. Ces couches d'oxydes et plus particulièrement celles à base de  $\text{LiCoO}_2$  sont actuellement étudiées par de nombreuses petites sociétés américaines pour développer des prototypes (§ I.2.2.2) car il semble possible de maîtriser leur microstructure. Les couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  déposées par pulvérisation radiofréquence ou à diode à tension continue à effet magnétron sont encore largement étudiées dans les laboratoires français [33-35].

Actuellement, les recherches se dirigent en partie vers des couches minces à base de composés de type olivine. Il s'agit de couches minces cristallisées de  $\text{LiFePO}_4$  [36] ou  $\text{LiCoPO}_4$  [37] qui fonctionnent à des potentiels respectivement de l'ordre de 3.5 V et de 5 V. Elles sont dérivées des matériaux massifs très étudiés en raison de leur faible coût. Pour les microbatteries au lithium, le coût dépend plus des machines de dépôt et des procédés de fabrication que de celui des matériaux qui sont utilisés en très faible quantité.

### *1.2.1.2. L'électrolyte*

Le rôle de l'électrolyte est de permettre un bon transport des ions lithium. Il doit donc avoir une conductivité ionique élevée et une conductivité électronique faible afin de limiter l'autodécharge. De plus, il doit être inerte chimiquement vis-à-vis des matériaux des électrodes positive et négative. Une fenêtre de potentiel de stabilité électrochimique correspondant à celle des électrodes est nécessaire afin d'éviter la décomposition de l'électrolyte lors du cyclage de la microbatterie. Enfin, une bonne stabilité thermique de l'électrolyte permet l'utilisation de la microbatterie sur une large gamme de température.

Les électrolytes solides sont des matériaux inorganiques comme les verres conducteurs ioniques (§ I.4) à base d'oxydes ou de sulfures préparés par pulvérisation cathodique [38]. La conductivité ionique des verres oxydes est de l'ordre de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . Elle est inférieure à celle

d'un électrolyte liquide ( $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ), mais cette valeur est en partie compensée par la faible épaisseur de la couche mince d'électrolyte solide. Une partie de l'étude présentée dans ce manuscrit porte sur de nouveaux électrolytes solides en couches minces.

Les couches minces de verres sulfures donnent les conductivités ioniques les plus élevées comme dans le système  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$  avec  $\sigma = 1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  [39] ou encore dans le système  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$  avec  $\sigma = 1 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  [40, 41]. Le problème réside dans le fait que ces matériaux sont très hygroscopiques. A l'heure actuelle, l'électrolyte le plus utilisé dans les microbatteries au lithium est un phosphate de lithium appelé LiPON de composition  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$  avec une conductivité ionique de  $3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  [42]. Il est stable et a une meilleure conductivité ionique que les couches minces vitreuses d'oxydes non nitrurés.

Dans notre groupe de recherche, des résultats prometteurs ont été obtenus pour des couches d'électrolyte solide dans le système  $(1-x)\text{LiBO}_2\text{-xLi}_2\text{SO}_4$  avec un borate appelé LiBSO ( $\sigma = 2.5 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [43] et pour des couches de composition  $\text{Li}_{0.29}\text{S}_{0.28}\text{O}_{0.35}\text{N}_{0.09}$  (LiSON) avec une conductivité ionique supérieure au LiPON d'un ordre de grandeur ( $\sigma = 2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [44].

Les électrolytes polymères constituent une seconde famille d'électrolytes solides. Cependant, ils sont utilisés sous forme de films de  $40 \mu\text{m}$  à  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur, si bien que leur domaine d'application est plus celui des minibatteries que des microbatteries.

## 1.2.2. Prototypes de microbatteries au lithium

### 1.2.2.1. Etat de l'art académique

Les matériaux d'électrode positive déposés en couches minces présentés dans le paragraphe I.2.1.1.2 ont été étudiés, pour la plupart, dans des microbatteries tout solide.

En 1983, K. Kanehori et al. ont développé la première microbatterie au lithium  $\text{Li/Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4/\text{TiS}_2$  [45]. Elle a été cyclée entre 1.5 et 2.5 V/Li avec des couches minces de  $\text{TiS}_2$  déposées par CVD. Pour une densité de courant  $j = 3 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , la capacité obtenue vaut 80% de la capacité théorique, correspondant à la valeur obtenue lors de l'insertion d'un ion  $\text{Li}^+$  par groupement formulaire de  $\text{TiS}_2$ , soit  $239 \text{ A.h.kg}^{-1}$ . Pour une densité de courant  $j = 16 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , la capacité correspond à 55% de la capacité théorique en raison de la résistance interne. Après 2000 cycles, la perte de capacité est de l'ordre de 20%. En utilisant des couches minces de  $\text{TiS}_2$  plus denses déposées par PECVD [21], le système électrochimique  $\text{Li/Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4/\text{TiS}_2$  cyclé à une densité de courant  $j = 16\text{-}30 \mu\text{A.cm}^{-2}$  présente une capacité égale à 90% de la capacité théorique (soit environ  $215 \text{ A.h.kg}^{-1}$ ).

A. Levasseur et al. se sont intéressés au système électrochimique tout solide Li/0.31Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.31Li<sub>2</sub>O-0.38B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>0.5</sub>S<sub>1.4</sub> [46]. Les couches minces d'oxysulfure de titane ont été cyclées entre 0.5 et 2.5 V/Li avec une densité de courant  $j = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les 600 cycles ont une capacité moyenne de 132 A.h.kg<sup>-1</sup> (soit 55 % de la capacité théorique).

Les couches minces de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (amorphe et cristallisé) [28-30], LiCoO<sub>2</sub> (amorphe et cristallisé) [30-32, 47-49] et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (amorphe et cristallisé) [29, 33, 35] ont été étudiées par plusieurs équipes. Elles ont été cyclées par J.B. Bates et al., dans le système électrochimique tout solide Li/LiPON/couches minces cathodiques à une densité de courant de 100  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les meilleures énergies ont été obtenues pour les couches minces LiCoO<sub>2</sub> cristallisées (250  $\mu\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) entre 3.5 à 4.5 V/Li et LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> amorphes (304  $\mu\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) entre 1.5 à 4.5 V/Li. Les résultats de cyclage montrent aussi qu'il est possible d'obtenir des énergies et des capacités volumiques plus élevées avec des matériaux amorphes qu'avec leurs homologues cristallisés car les bornes de potentiel sont plus larges [50].

Depuis, de nombreux autres systèmes ont été étudiés et sont répertoriés dans le Tableau I.1. Les principales étapes du développement des microbatteries sont les suivantes :

- **1992** : élaboration d'un **nouvel électrolyte, le LiPON** [42, 51]. Il présente de bonnes propriétés de conductivité ionique de l'ordre de  $3 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Il est très souvent utilisé dans les générateurs tout solide en laboratoire, mais son utilisation dans des microbatteries commerciales est limitée par un brevet [52].
- **1996** : premières microbatteries au lithium utilisant une **couche mince de type LiCoO<sub>2</sub>** en tant qu'électrode positive [53, 54]. La plupart des entreprises qui s'intéressent aux microbatteries au lithium s'appuient sur les travaux de J.B. Bates et al. concernant LiCoO<sub>2</sub> en couche mince [32].
- **2000** : développement d'une **microbatterie « sans lithium »**. En fait, la cathode est un oxyde lithié. Le lithium est électrodéposé sur le collecteur de courant anodique lors de la charge [55, 56].
- **2003** : nouvelles architectures tridimensionnelles, les **microbatteries 3D**, afin d'augmenter le rapport surface/volume des électrodes et ainsi la capacité surfacique [57-60]. Ce sont plutôt des électrolytes polymères qui sont utilisés.

Tableau I.1: Récapitulatif des principales microbatteries au lithium étudiées

Année	Chaîne électrochimique	Méthode de dépôt de la couche mince cathodique	Références
1983	Li/Li <sub>3,6</sub> Si <sub>0,6</sub> P <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub> /TiS <sub>2</sub>	CVD	K. Kanehori et al. [45]
1986	Li/Li <sub>3,6</sub> Si <sub>0,6</sub> P <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub> /TiS <sub>2</sub>	PECVD (CVD plasma)	K. Kanehori et al.[21]
1986	Li/Li <sub>3,6</sub> Si <sub>0,6</sub> P <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub> /aWO <sub>3</sub> ou 0.63WO <sub>3</sub> -0.37V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pulvérisation réactive	F. Kirino et al. [61]
1989-1991	Li/0.44Li <sub>2</sub> O-0.56B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Dépôt par jet moléculaire	M. Balkanski et al. [62, 63]
1989-1991	Li/0.06Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0.31Li <sub>2</sub> O-0.63B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /InSe	Evaporation flash	M. Balkanski et al. [62, 64, 65]
1989	Li/0.31Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0.31Li <sub>2</sub> O-0.38B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>y</sub> S <sub>z</sub>	Pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron	A. Levasseur et al. [46]
1989	Li/0.82Li <sub>2</sub> O-0.08V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0.10SiO <sub>2</sub> /MoO <sub>2,89</sub>	Pulvérisation cathodique	H. Ohtsuka et al. [66, 67]
1990	Li/0.82Li <sub>2</sub> O-0.08V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0.10SiO <sub>2</sub> /MnO <sub>2</sub>	Pulvérisation cathodique	H. Ohtsuka et al. [68]
1991	Li/LiI/6LiI-4Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> /TiS <sub>2,09</sub>	Pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron	Eveready Battery Company [69-71]
1992	Li/LiPON/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pulvérisation réactive à partir du vanadium métallique	J.B. Bates et al. [42, 51]
1994	Li/LiBP ou LiPON/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> spinelle	Evaporation par canon à électrons et recuit in situ sous oxygène	Bellcore [72-74]
1994	LiAl/Li <sub>3,6</sub> Ge <sub>0,6</sub> V <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub> /TiS <sub>2</sub>	CVD	E.J. Plichta et al. [75]
1996	Li <sub>x</sub> C/LiPON/LiCoO <sub>2</sub>	Evaporation par canon à électrons ou par arc électrique	R.B. Goldner et al. [54]
1996	Li/LiPON/Li <sub>1,15</sub> CoO <sub>2,16</sub>	Pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron	B. Wang et al. [53]
1997	Li <sub>4</sub> Fe <sub>0,5</sub> Ti <sub>4,5</sub> O <sub>1,75</sub> /LiBO <sub>2</sub> /LiCoO <sub>2</sub>	Pulvérisation cathodique	P. Birke et al. [76]
1999	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /LiPON/Li <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Evaporation	S.H. Lee et al. [77]
2000	.../LiPON/LiCoO <sub>2</sub>	Pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron	J.B. Bates et al. [55]
2001	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /LiPON/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron	M. Baba et al. [78]
2002	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> -0.15P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Li	Voie sol-gel (spin-coating)	K. Kushida et al [79]
2004	LiNi <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> /LiPON/Li	Pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron	H.K. Kim et al. [80]
2005	MoO <sub>y</sub> S <sub>z</sub> /électrolyte polymère/C-Li	Electrodéposition	M. Nathan et al. [60]

### 1.2.2.2. *Etat de l'art industriel*

Quelques entreprises privées essayent de développer des microbatteries, principalement en France et aux Etats-Unis.

- **HEF R&D, Saint Etienne, France**

C'est la seule société européenne présentant des prototypes avancés de microbatteries au lithium tout solide [81]. Elle exploite le brevet CNRS déposé par le groupe Ionique du Solide [82] et a transféré la technologie du laboratoire à un stade préindustriel en développant une machine pilote capable de produire jusqu'à 300 microbatteries par jour [83]. Les performances électrochimiques des microbatteries sont de l'ordre de  $45 \mu\text{A.h.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  pour une densité de courant de  $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$  (0.9 ion  $\text{Li}^+$  par groupement formulaire, fenêtre de potentiel 1.6-2.8 V/Li) et de  $25 \mu\text{A.h.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  pour une densité de courant de  $200 \mu\text{A.cm}^{-2}$  (0.5 ion  $\text{Li}^+$  par groupement formulaire, fenêtre de potentiel 1.6-2.8 V/Li).

- **Eveready Battery Company, Cleveland, Ohio, Etats-Unis**

Dans les années 1990, le groupe de recherche de S.D. Jones et J.R. Akridge était très actif dans le domaine des microbatteries au lithium [69-71]. Il a développé une microbatterie de type  $\text{Li/LiI}/6\text{LiI}-4\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5/\text{TiS}_{2.09}$ . Pour un cyclage entre 1.8 et 2.8 V/Li à une densité de courant  $j = 300 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , la capacité moyenne sur 1000 cycles est de  $170 \text{A.h.kg}^{-1}$  (soit 71% de la capacité théorique). Pour  $j = 100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , dans une fenêtre de potentiel 1.4-2.8 V/Li, la capacité moyenne sur 10000 cycles est de  $210 \text{A.h.kg}^{-1}$  (soit 88 % de la capacité théorique). Cette microbatterie n'a jamais été commercialisée et ne figure pas sur le site web de l'entreprise [84]. L'activité de recherche de ce groupe dans ce domaine semble être interrompue.

- **Oak Ridge Micro-energy, Oak Ridge, Tennessee, Etats-Unis**

Cette entreprise a été créée par J.B. Bates et exploite les brevets déposés par son équipe du laboratoire « Oak Ridge National Laboratory » [85]. Il s'agit de microbatteries au lithium et lithium-ion. Les microbatteries au lithium sont de type  $\text{LiCoO}_2$  ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LiPON}/\text{Li}$ . Celles lithium-ion sont de type  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Sn}_3\text{N}_4$  ou  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ . Elles sont cyclées entre 3 et 4.2 V/Li à une densité de courant  $j = 100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ . La capacité mentionnée est de  $64 \mu\text{A.h.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ .

- **Excellatron, Atlanta, Georgia, Etats-Unis**

Cette entreprise s'appuie sur les études de J.B. Bates et son équipe [86]. Elle propose des microbatteries au lithium et lithium-ion de type  $\text{LiCoO}_2$  ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LiPON}/\text{Li}$  ou  $\text{Sn}_3\text{N}_4$ . En utilisant du  $\text{V}_2\text{O}_5$  comme électrode positive, la capacité mentionnée est d'environ  $115 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , quand le cyclage est effectué entre 1.5 et 3.5 V/Li. Excellatron semble posséder une machine pilote capable de produire 10000 microbatteries par mois.

- **Infinite Power Solutions, Denver, Colorado, Etats-Unis**

Son principal produit est la microbatterie « Life-Star » ayant pour cathode une couche mince de  $\text{LiCoO}_2$  ou de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et pour électrolyte du LiPON [87]. Sa capacité volumique avec une électrode positive de  $\text{V}_2\text{O}_5$  est de l'ordre de  $40 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour un cyclage entre 3 et 4.2 V/Li à une densité de courant  $j = 200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

- **US Microbattery, Etats-Unis**

En association avec la société Bipolar Technologies, US Microbattery développe des microsources d'énergie hybrides. Elles combinent à la fois des modules permettant de fournir de l'énergie (cellule photovoltaïque) et de la stocker (microbatterie) ainsi qu'un système permettant la gestion électrique du système (notamment les charges et les décharges de la microbatterie) [88, 89].

- **Cymbet, Elk River, Minnesota, Etats-Unis**

Cette entreprise développe et fabrique des microbatteries  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$  [90]. Leurs travaux s'appuient sur les études menées à Oak Ridge National Laboratory. Les performances électrochimiques mentionnées reprennent les résultats de Bates et al [32].

Aujourd'hui, les microbatteries ne sont pas commercialisées à une échelle industrielle. Ceci s'explique par la difficulté de les intégrer dans les systèmes d'application et notamment ceux de la microélectronique à cause des contacts nécessairement petits et précis sur les substrats en silicium.

D'autres microsources d'énergie sont étudiées au niveau industriel et académique. Les micropiles à combustibles développées par Manhattan Scientifics (Etats-Unis) visent des applications comme les batteries de téléphones portables [91, 92]. Leur épaisseur est de l'ordre du millimètre voire du centimètre. On parle, dans ce cas, de minisources d'énergie et

non plus de microsources comme pour les microbatteries. Ces « micropiles » à combustible fonctionnent avec du méthanol et les capacités sont dix fois plus élevées que celles d'une batterie au lithium classique [93].

Les batteries « papier » développées par les sociétés Enfucell (Finlande) [94] et Power Paper (Israël) [95] sont constituées d'une anode en zinc et d'une cathode en oxyde de manganèse et sont déposées par impression sur le substrat. Elles fonctionnent à 1.5 V et ont une capacité de 15 à 30 mAh avec une durée de vie de trois ans. Toutefois, l'épaisseur est de 0.6-0.7 mm comme une minibatterie.

Les micro-supercondensateurs sont destinés à des applications de puissance, c'est-à-dire délivrant une énergie très élevée pendant un temps court [96]. Les électrodes sont des aérogels de carbone. L'électrolyte est un liquide organique ou aqueux imbibant une couche de séparateur et non un solide comme pour les microbatteries. Les micro-supercondensateurs fonctionnent à un potentiel allant de 1 à 2.5 V et leur volume est de 70 à 90 mm<sup>3</sup> selon l'électrolyte.

Ainsi, les microsources d'énergie concurrentes de la microbatterie au lithium sont en réalité des minisources et ne visent pas les mêmes applications en raison de leur taille (micropiles à combustible et batteries « papier ») ou de leur puissance (micro-supercondensateurs).

### *1.2.2.3. Applications potentielles*

Les applications envisagées des microbatteries au lithium sont nombreuses et principalement sur un substrat en silicium. Elles concernent le secteur des systèmes micro-électromécaniques (MEMS) et permettent surtout de rendre autonome certaines fonctions de microcircuits électroniques. Dans le domaine des cartes à puce, les microbatteries pourraient être utilisées afin de sécuriser les transactions (Figure I.7). La société Cymbet propose plusieurs applications des microbatteries, notamment pour l'alimentation des horloges en temps réel (real time clock) et des RAM statiques (SRAM) [90]. Le domaine militaire est aussi visé où la demande pour les munitions intelligentes, les communications, la reconnaissance et le guidage est importante.

Dans le domaine biomédical, l'intégration des microbatteries à des dispositifs médicaux implantables permettra d'assurer un monitoring lors d'interventions chirurgicales, de délivrer des médicaments ou de sonder l'intérieur du corps humain (artères,...) à l'aide de dispositifs comportant une microcaméra ou des microcapteurs. Une des applications est d'obtenir un contrôle du nerf auditif par un microsystème semi-invasif sans fil dans l'environnement

contraint d'un champ opératoire et d'éviter de le sectionner lors de l'ablation d'une tumeur (Figure I.8). Les champs d'application de ce type de technologie sont nombreux en chirurgie, mais l'autonomie et la compacité limitées de ces systèmes rendent nécessaire l'utilisation de systèmes « relais » pour une efficacité maximum.

Le laboratoire et la société HEF ont participé à différents projets dans lesquels ont également été impliqués des utilisateurs potentiels (comme Gemplus, leader mondial de la carte à puce ou STMicroelectronics) : contrat européen SERPHO, contrat RMNT (Réseau Micro et Nano Technologies) IMIBATT et  $\mu$ PC, contrat européen STREP (Specific Targeted Research Project) HICONDELEC (design of HIGHly CONDuctive solid thin film ELECTrolyte for stack integration within optical and energy storage applications).

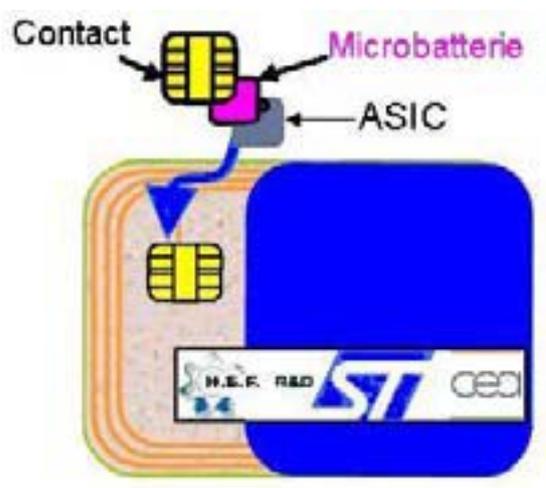


Figure I.7 : Intégration d'une microbatterie sur une carte à puce

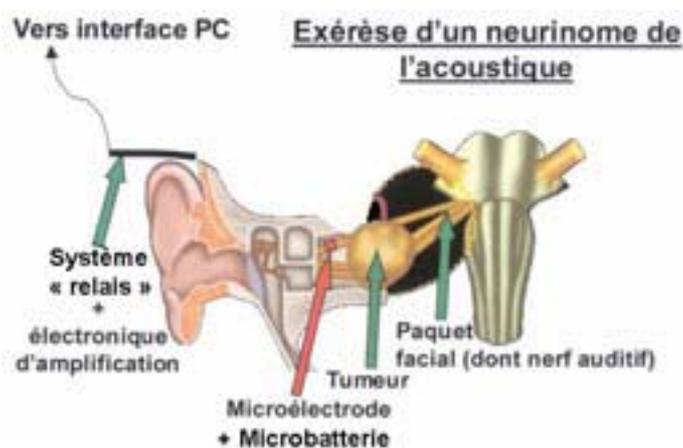


Figure I.8 : Utilisation d'une microbatterie lors d'une ablation d'une tumeur sur le nerf auditif

### I.3. Le sulfure de titane $\text{TiS}_2$ comme matériau d'électrode positive

#### I.3.1. Choix de $\text{TiS}_2$ comme matériau cathodique massif et de $\text{TiO}_y\text{S}_z$ en couches minces

A partir des années 70, les composés d'intercalation ont fait l'objet de nombreuses études en vue de leurs utilisations dans les batteries au lithium. Les chalcogénures de métaux de transition des groupes IVB et VB sont de bons conducteurs électroniques et peuvent intercaler un grand nombre de molécules comme la pyridine dans l'espace inter-feuillet [97].  $\text{TiS}_2$  est apparu comme le matériau le plus prometteur car c'est le composé le plus léger et le moins coûteux parmi tous les chalcogénures de métaux de transition.  $\text{TiS}_2$  a été très étudié à Nantes par J. Rouxel et al. [98] et aux Etats-Unis, chez Exxon, par M.S. Whittingham et al. [99-104].

$\text{TiS}_2$  possède de nombreux avantages pour son utilisation en tant que matériau d'électrode positive dans les batteries au lithium :

- la réaction  $\text{TiS}_2 + x \text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{TiS}_2$  présente une grande énergie libre de réaction  $\Delta G$  ( $206 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) qui varie peu au cours de l'intercalation du lithium. La différence de potentiel  $\Delta E$  entre les deux électrodes est alors élevée au cours de la décharge ( $\Delta G = -n.F.\Delta E + \Delta G_0$  avec  $n$  le nombre de moles de  $\text{TiS}_2$  et  $F$  le nombre de Faraday).
- il n'y a pas de changement de phase dans le domaine de composition  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$   $0 \leq x \leq 1$  et le paramètre de maille  $c$  ne s'accroît que faiblement (environ 10%, de 5.7 à 6.2 Å) [105] ; au cours du processus d'intercalation, les ions  $\text{Li}^+$  se positionnent entre les feuillets formés par les octaèdres  $\text{TiS}_6$  à raison d'un lithium par titane. La structure lamellaire type  $\text{CdI}_2$  évolue ainsi vers la structure de type  $\text{NiAs}$ . La réaction d'intercalation du lithium est de type topotactique (la structure hôte ne subit pas de changement au cours de l'intercalation).
- sa résistivité électronique est faible  $\rho = 1.7 \text{ m}\Omega.\text{cm}$  à température ambiante [106].

Les travaux de M.S. Whittingham et al. ont montré que l'énergie spécifique obtenue pour le premier cycle est de  $480 \text{ W.h.kg}^{-1}$  pour une densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  [104]. De plus, ces performances électrochimiques sont maintenues au cours du cyclage : la capacité n'a diminué que de 10% au 76<sup>ème</sup> cycle. Les bonnes performances électrochimiques de  $\text{TiS}_2$  ont suscité de nombreux travaux afin de développer des batteries massives au lithium [107-111].

Le sulfure de titane a ensuite été remplacé par des oxydes qui présentent un potentiel plus élevé par rapport au lithium et donc des performances plus intéressantes pour des batteries massives. Toutefois, les applications visées par la microbatterie n'ont pas nécessairement besoin d'une tension aussi élevée. Le sulfure de titane a donc été choisi comme matériau d'électrode positive sous forme de couches minces par la société HEF et fait l'objet d'une partie de ce travail.

Les couches minces de  $\text{TiS}_2$  pur sont très difficiles à obtenir par pulvérisation car elles sont facilement polluées par de l'oxygène. Des couches minces amorphes de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  sont donc déposées dans notre étude. Grâce à leur caractère amorphe, elles peuvent insérer un nombre important d'ions  $\text{Li}^+$ . En effet, il n'y a pas de sites cristallographiques prédéfinis et la couche mince peut donc intercaler plus d'un ion lithium par groupement formulaire. Pour les couches  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  avec  $x+y = 2$ , on insère jusqu'à 1 ion lithium par unité formulaire. Par contre, la couche mince amorphe  $\text{TiS}_{2.8}\text{O}_{0.6}$ , de type  $\text{TiX}_3$ , intercale réversiblement 4 ions  $\text{Li}^+$  par groupement formulaire à une densité de courant de  $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et dans une très large fenêtre de potentiel 0.5-3 V/Li [112]. La capacité volumique en décharge après 30 cycles est élevée ( $60 \mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ). De plus, il est intéressant d'utiliser une couche mince amorphe car le recuit n'est pas nécessaire comme pour  $\text{LiCoO}_2$  qui doit être cristallisé pour avoir de bonnes performances électrochimiques [30].

### 1.3.2. Structure cristalline du $\text{TiS}_2$ massif

Le composé  $\text{TiS}_2$  a été envisagé pour la première fois en 1795 avec la découverte de l'élément titane [113]. Ce sont les travaux de W. Biltz et al. en 1937 concernant les diagrammes de phase du titane et du soufre qui confirmeront son existence [114].

La structure de  $\text{TiS}_2$  appartient au groupe d'espace  $P\bar{3}m1$  [115]. Elle est lamellaire de type  $\text{CdI}_2$ . Les ions  $\text{S}^{2-}$  forment un empilement AB dont les sites octaédriques sont occupés, un plan sur deux, par les ions  $\text{Ti}^{4+}$  (Figure I.9). Il s'agit d'une structure 2D composée de feuillets d'octaèdres  $\text{TiS}_6$  partageant des arêtes et perpendiculaires à l'axe c (Figure I.10). Ces feuillets sont liés entre eux par des liaisons de type Van der Waals.

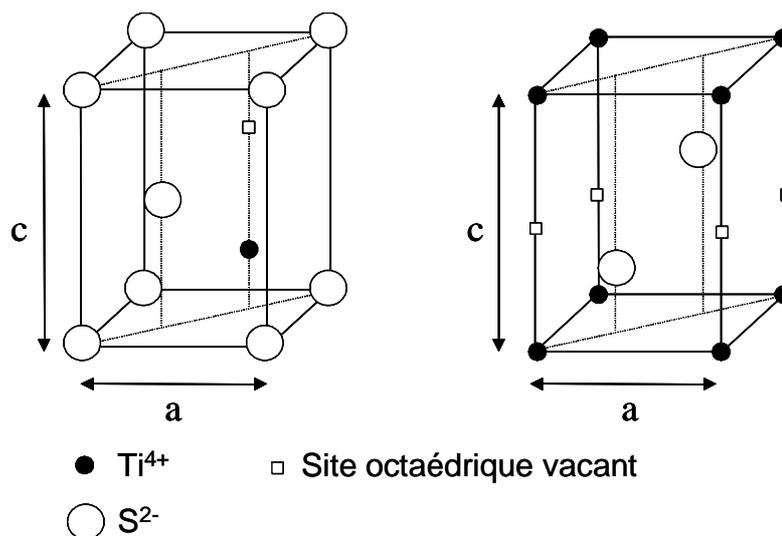


Figure I.9 : Structure de  $\text{TiS}_2$  massif : réseau hexagonal compact de  $\text{S}^{2-}$  dont la moitié des sites octaédriques sont occupés par les ions  $\text{Ti}^{4+}$

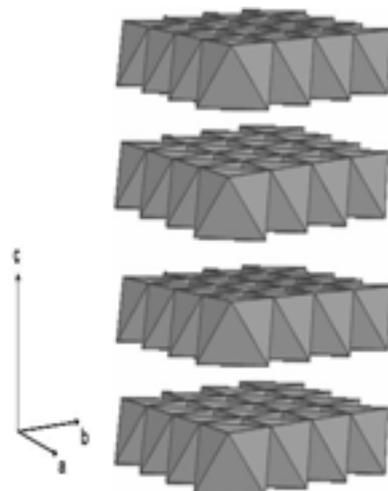


Figure I.10 : Structure de  $\text{TiS}_2$  avec les feuillets d'octaèdres  $\text{TiS}_6$

### I.3.3. Synthèse du $\text{TiS}_2$ massif

Le sulfure de titane sous forme massive peut être synthétisé par différentes méthodes.

#### *I.3.3.1. Réaction à haute température du soufre et du titane en tube scellé*

Le sulfure de titane est préparé par chauffage des éléments titane et soufre dans un tube scellé sous vide. La température est un facteur très important pour l'obtention de  $\text{TiS}_2$  stoechiométrique. C'est une méthode longue et difficile. En effet, en 1963, après deux semaines de chauffage à  $1000^\circ\text{C}$ , J. Bénard et Y. Jeannin obtiennent du  $\text{TiS}_{1,92}$  [116]. Le  $\text{TiS}_2$  stoechiométrique est obtenu par A.H. Thompson et al. en 1975 avec une température de

synthèse de 600°C [117]. Les travaux de D.A. Winn et B.C.H. Steele confirment l'existence du  $\text{TiS}_2$  stœchiométrique [118]. Par la suite, de nombreuses équipes se sont intéressées à ses conditions d'obtention [119-121].

A. Kitani et al. ont fait réagir dans un tube scellé des disques de titane métallique avec du soufre à 700°C [122]. Une fine couche de  $\text{TiS}_2$  se forme à la surface des disques d'une épaisseur de 100 à 500  $\mu\text{m}$ . Toutefois, la couche obtenue n'est pas totalement composée de  $\text{TiS}_2$  ; du  $\text{Ti}_2\text{S}_4$  est aussi détecté.

#### *1.3.3.2. Réaction en phase vapeur (procédé CVD)*

Le  $\text{TiS}_2$  est produit de façon industrielle par le procédé CVD en mode dynamique [123]. Il est obtenu à partir du mélange gazeux réactionnel constitué de  $\text{TiCl}_4$  et de  $\text{H}_2\text{S}$  en phase vapeur dont les pressions partielles sont contrôlées. La température de l'enceinte doit être comprise entre 460 et 570°C. Les particules de  $\text{TiS}_2$  produites sont entraînées hors de la zone réactionnelle par un courant de gaz. Ce procédé permet de synthétiser des particules de sulfure de titane de 1 à 50  $\mu\text{m}$ .

S. Kikkawa a utilisé un procédé plasma-CVD qui est une réaction chimique en phase vapeur activée par un plasma. Il obtient des particules ayant la forme de petites plaquettes avec un diamètre de 40 nm et une épaisseur de 10 nm [124]. Il semblerait que ce type de  $\text{TiS}_2$  présente de meilleures propriétés électrochimiques que le composé commercial.

#### *1.3.3.3. Réaction par voie sol-gel*

R.R. Chianelli et M.B. Dines ont été les premiers à obtenir des sulfures de métaux de transition à partir de chlorures de métaux de transition et de précurseurs inorganiques comme  $\text{NH}_4\text{HS}$  et  $\text{Li}_2\text{S}$  [125]. D'autres synthèses ont été entreprises par D.M. Schleich et al. en partant de  $\text{TiCl}_4$  comme matériau de départ mais en utilisant des solvants organiques à base de soufre [126]. Plus récemment, une nouvelle méthode de synthèse a été proposée par M.A. Sriram qui fait réagir l'isopropoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  avec  $\text{H}_2\text{S}$  [127, 128].

### **1.3.4. Synthèse de $\text{TiS}_2$ et $\text{TiO}_y\text{S}_z$ en couches minces**

Le sulfure et l'oxysulfure de titane ont été synthétisés en couches minces pour une utilisation dans les microbatteries au lithium. Les couches minces sont principalement préparées par CVD (Chemical Vapour Deposition) et PVD (Physical Vapour Deposition). Ces deux techniques seront exposées en détail dans le chapitre II.

### 1.3.4.1. Méthode CVD (Chemical Vapour Deposition)

#### 1.3.4.1.1. Réaction à partir de 2 précurseurs

- $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{S}$

Le procédé à pression atmosphérique (APCVD : Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition) a été le premier utilisé afin d'obtenir des couches minces de  $\text{TiS}_2$  à partir de  $\text{TiCl}_4$  et de  $\text{H}_2\text{S}$  dans une gamme de température allant de 430 à 540°C [21, 129, 130]. Les films sont composés de petites cristallites en forme de disques (diamètre de 0.5-3  $\mu\text{m}$  et épaisseur inférieure à 0.1  $\mu\text{m}$ ) qui s'entrecroisent de façon aléatoire. La densité correspond à 65% de la valeur théorique (3.22  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). L'orientation préférentielle (110) des feuillets par rapport au substrat a été obtenue pour des couches synthétisées à partir d'un gaz composé de 0.6% de  $\text{TiCl}_4$  et de 3.6% de  $\text{H}_2\text{S}$  dilué dans l'argon et pour une pression totale de 600 Pa. Cette orientation apparaît comme étant la plus favorable du point de vue électrochimique puisqu'elle correspond au cas où les feuillets sont orientés perpendiculairement au substrat et donc améliore l'insertion des ions lithium entre les feuillets. Le coefficient de diffusion du lithium est égal à  $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les couches minces ne présentant aucune orientation préférentielle et vaut  $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le cas de l'orientation (110).

Puis, K. Kanehori et al. [21] ainsi que S. Kikkawa et M. Miyazaki [131] ont modifié le procédé en activant la réaction chimique à l'aide d'un plasma (CVD plasma ou PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Cela permet de diminuer la température de synthèse à environ 300°C et de mieux contrôler la stœchiométrie ( $\text{TiS}_2$ ) des couches minces obtenues. Les couches présentent toujours une orientation préférentielle (110) mais une densité plus élevée (70% de la valeur théorique). Le coefficient de diffusion du lithium est égal à  $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [21].

- $\text{TiCl}_4 + \text{RSR/RSSR}$  (où  $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}, (\text{CH}_3)_3\text{C}$ )

D.M. Schleich et al. [132] ont utilisé différents précurseurs à base de soufre en utilisant la méthode CVD basse pression (LPCVD : Low Pressure Chemical Vapour Deposition) dans la gamme de température 200-550°C.

- $\text{TiCl}_4 + \text{RSH}$  (où R est une chaîne alkyle)

Cette réaction a été obtenue en utilisant la technique APCVD dans la gamme de température 200-600°C [133].

#### I.3.4.1.2. Réaction à partir d'un seul précurseur

- $[\text{TiCl}_4(\text{HSR})_2]$  (où R = cyclohexyl ou cyclopentyl)

L'utilisation d'un précurseur unique présente quelques avantages. Il permet d'avoir un contrôle précis de la stœchiométrie et évite d'utiliser plusieurs gaz réactifs. Le précurseur  $\text{TiCl}_4(\text{HSR})_2$  a été utilisé pour obtenir des couches minces de  $\text{TiS}_2$  par LPCVD (Low Pressure CVD, CVD basse pression) dans la gamme de température 200-600°C [134].

#### I.3.4.2. Méthodes PVD (*Physical Vapour Deposition*)

##### I.3.4.2.1. Pulvérisation cathodique

Les premières couches minces ont été préparées, par le groupe Ionique du Solide en 1989 [46], par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir d'une cible de  $\text{TiS}_2$  sans ajout d'oxygène dans l'enceinte [135, 136]. La diffraction des rayons X et les études menées par microscopie électronique à transmission montrent que les couches ainsi obtenues sont amorphes. Même si les dépôts ont été réalisés sans oxygène, la composition obtenue est de type  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  avec  $y + z \approx 2$  à 3. Les couches oxygénées sont obtenues en raison du vide résiduel ou du dégazage des parois de l'enceinte pendant le dépôt, mais peut aussi provenir de la présence de traces de  $\text{TiO}_2$  dans le produit de départ. Le coefficient de diffusion du lithium est compris entre  $10^{-15}$  et  $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La société américaine Eveready Battery Company a ensuite développé des microbatteries au lithium ayant pour cathode une couche mince de  $\text{TiS}_{2.09}$  préparée de la même façon [69-72]. La technique utilisée pour déterminer la composition des couches minces n'est pas précisée par les auteurs. Ces couches analysées par diffraction des rayons X montrent un caractère amorphe. La densité correspond à 45% de la valeur théorique.

Plus récemment, la société HEF a déposé des couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  à partir d'une cible de titane métallique sous atmosphère d'argon et de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ). La technique utilisée est la pulvérisation cathodique diode à tension continue (d. c.) réactive à effet magnétron [83]. L'étude par diffraction des rayons X montrent que les couches déposées par pulvérisation d. c. réactive à partir d'une cible de titane sont peu cristallisées.

##### I.3.4.2.2. ARE (*Activated Reactive Evaporation*)

D. Zehnder et al. ont préparé des couches de  $\text{TiS}_2$  en évaporant du titane métallique à 400°C sous un plasma contenant du  $\text{H}_2\text{S}$  avec un faible flux de  $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [137]. Les couches minces se forment en suivant la réaction  $\text{Ti} + 2 \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{TiS}_2 + 2 \text{H}_2$ . Elles sont amorphes.

---

## I.4. Les verres conducteurs ioniques comme matériau d'électrolyte

---

### I.4.1. Définition d'un verre conducteur ionique

Un solide amorphe présente un ordre local à courte distance et un désordre à longue distance. Le phénomène de transition vitreuse est observé pour un verre ou solide amorphe [138]. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est la température pour laquelle la viscosité du liquide surfondu est voisine de  $10^{12}$  Pa.s ( $10^{13}$  poise). En dessous de cette température, les atomes ne sont pas assez mobiles pour atteindre les sites thermodynamiquement stables de l'état cristallin et former une structure périodique ; il y a formation d'un verre. Les verres sont des matériaux métastables et donc hors équilibre thermodynamique.

Les matériaux vitreux sont obtenus, le plus couramment, par la trempe d'un liquide fondu. Toutefois, il est possible de synthétiser des matériaux vitreux en partant d'une phase gazeuse ou en désorganisant une phase cristalline [139, 140].

Les verres conducteurs ioniques sont très étudiés en raison de leurs bonnes propriétés de transport ionique et de diffusion isotrope. Ce sont alors de bons matériaux pour une utilisation comme électrolytes solides dans des microbatteries.

Il y a deux grandes classes de verres conducteurs ioniques du lithium :

- Les verres à base d'oxydes : ils sont peu hygroscopiques donc faciles à manipuler, mais la conductivité ionique est généralement faible ( $10^{-8}$  à  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>).
- Les verres à base de chalcogénures : la conductivité ionique est beaucoup plus élevée ( $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>) mais ils sont très hygroscopiques et donc difficiles à utiliser.

Nous étudions ici des verres à base d'oxydes. Dans les microbatteries en couches minces, la faible conductivité ionique de l'électrolyte est en partie compensée par sa très faible épaisseur. Le but est d'augmenter sa conductivité ionique tout en conservant des verres peu hygroscopiques, condition nécessaire pour toute application industrielle.

### I.4.2. Composition générale d'un verre conducteur ionique

De nombreuses théories tentent d'expliquer la formation ou non d'un verre [139]. Les unes partent de considérations structurales basés sur des concepts cristallographiques (V. M. Goldschmidt [141], W.H. Zachariasen [142]) ou sur la nature des liaisons chimiques (A. Smekal [143], J.E. Stanworth [144], K.H. Sun [145] et H. Rawson [146]). Les autres sont

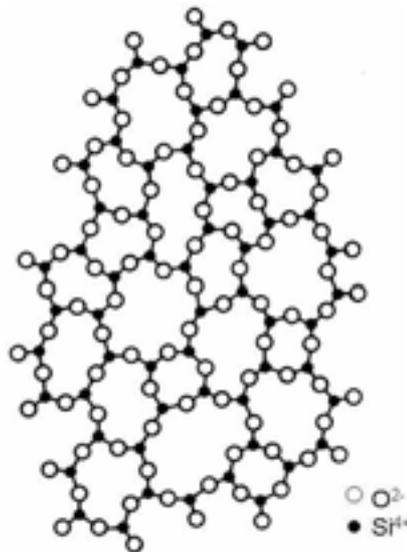
fondées sur des conditions d'ordre cinétique, qui négligent en première approche la structure (D. Turnbull et M. Cohen [147]) (cf. chapitre IV).

Dans tous les cas, la composition générale du verre ainsi que la vitesse de trempe sont les éléments essentiels pour l'obtention d'un solide non cristallin.

Les verres sont composés d'un mélange complexe pouvant contenir jusqu'à quatre composants de base : le formateur de réseau, le modificateur, le composé intermédiaire et le sel dopant [148, 149].

#### *1.4.2.1. Les formateurs de réseau*

Ce sont des composés à caractère covalent tels que les oxydes ou chalcogénures de silicium, de bore, de phosphore, de germanium, ou d'arsenic. Ils donnent facilement, seuls, des verres par refroidissement rapide. Leur structure dans l'état vitreux est composée d'unités structurales à liaisons covalentes comme des tétraèdres ou des triangles. Ces unités sont liées entre elles de façon à obtenir un réseau mono-, bi- ou tridimensionnel (Figure I.11) [139].



**Figure I.11 :** Représentation schématique en deux dimensions d'un verre à base de  $\text{SiO}_2$ , un formateur de réseau [139]

La quatrième liaison est perpendiculaire au plan représenté.

#### *1.4.2.2. Les modificateurs de réseau*

Ce sont des oxydes ou des chalcogénures alcalins, alcalino-terreux ou métalliques. Ces composés seuls ne forment pas de verres mais ils induisent des changements structuraux dans le réseau du formateur. Dans le cas d'un oxyde, le réseau se découpe en entités avec des

oxygènes non pontants (Figure I.12) [139]. Les oxygènes du modificateur sont incorporés au réseau du formateur qui devient localement chargé négativement. Les cations sont accommodés dans la matrice vitreuse. Ceux comme  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  ou encore  $\text{Cu}^{2+}$  sont à l'origine du phénomène de conduction ionique dans les verres.

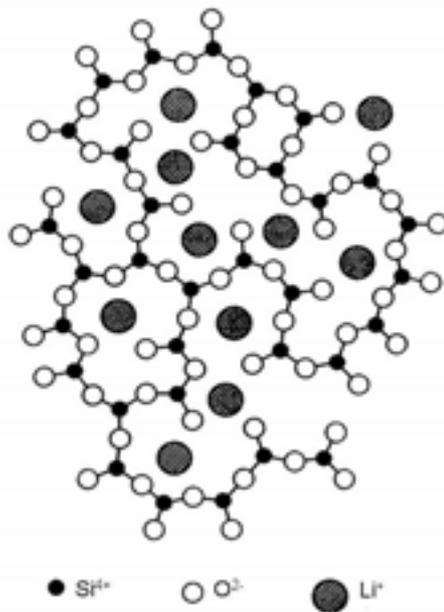


Figure I.12 : Représentation schématique en deux dimensions d'un verre à base de  $\text{SiO}_2$ , le formateur de réseau et d'un modificateur  $\text{Li}_2\text{O}$  [139].

La quatrième liaison est perpendiculaire au plan représenté.

#### *1.4.2.3. Les composés intermédiaires*

Ces composés sont des oxydes ou des chalcogénures, par exemple, de fer, de titane et d'aluminium. Ils sont incorporés dans le réseau du formateur et modifient ainsi sa structure tridimensionnelle. Ils peuvent jouer, selon les cas, soit le rôle de formateur (seulement des oxygènes pontants), soit le rôle de modificateur de réseau (présence d'oxygènes non pontants).

#### *1.4.2.4. Les sels dopants*

Ces composés additifs sont des halogénures ou des sulfates contenant le même cation que le modificateur. Pour eux, la matrice agit comme un solvant. Ils induisent un accroissement de la conductivité ionique par une augmentation du nombre de porteurs mobiles et par une redistribution des sites négatifs utilisables pour le mouvement des cations.

### I.4.3. Synthèse de verres conducteurs ioniques massifs

Les matériaux vitreux massifs peuvent être préparés de différentes manières : à partir d'une phase liquide ou à partir d'une phase solide. Ces deux procédés sont utilisés pour synthétiser des verres conducteurs ioniques.

#### I.4.3.1. Synthèse à partir d'une phase liquide par refroidissement

C'est la méthode privilégiée de préparation des verres. Elle consiste à porter à fusion le ou les composants et à refroidir plus ou moins rapidement le liquide. Plus le matériau est facilement vitrifiable, c'est-à-dire plus la proportion de formateur de verre est importante dans le mélange, et plus la vitesse de trempe pourra être faible.

Lorsque l'on désire des vitesses de refroidissement rapides, il faut diminuer la température du mélange très rapidement. La trempe à l'eau le permet en plongeant le creuset contenant le mélange en fusion dans de l'eau, dès la sortie du four. Il est aussi possible de diminuer l'épaisseur des matériaux de façon à dissiper rapidement la chaleur. On utilise alors des méthodes dites d'hypertrempe. La plus simple, dite du marteau et de l'enclume, consiste à écraser une goutte de liquide entre deux masses de métal (laiton, inox...) (Figure I.13). La vitesse de refroidissement est de l'ordre de  $10^5 \text{ K.s}^{-1}$  [150].

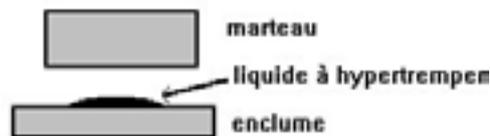


Figure I.13 : Hypertrempe par la méthode du marteau et de l'enclume

Des vitesses encore plus rapides ( $10^6$  à  $10^8 \text{ K.s}^{-1}$ ) sont atteintes avec la méthode des rouleaux (Figure I.14).

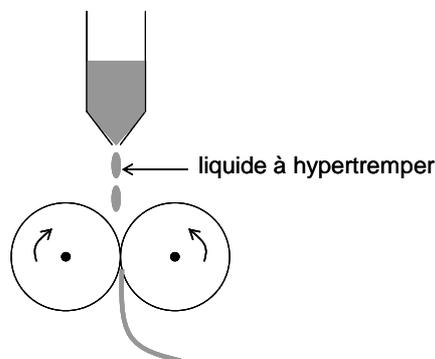


Figure I.14 : Hypertrempe par la méthode des rouleaux

Plusieurs verres conducteurs ioniques ont été préparés par la méthode de fusion suivie d'une trempe à l'eau ou entre deux pièces métalliques dans les années 80.

A. Levasseur et al. ont tout d'abord étudié le domaine  $B_2O_3-Li_2O-LiX$  avec  $X = F, Cl, Br$  ou  $I$  [151]. Ils ont montré que la conductivité ionique varie de  $6.3 \times 10^{-4}$  à  $3.2 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$  à  $300^\circ C$  selon l'élément  $X$  :  $\sigma_F < \sigma_{Cl} < \sigma_{Br} < \sigma_I$ . Dans le système  $B_2O_3-Li_2O-Li_2SO_4$ , la conductivité ionique à  $300^\circ C$  augmente avec la proportion de  $Li_2SO_4$  jusqu'à une valeur de  $2 \times 10^{-2} S.cm^{-1}$  [152]. Le mélange de départ est porté à  $950^\circ C$  et ensuite trempé pour obtenir le verre.

Afin d'augmenter la conductivité ionique, l'oxygène a été remplacé par du soufre. Ainsi, pour les verres du système  $B_2S_3-Li_2S-LiI$ , le composé  $0.26B_2S_3-0.3Li_2S-0.44LiI$  a une conductivité ionique  $\sigma = 1.7 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$  à  $25^\circ C$  et une énergie d'activation  $E_a = 0.30 eV$  [40]. Ces verres sulfures sont préparés dans une ampoule scellée portée à  $500^\circ C$  pendant 12 h, puis à  $800^\circ C$  pendant 3 h. Ils sont ensuite trempés. Toutefois, ils présentent l'inconvénient d'être très hygroscopiques.

K. Nassau et al. ont préparé des verres oxydes de type  $Li_2O-Nb_2O_5$  et  $Li_2O-Ta_2O_5$  [153]. Les conductivités ioniques peuvent atteindre  $10^{-3} S.cm^{-1}$  à 500 K selon la composition en lithium du verre.

La méthode d'hypertrempe entre deux rouleaux a été utilisée par l'équipe de M. Tatsumisago [154]. Les verres d'oxydes ( $Li_2O-M_xO_y-Nb_2O_5$  avec  $M_xO_y = BaO, CaO, MgO, Al_2O_3$  ou  $B_2O_3$ ) trempés entre deux rouleaux ont une conductivité plus élevée que leurs homologues cristallisés [155]. Des verres oxysulfures dans le système  $Li_2S-Si_2S_2-Li_xMO_y$  ( $M = Si, P, S, Ge, B, Al, Ga$  ou  $In$ ) ayant des conductivités ioniques supérieures à  $10^{-3} S.cm^{-1}$  ont été préparés par cette méthode permettant d'améliorer le vitesse de trempe [156, 157].

Plus récemment, l'équipe de J.B. Bates a synthétisé un verre de formule  $Li_{0.99}PO_{2.55}N_{0.30}$  en chauffant un mélange de  $LiPO_3$  et  $Li_{1.38}PO_{3.19}$  à  $750^\circ C$  sous un flux d'ammoniac anhydre [158]. Ils ont utilisé la méthode de synthèse de L. Boukbir et R. Marchand [159]. Le verre  $Li_{0.99}PO_{2.55}N_{0.30}$  a une conductivité ionique de  $3.0 \times 10^{-7} S.cm^{-1}$  à  $25^\circ C$  et une énergie d'activation  $E_a = 0.60 eV$ .

M. Tatsumisago et al. ont aussi cherché à nitrurer leur mélange [160]. Les verres du système  $(60-3x/2)Li_2S-40Si_2S_2-xLi_3N$  ont été préparés en ampoule scellée sous vide à  $1000-1200^\circ C$  et trempés à l'eau. L'incorporation d'azote dans les verres augmente la conductivité ionique et diminue l'énergie d'activation. La conductivité ionique est de  $1.5 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$  à  $25^\circ C$  pour  $x = 3$  et la fenêtre de stabilité électrochimique est de 10 V.

#### 1.4.3.2. Synthèse à partir d'une phase solide : amorphisation par broyage

Un broyage mécanique des poudres de départ peut entraîner l'amorphisation des matériaux et l'obtention de verres. C'est une voie de synthèse assez récente pour les verres conducteurs ioniques.

L'équipe de M. Tatsumisago a préparé des verres par mécanosynthèse dans les systèmes  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [161],  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  [162, 163] et  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$  [164]. Dans le système  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ , il faut un temps de broyage supérieur à 20 h pour obtenir un matériau amorphe. La conductivité ionique du mélange de départ est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$  et après 7 h de broyage et plus, elle est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . Pour les composés de formule  $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$  et  $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ , la conductivité ionique vaut  $2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . Elle est équivalente à la valeur obtenue pour ces composés préparés par trempe du mélange en fusion.

L'équipe de K.S. Park a utilisé les deux méthodes de préparation des verres dans le système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  [165]. Un mélange de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  est broyé mécaniquement dans de l'éthanol puis séché. Il est ensuite porté à fusion à 1000-1100°C et trempé entre deux plaques de métal refroidies à l'eau. Pour les composés  $y\text{Li}_2\text{O}-(95-y)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{V}_2\text{O}_5$  ( $45 \leq y \leq 47$ ) et  $z\text{Li}_2\text{O}-50\text{B}_2\text{O}_3-(50-z)\text{V}_2\text{O}_5$  ( $45 \leq z \leq 48$ ), les conductivités ioniques sont de l'ordre de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . L'ajout de  $\text{V}_2\text{O}_5$  au mélange vitreux  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  permet d'augmenter la conductivité ionique sans modifier la stabilité électrochimique. Toutefois, la conductivité électronique risque d'être augmentée par la présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

#### 1.4.4. Synthèse de verres en couches minces pour une utilisation comme électrolyte

Pour préparer des couches minces vitreuses, il faut recueillir les vapeurs ou les espèces formées sur une surface froide. Une des méthodes est l'évaporation thermique. Le composé de départ est un solide à température ambiante. Il est placé dans un creuset porté à une température telle que sa tension de vapeur soit suffisante et se dépose sur un substrat refroidi (cf. chapitre II §II.1.1.2). La pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron (cf. chapitre II §II.2.1.1) ou encore l'ablation laser sont aussi très utilisées.

Certains laboratoires ayant travaillé sur les verres conducteurs ioniques massifs dans le début des années 80 se sont aussi intéressés à leur dépôt en couches minces.

A. Levasseur et al. ont déposé des couches minces par évaporation thermique pour le système  $B_2O_3-Li_2O$  et par pulvérisation cathodique radiofréquence pour les matériaux des systèmes  $B_2O_3-SiO_2-Li_2O$ ,  $B_2O_3-Li_2O-LiI$ ,  $B_2O_3-Li_2O-Li_2SO_4$  [38]. Pour les couches minces  $B_2O_3-Li_2O$ , leur conductivité ionique est proche de celles des verres massifs de même composition et elle augmente avec la concentration en  $Li_2O$ . Les couches minces de type  $0.8B_2O_3-0.2SiO_2-xLi_2O$ , avec  $x = 1$  et  $1.5$ , présentent une conductivité ionique qui peut atteindre  $10^{-6} S.cm^{-1}$ . Le cyclage d'une cellule tout solide  $Li/B_2O_3-SiO_2-Li_2O/TiS_2$  a été effectué à une densité de courant  $j = 10 \mu A.cm^{-2}$ .

L'équipe de K. Miyauchi et K. Kanehori ont étudié des verres en couches minces contenant du silicium. Un brevet a été déposé sur les verres du système  $Li_2O-SiO_2-P_2O_5$  [166]. Ils sont déposés par pulvérisation à partir d'une cible du mélange  $Li_4SiO_4$ ,  $Li_3PO_4$  et  $Li_2O$ . Pour les couches minces amorphes, la conductivité ionique avoisine  $10^{-6} S.cm^{-1}$ . Une couche mince vitreuse  $Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$  a été déposée par pulvérisation radiofréquence à partir d'une poudre de  $Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$  et de pastilles de  $Li_2O$  pour être utilisée dans une microbatterie complète. Sa conductivité ionique vaut  $5 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ .

A partir d'une cible de  $Li_2O$ ,  $SiO_2$  et  $ZrO_2$  en proportion choisie, les couches minces déposées par pulvérisation radiofréquence à effet magnétron présentent des conductivités ioniques  $\sigma = 1$  à  $4 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$  pour  $0.5 < \frac{Si}{Si + Zr} < 0.98$  et  $\frac{Li}{Li + Si + Zr} \approx 0.8$  [167]. De plus, la conductivité électronique faible fait de ces couches minces de bons candidats pour des électrolytes solides.

H. Ohtsuka et al. ont déposé des couches minces vitreuses de  $Li_2O-V_2O_5-SiO_2$  par pulvérisation radiofréquence [67]. La cible de départ provient du pastillage du mélange de  $Li_2CO_3$ ,  $V_2O_5$  et  $SiO_2$  préalablement calciné à  $750^\circ C$  pendant 24 h. La cible est ensuite recuite pendant 6 h à  $1020^\circ C$  avant d'être utilisée. Les couches minces ont une conductivité ionique assez élevée  $\sigma = 1 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$  et une conductivité électronique  $\sigma_e = 2 \times 10^{-10} S.cm^{-1}$  qui peut provoquer des fuites de l'ordre de  $4 \mu A.cm^{-2}$ . Deux types de microbatteries ont été testés. La première  $Li/Li_2O-V_2O_5-SiO_2/MoO_{3-x}$  a effectué 240 cycles avec une capacité de  $60 \mu Ah.cm^{-2}$ . La deuxième  $Li/Li_2O-V_2O_5-SiO_2/MnO_x$  a une capacité plus faible ( $14 \mu Ah.cm^{-2}$ ) à cause du matériau cathodique [68]. Toutefois, il y a un problème d'autodécharge pour ces deux microbatteries.

J.B. Bates et al. se sont, dans un premier temps, intéressés aux couches minces de composition  $x\text{Li}_2\text{O}-y\text{SiO}_2-z\text{P}_2\text{O}_5$ . La conductivité ionique augmente avec le taux de  $\text{Li}_2\text{O}$ , mais le problème est que cette couche mince d'électrolyte n'est pas stable au contact de l'anode en lithium [42]. Ils ont alors préparé un nouvel électrolyte à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  déposé sous azote par pulvérisation radiofréquence magnétron. Cette méthode de préparation du LiPON a été brevetée [52]. La couche mince  $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.9}\text{N}_{0.17}$  ou LiPON a une conductivité ionique élevée  $\sigma = 3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  et surtout une bonne stabilité vis-à-vis du lithium. Une étude plus approfondie du LiPON a montré qu'il n'y a aucune réaction ou dégradation à l'interface LiPON/Li et que le LiPON est stable sur une fenêtre de potentiel de 0 à 5.5 V/Li [168]. Son énergie d'activation est  $E_a = 0.55 \pm 0.02 \text{ eV}$ . Le LiPON est aussi très stable mécaniquement. Il peut agir comme une barrière à la croissance des dendrites de lithium et il ne casse pas quand le volume de la cathode change lors de l'insertion des ions. Ainsi, le LiPON est aussi envisagé comme couche protectrice du lithium dans les batteries avec un électrolyte liquide [169, 170].

S. Zhao et al. ont synthétisé du LiPON par ablation laser [171]. La conductivité ionique dépend du flux du laser et de la pression d'azote dans l'enceinte. L'incorporation d'azote dans le LiPON est favorisée par un flux de laser important et la conductivité ionique atteint la valeur de  $1.6 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  avec  $E_a = 0.58 \text{ eV}$ .

Plus récemment, S.H. Lee et son équipe ont déposé par pulvérisation sous azote des couches minces de Li-Si-P-O-N à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  [172]. Cet électrolyte solide est stable sur 0-5.5 V/Li et sa conductivité ionique vaut  $\sigma = 1.2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $\text{Si/P} = 3.5$ . La microbatterie  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{N}_{1.0}/\text{Li}$  présente une bonne cyclabilité entre 2 et 3.9 V/Li [20].

J.K. Ahn et al. se sont intéressés aux couches minces  $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{TiO}_3$  [173]. Elles sont préparées par ablation laser à partir d'une cible d'un mélange de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . Elles sont ensuite recuites à différentes températures. Pour une température de recuit de  $600^\circ\text{C}$ , la couche est amorphe et  $\sigma = 1.1 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante. Toutefois, la présence de titane doit certainement augmenter la conductivité électronique de la couche mince vitreuse et limiter ainsi son utilisation en tant qu'électrolyte solide.

## Conclusion

Ce premier chapitre fait le point sur la bibliographie concernant les microbatteries. Les matériaux d'électrode utilisés sont décrits tout en précisant les différences pour les batteries massives et les microbatteries au lithium. Pour une microbatterie, la différence de potentiel recherchée dépend grandement des applications et n'est pas nécessairement très élevée. De plus, la capacité s'exprime par unité de surface ou par unité de volume plutôt que par unité de masse du matériau d'électrode comme pour les batteries massives. Le matériau d'électrode négative est du lithium pour les microbatteries et principalement du carbone pour les batteries lithium-ion pour éviter la formation de dendrites. Enfin, le coût d'une microbatterie dépend plus de celui des machines de dépôt et des procédés de fabrication que de celui des matériaux, comme pour les batteries massives, en raison de sa faible masse en couche mince.

Une attention plus particulière a été portée aux matériaux étudiés dans ce manuscrit, à savoir le matériau cathodique  $\text{TiS}_2$  et les couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ , puis les verres conducteurs ioniques massifs et en couches minces pour l'électrolyte solide. L'intérêt s'est porté sur le mode de synthèse et sur les propriétés électrochimiques. Les principales réalisations industrielles ont aussi été évoquées. Pour l'électrolyte, les composés étudiés et les raisons de leur choix seront exposées dans le chapitre V.

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776 (1992)
- [2] D. Guyomard and J. M. Tarascon, *Adv. Mater.*, **6**, 408 (1994)
- [3] J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001)
- [4] J.P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier and P. Vinatier, *Techniques de l'ingénieur*, **D3 (342)**, 1 (1998)
- [5] D. Guyomard, *L'actualité chimique*, 10 (1999)
- [6] H. Inoue, *International Meeting on Lithium Batteries*, Biarritz, 228 (2006)
- [7] M.V. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier and A. Levasseur, *J. Power Sources*, **5272**, 1 (2003)
- [8] I.A. Courtney and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045 (1997)
- [9] I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2943 (1997)
- [10] I. Sandu, T. Brousse, D. M. Schleich and M. Danot, *J. Solid State Chem.*, **177**, 4332 (2004)
- [11] I. Sandu, T. Brousse, D. M. Schleich and M. Danot, *J. Solid State Chem.*, **179**, 476 (2006)
- [12] S.C. Nam, Y.S. Yoon, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chun and K.S. Yun, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A220 (2001)
- [13] W.H. Lee, H.C. Son, H.S. Moon, Y.I. Kim, S.H. Sung, J.Y. Kim, J.G. Lee and J.W. Park, *J. Power Sources*, **89**, 102 (2000)
- [14] C. Branci, N. Benjelloun, J. Sarradin and M. Ribes, *Solid State Ionics*, **135**, 169 (2000)
- [15] B.J. Neudecker, R.A. Zuhr and J.B. Bates, *J. Power Sources*, **81-82**, 27 (1999)
- [16] K. S. Park, Y. J. Park, M. K. Kim, J. T. Son, H. G. Kim and S. J. Kim, *J. Power Sources*, **103**, 67 (2001)
- [17] J. Graetz, C. Ahn, R. Yazami and B. Fultz, *The Electrochemical Society Extended abstracts, Paris, Spring Meeting*, **Abstract n°161** (2003)
- [18] G. Roberts, D. Ingersoll, S. Spangler, J. Wang and K. Gross, *The Electrochemical Society Extended abstracts, Paris, Spring Meeting*, **Abstract n°162** (2003)
- [19] H. Jung, M. Park and S.K. Joo, *The Electrochemical Society Extended abstracts, Paris, Spring Meeting*, **Abstract n°165** (2003)
- [20] S.J. Lee, H.K. Baik and S.M. Lee, *Electrochemistry Communications*, **5**, 32 (2003)

- [21] K. Kanehori, Y. Ito, F. Kirino, K. Miyauchi and T. Judo, *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, **18-19**, 818 (1986)
- [22] R. Tillinski, C. Näther, B. Winkler and W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 2576 (2001)
- [23] J.A. Cody, C. Deudon, L. Cario and A. Meerschaut, *Mater. Res. Bull.*, **32**, 1181 (1997)
- [24] L. Cario, J.A. Cody, C. Deudon and A. Meerschaut, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **T. 1**, 115 (1998)
- [25] E. Schmidt, G. Meunier and A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **76**, 243 (1995)
- [26] A. Levasseur, E. Schmidt, G. Meunier, D. Gonbeau, L. Benoist and G. Pfister Guillouzo, *Journal of Power Sources. April*, **54**, 352 (1995)
- [27] I. Martin, P. Vinatier, A. Levasseur, J.C. Dupin and D. Gonbeau, *J. Power Sources*, **81-82**, 306 (1999)
- [28] J.B. Bates, D. Lubben, N.J. Dudney and F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L149 (1995)
- [29] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, X. Yu and R.A. Zuhr, *J. Power Sources*, **54**, 58 (1995)
- [30] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, A. Ueda and C.D. Evans, *Solid State Ionics*, **135**, 33 (2000)
- [31] N. J. Dudney, *Materials Science and Engineering B*, **116**, 245 (2005)
- [32] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun and S.A. Hackney, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 59 (2000)
- [33] A. Gies, B. Pecquenard, A. Benayad, H. Martinez, D. Gonbeau, H. Fuess and A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **176**, 1627 (2005)
- [34] C. Navone, R. Baddour Hadjean, J. P. Pereira Ramos and R. Salot, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1790 (2005)
- [35] A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur and D. Gonbeau, *Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena*, **150**, 1 (2006)
- [36] F. Sauvage, E. Baudrin, M. Morcrette and J. M. Tarascon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A15 (2004)
- [37] W. C. West, J. F. Whitacre and B. V. Ratnakumar, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1660 (2003)
- [38] A. Levasseur, M. Kbala, P. Hagenmuller, G. Couturier and Y. Danto, *Solid State Ionics*, **9-10**, 1439 (1983)
- [39] M. Yamashita, H. Yamanaka and H. Wakabayashi, *Solid State Ionics*, **89**, 299 (1996)

- [40] H. Wada, M. Ménétrier, A. Levasseur and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 189 (1983)
- [41] M. Ménétrier, A. Levasseur and P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1971 (1984)
- [42] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury and C.F. Luck, *Solid State Ionics*, **53-56**, 647 (1992)
- [43] K.H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur and H.J. Sohn, *Solid State Ionics*, **160**, 51 (2003)
- [44] K. H. Joo, H. J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard and A. Levasseur, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A256 (2004)
- [45] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **9/10**, 1445 (1983)
- [46] G. Meunier, R. Dormoy and A. Levasseur, *Mater. Sci. Eng. B*, **3**, 19 (1989)
- [47] H. Benqlilou Moudden, G. Blondiaux, P. Vinatier and A. Levasseur, *Thin Solid Films*, **333**, 16 (1998)
- [48] K. J. Rao, H. Benqlilou Moudden, G. Couturier, P. Vinatier and A. Levasseur, *Materials Research Bulletin. June*, **37**, 1353 (2002)
- [49] K. J. Rao, H. Benqlilou Moudden, B. Desbat, P. Vinatier and A. Levasseur, *Journal of Solid State Chemistry. April*, **165**, 42 (2002)
- [50] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker and B. Wang, *Energy Storage Systems for Electronics*, **1**, 453 (2000)
- [51] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck and J.D. Robertson, *J. Power Sources*, **43**, 103 (1993)
- [52] J. B. Bates and N. J. Dudney, **Patent US5512147** (1996)
- [53] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr and J.D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3203 (1996)
- [54] R.B. Goldner, T.Y. Liu, S. Slaven, A. Gerouki, P. Zerigian, T.E. Haas, F.O. Arntz and S. Jones, *Electrochemical Society Proceedings*, **95-22**, 173 (1996)
- [55] B.J. Neudecker, N.J. Dudney and J.B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 517 (2000)
- [56] R. Salot, B. Laforgue and H. Boucher, **Patent FR2873854** (2004)
- [57] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison and H. S. White, *Chem. Rev.*, **104**, 4463 (2004)
- [58] R.W. Hart, H.S. White, B. Dunn and D.R. Rolison, *Electrochemistry Communications*, **5**, 120 (2003)

- [59] C. Wang, L. Taherabadi, Jia Guangyao, M. Madou, Yeh Yuting and B. Dunn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A435 (2004)
- [60] M. Nathan, D. Golodnitsky, V. Yufit, E. Strauss, T. Ripenbein, I. Shechtman, S. Menkin and E. Peled, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **14**, 879 (2005)
- [61] F. Kirino, Y. Ito, K. Miyauchi and T. Kudo, *Nippon Kagaku Kaishi*, **3**, 445 (1986)
- [62] J.Y. Emery, "Microionics", ed. M. Balkanski, Amsterdam (1991)
- [63] M. Balkanski, C. Julien and J.Y. Emery, *J. Power Sources*, **26**, 615 (1989)
- [64] C. Julien, I. Samaras, M. Tsakiri, P. Dzwonkowski and M. Balkanski, *Mater. Sci. Eng.*, **B 3**, 25 (1989)
- [65] C. Julien and M. Balkanski, "Thin-film microbatteries", in *Microionics*, ed. M. Balkanski, Amsterdam (1991)
- [66] H. Ohtsuka and J. Yamaki, *Prog. Batteries Solid Cells*, **8**, 108 (1989)
- [67] H. Ohtsuka and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **35**, 201 (1989)
- [68] H. Ohtsuka, S. Okada and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **40/41**, 964 (1990)
- [69] S.D. Jones, J.R. Akridge, S.G. Humphrey, C.C. Liu and J. Sarradin, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **210**, 31 (1991)
- [70] S.D. Jones and J.R. Akridge, *Solid State Ionics*, **53-56**, 628 (1992)
- [71] S.D. Jones and J.R. Akridge, *J. Power Sources*, **43-44**, 505 (1993)
- [72] S.D. Jones, J.R. Akridge and F.K. Shokoohi, *Solid State Ionics*, **69**, 357 (1994)
- [73] F.K. Shokoohi and J.M. Tarascon, **Patent US5110696** (1992)
- [74] F.K. Shokoohi, J.M. Tarascon, B.J. Wilkens, D. Guyomard and C.C. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1845 (1992)
- [75] E.J. Plichta, W.K. Behl, W.H.S. Chang and D.M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1418 (1994)
- [76] P. Birke, W.F. Chu and W. Weppner, *Solid State Ionics*, **93**, 1 (1997)
- [77] S.-H. Lee, P. Liu, C.E. Tracy and D.K. Benson, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 425 (1999)
- [78] M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers and B. Kaplan, *J. Power Sources*, **97-98**, 798 (2001)
- [79] K. Kushida, K. Kuriyama and T. Nozaki, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5066 (2002)
- [80] H-K. Kim, T-Y. Seong and Y. S. Yoon, *Thin Solid Films*, **448**, 619 (2004)
- [81] *HEF website*, [www.hef.fr](http://www.hef.fr).
- [82] G. Meunier, R. Dormoy and A. Levasseur, **Patent WO9005387** (1988)
- [83] M. Martin and F. Faverjon, *Thin Solid Films*, **398-399**, 572 (2001)

- [84] Eveready Battery Company website, [www.energizer.com](http://www.energizer.com).
- [85] Oak Ridge Micro-energy website, [www.oakridgemicro.com](http://www.oakridgemicro.com).
- [86] Excellatron website, [www.excellatron.com](http://www.excellatron.com).
- [87] Infinite Power Solutions website, [www.infinitepowersolutions.com](http://www.infinitepowersolutions.com).
- [88] US microbattery website, [www.usmicrobattery.com](http://www.usmicrobattery.com).
- [89] J. N. Harb, R.M. LaFollette, R.H. Selfridge and L.L. Howell, *J. Power Sources*, **104**, 46 (2002)
- [90] Cymbet website, [www.cymbet.com](http://www.cymbet.com).
- [91] Fuel cell works at industrial scale, <http://www.fuelcellworks.com/>.
- [92] MTI Micro fuel cells website, [www.mtimicrofuelcells.com](http://www.mtimicrofuelcells.com).
- [93] Micro fuel cell technology, [http://www.mhtx.com/technology/micro\\_fuel\\_cell/](http://www.mhtx.com/technology/micro_fuel_cell/).
- [94] Enfucell website, [www.enfucell.com](http://www.enfucell.com).
- [95] Power Paper website, [www.powerpaper.com](http://www.powerpaper.com).
- [96] R. A. Huggins, *Solid State Ionics*, **134**, 179 (2000)
- [97] F.R. Gamble, J.H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F.J. DiSalvo and T.H. Geballe, *Science*, **174**, 493 (1971)
- [98] J. Rouxel, "Intercalated Layer Materials", ed. F. Levy and D. Reidel, Dordrecht (1979)
- [99] M.S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, **12**, 41 (1978)
- [100] M.S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1681 (1974)
- [101] M.S. Whittingham and F.R. Gamble, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 363 (1975)
- [102] B.G. Silbernagel and M.S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 29 (1976)
- [103] M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 315 (1976)
- [104] M.S. Whittingham, *Science*, **192**, 1126 (1976)
- [105] A.H. Thompson and C.R. Symon, *Solid State Ionics*, **3-4**, 175 (1981)
- [106] H. Imai, Y. Shimakawa and Y. Kubo, *Phys. Rev. B*, **64**, 241104 (2001)
- [107] M. Anderman and J.T. Lundquist, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1167 (1988)
- [108] D. Zuckerbrod, R.T. Giovannoni and K.R. Grossman, *IEEE-34th International Power Sources Symposium*, New York, NY, USA, **Cat. n°90CH2863-9** 172 (1990)
- [109] S. Surampudi, D.H. Shen, C.K. Huang, F. Deligiannis, A. Attia and G. Halpert, *J. Power Sources*, **36**, 395 (1991)
- [110] C.J. Post and E.S. Takeuchi, *IEEE-35th International Power Sources Symposium*, **Cat. n°92CH3109-6** 323 (1992)
- [111] G. Halpert, S. Surampudi, D. Shen, C.K. Huang, S. Narayanan, E. Vamos and D. Perrone, *J. Power Sources*, **47**, 287 (1994)

- [112] M. H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P. E. Petit and G. Ouvrard, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A141 (2005)
- [113] M.H. Klaproth, "Analytical Essays Toward Promoting the Chemical Knowledge of Mineral Substances", ed. Cadell and Davies, London (1801)
- [114] W. Biltz, P. Ehrlich and K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **234**, 97 (1937)
- [115] R.R. Chianelli, J.C. Scanlon and A.H. Thompson, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 1379 (1975)
- [116] J. Bénard and Y. Jeannin, *Adv. Chem.*, **39**, 191 (1963)
- [117] A.H. Thompson, F.R. Gamble and C.R. Symon, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 915 (1975)
- [118] D.A. Winn and B.C.H. Steele, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 551 (1976)
- [119] M.S. Whittingham and J.A. Panella, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 37 (1981)
- [120] M.J. McKelvy and W.S. Glaunsinger, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 835 (1986)
- [121] M.J. McKelvy and W.S. Glaunsinger, *J. Solid State Chem.*, **66**, 181 (1987)
- [122] A. Kitani, K. Katoh, S. Yamanaka and K. Sasaki, *Denki Kagaku*, **51**, 776 (1983)
- [123] A.J. Thorp, F. Clamp, R. Feld, J.E. Page-Gibson and K. Archer, **Patent US4137297** (1979)
- [124] S. Kikkawa, R. Shimanouchi-Futagami and M. Koizumi, *Applied Physics A Solids and Surfaces*, **49**, 105 (1989)
- [125] R.R. Chianelli and M.B. Dines, *Inorg. Chem.*, **17**, 2758 (1978)
- [126] A. Bensalem and D.M. Schleich, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 857 (1988)
- [127] M.A. Sriram and P.N. Kumta, *Mater. Sci. Eng.*, **B33**, 140 (1995)
- [128] M.A. Sriram, K.S. Weil and P.N. Kumta, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 163 (1997)
- [129] Y. Kanamori, Z. Ogumi and Z. Takehara, *GS News*, **46**, 21 (1987)
- [130] K. Kanehori, F. Kirino, Y. Ito, K. Miyauchi and T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1265 (1989)
- [131] S. Kikkawa, M. Miyazaki and M. Koizumi, *J. Mater. Res.*, **5**, 2894 (1990)
- [132] H.S.W. Chang and D.M. Schleich, *J. Solid State Chem.*, **100**, 62 (1992)
- [133] C.H. Winter, T.S. Lewkebandara and J.W. Proscia, *Chem. Mater.*, **4**, 1144 (1992)
- [134] C.H. Winter, T.S. Lewkebandara, J.W. Proscia and A.R. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **32**, 3807 (1993)
- [135] R. Dormoy, *Thèse, Université Bordeaux I* (1990)
- [136] M.H. Lindic, *Thèse, Université Bordeaux I* (2003)
- [137] D. Zehnder, C. Deshpandey, B. Dunn and R.F. Bunshah, *Solid State Ionics*, **18-19**, 813 (1986)
- [138] J. Phalippou, *Techniques de l'ingénieur*, **AF 3 (600)**, 1 (2001)

- [139] J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", ed. Masson, Paris (1982)
- [140] S.R. Elliott, "Physics of amorphous materials-Second edition", ed. Longman Scientific & Technical, United Kingdom (1990)
- [141] V.M. Goldschmidt, *I. Math. Naturwiss.*, **7**, 156 (1926)
- [142] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932)
- [143] A. Smekal, *J. Soc. Glass Tech.*, **35**, 411 (1951)
- [144] J.E. Stanworth, *J. Soc. Glass Tech.*, **30**, 54 (1946)
- [145] K.H. Sun, *J. Am. Cer. Soc.*, **30**, 277 (1947)
- [146] H. Rawson, *IVème Congrès International du Verre*, Imp. Chaix, Paris, 62 (1956)
- [147] D. Turnbull and M. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1049 (1958)
- [148] J.L. Souquet, A. Kone and M. Levy, "Theory and applications of amorphous solid for electrochemical cells", in *Solid State Microbatteries*, ed. J.R. Akridge and M. Balkanski, New-York (1990)
- [149] M. Massot, *Mécanique Matériaux Electricité*, **437**, 15 (1991)
- [150] R.W. Cahn, "Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment", ed. P. Haase R.W. Cahn, E.J. Kramer, **9**, Wiley-VCH, Weinheim (1991)
- [151] A. Levasseur, J. C. Brethous, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 921 (1979)
- [152] A. Levasseur, M. Kbala, J.C. Brethous, J.M. Réau and P. Hagenmuller, *Solid State Com.*, **32**, 839 (1979)
- [153] K. Nassau, R. J. Cava and A. M. Glass, *Solid State Ionics*, **2**, 163 (1981)
- [154] M. Tatsumisago, T. Minami and M. Tanaka, *J. Am. Cer. Soc.*, **64**, C97 (1981)
- [155] M. Tatsumisago and T. Minami, *Materials Chemistry and Physics*, **18**, 1 (1987)
- [156] K. Hirai, M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, **78**, 269 (1995)
- [157] T. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, **137**, 1015 (2000)
- [158] B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales and J. B. Bates, *J. Non-Cryst. Solids*, **183**, 297 (1995)
- [159] L. Boukbir and R. Marchand, *Revue de Chimie Minérale*, **23**, 343 (1986)
- [160] R. Sakamoto, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4029 (1999)
- [161] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **175**, 699 (2004)

- [162] A. Hayashi, S. Hama, F. Mizuno, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, **175**, 683 (2004)
- [163] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, **17**, 918 (2005)
- [164] M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **175**, 13 (2004)
- [165] Y. I. Lee, J. H. Lee, S. H. Hong and Y. S. Park, *Solid State Ionics*, **175**, 687 (2004)
- [166] K. Miyauchi, T. Oi and T. Suganuma, **Patent US4390460** (1983)
- [167] K. Miyauchi, K. Matsumoto, K. Kanehori and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **2**, 1469 (1983)
- [168] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison and F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1997 (1997)
- [169] N.J. Dudney, *J. Power Sources*, **89**, 176 (2000)
- [170] K. Chung, W. S. Kim and Y. K. Choi, *J. Electroanal. Chem.*, **566**, 263 (2004)
- [171] S. Zhao, Z. Fu and Q. Qin, *Thin Solid Films*, **415**, 108 (2002)
- [172] S.J. Lee, J.H. Bae, H.W. Lee, H.K. Baik and S.M. Lee, *J. Power Sources*, **123**, 61 (2003)
- [173] J. K. Ahn and S.G. Yoon, *Electrochim. Acta*, **50**, 371 (2004)

---

## Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces

---



Nous abordons dans ce chapitre les techniques que nous avons utilisées pour synthétiser les couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  et d'électrolyte solide ainsi que leur caractérisation. Dans un premier temps, les techniques permettant d'obtenir des couches minces sont présentées et plus particulièrement la technique utilisée lors de cette étude : la pulvérisation cathodique. Les conditions de dépôt utilisées pour chaque machine de pulvérisation sont précisées.

Dans un second temps, les différentes techniques de caractérisation des couches minces sont exposées. La spectroscopie RBS, la spectroscopie Raman et l'étude électrochimique sont utilisées principalement pour les couches minces d'électrode positive. Pour les verres massifs et en couches minces, les mesures de conductivité sont plus particulièrement décrites.

Les caractérisations des matériaux et des microbatteries ont deux objectifs. L'objectif scientifique vise à connaître toutes les caractéristiques des échantillons. Le but industriel consiste à déterminer des caractérisations fiables et peu nombreuses pour la mise en place du procédé et son transfert dans des équipements divers.

## II.1. Techniques d'élaboration des couches minces

### II.1.1. Généralités

Deux grandes familles regroupent l'essentiel des techniques de dépôt en phase vapeur :

- le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapour Deposition) : la vapeur produite résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule
- le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapour Deposition) : la vapeur provient d'un phénomène purement physique

La classification des différentes techniques est présentée sur la Figure II.1 [1].

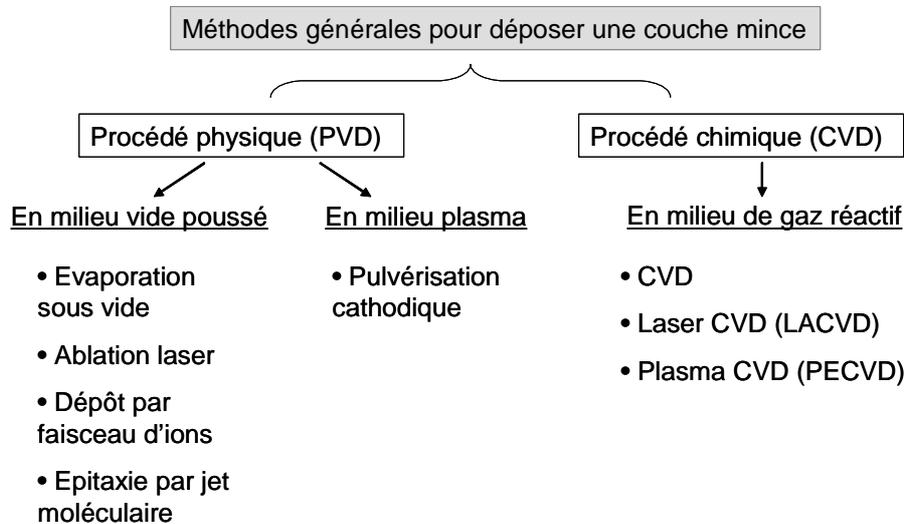


Figure II.1 : Méthodes générales de dépôt de couches minces en phase vapeur sous vide [1]

### *II.1.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)*

C'est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide sur un substrat. Les précurseurs volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où est placé le substrat. Le film est obtenu, sur le substrat chauffé, par réaction chimique entre les phases vapeur. La réaction est possible grâce à un apport énergétique différent selon la méthode [2].

Dans le cas de CVD thermique, le substrat peut être chauffé soit par chauffage direct par passage d'un courant électrique pour les réacteurs à parois froides, soit par chauffage radiatif indirect (résistance ou induction) dans les réacteurs à parois chaudes. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion sur le substrat des atomes apportés à la surface. Pour la technique de LACVD (Laser Assisted CVD), le substrat est chauffé et les molécules sont activées photochimiquement par un faisceau de photons (laser ou lampe UV). Pour la PECVD (Plasma Enhanced CVD), les molécules sont activées par un plasma.

Ce procédé est avantageux car il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques avec une vitesse de dépôt élevée. De plus, les couches sont de bonne qualité et recouvrent uniformément des formes complexes et creuses. Par contre, les films sont peu denses et souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique des précurseurs (hydrogène, fluor, chlore...). Tous les matériaux ne peuvent pas être déposés par CVD et le système de dépôt est difficile à mettre en œuvre.

### *II.1.1.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)*

Les principales techniques de PVD sont : l'évaporation sous vide, l'ablation laser, le dépôt par faisceau d'ions, l'épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique.

La méthode d'évaporation consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer en le chauffant dans une enceinte sous vide (Figure II.2). C'est la méthode la plus simple et elle conduit à des matériaux très purs. Toutefois, il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur.

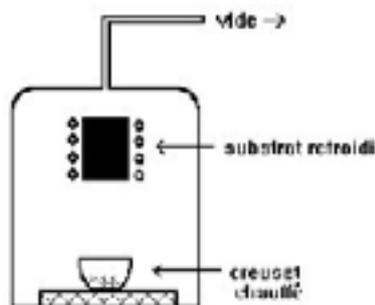


Figure II.2 : Schéma simplifié d'un évaporateur

L'ablation laser est une évaporation sous vide où l'énergie est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée. Un avantage est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions car l'ablation se produit sur une surface de quelques millimètres carrés.

Le dépôt par faisceau d'ions est une technique dans laquelle des ions générés par une source d'ions frappent une cible et les particules éjectées se déposent sur un substrat. Comme l'ablation laser, cette technique permet d'avoir des cibles de petite taille ce qui est intéressant pour déposer des matériaux couteux. On peut aussi déposer des matériaux magnétiques (contrairement à la pulvérisation magnétron). Toutefois, les vitesses de dépôt sont faibles : de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres par minute.

L'épithaxie par jet moléculaire est une technique d'évaporation particulière qui permet de déposer des couches de métaux ou de composés avec une extrême régularité d'épaisseur de couche et de composition. Elle consiste à faire interagir dans une enceinte à très basse pression résiduelle (inférieure à  $10^{-7}$  Pa) des flux atomiques ou moléculaires. Ces flux, issus de cellules d'évaporation cylindriques ou coniques sont orientés vers le substrat.

La pulvérisation cathodique est la méthode de dépôt utilisée dans notre étude et est expliquée dans les paragraphes suivants.

Les avantages des procédés PVD sont nombreux. Ils permettent de déposer une grande variété de matériaux inorganiques, métaux, alliages, ainsi que certains matériaux organiques. La température du substrat peut varier dans un large domaine. L'état de surface du dépôt est généralement homogène et évite un traitement ultérieur. La composition de la couche mince peut être contrôlée. Toutefois, ces procédés sont parfois complexes et leur coût est assez élevé. De plus, la vitesse de dépôt est relativement faible par rapport aux techniques CVD.

## II.1.2. Les différents types de pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois en 1852 par Grove, puis quelques années plus tard par Plücker. Ils ont remarqué que lors du fonctionnement de tubes à décharge, le métal qui constitue les électrodes se dépose petit à petit sur les parois de verre du tube. On sait actuellement que ces électrodes sont bombardées continuellement par des ions pendant le fonctionnement du tube. En 1877, Wright a proposé l'utilisation de la pulvérisation cathodique pour effectuer des dépôts métalliques en couches minces. Cette idée n'a pas trouvé beaucoup d'applications à l'époque à cause de la très faible vitesse de dépôt et de la contamination fréquente des films obtenus en raison de moyens technologiques limités.

Elle a repris de l'importance vers 1950 en microélectronique avec le développement de circuits hybrides constitués de conducteurs en tantale et de résistances en nitrure de tantale déposés en couches minces. La pulvérisation s'est ensuite avérée une technique de choix pour préparer des couches minces de matériaux réfractaires, difficiles à évaporer [3].

Les systèmes de pulvérisation sont très utilisés dans le milieu industriel. Ils sont plus simples à mettre en œuvre que les procédés CVD. Par contre, il est difficile de pulvériser les matériaux très volatils ou encore les solides organiques et les polymères à cause de l'augmentation de température de la cible. Les différents types de pulvérisation cathodique sont décrits par la suite.

### *II.1.2.1. La pulvérisation diode à tension continue (d. c.)*

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau (la cible) lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques provenant d'un gaz appelé gaz de décharge (Figure II.3). Le gaz de décharge couramment utilisé est l'argon en raison de son inertie chimique, sa faible énergie d'ionisation et son faible coût.

La cible fixée sur une électrode généralement en cuivre (la cathode) est portée à une tension négative. Le substrat est maintenu sur une deuxième électrode (l'anode) placée au regard de la cathode, à quelques centimètres. Après avoir fait le vide et introduit de l'argon à une pression suffisamment élevée (de  $10^{-1}$  à 1 Pa), une différence de potentiel continue (de 100 V à 10 kV) est appliquée entre les deux électrodes. Une décharge électrique se produit

alors et crée un plasma d'argon. Les ions positifs du plasma, attirés par la tension négative de la cathode, viennent bombarder la cible ; les électrons se déplacent vers l'anode (potentiel positif) et entretiennent le plasma. Si les ions positifs ont assez d'énergie, ils vont éjecter des atomes de la cible qui viennent se déposer sur le substrat, formant ainsi une couche mince. Ce procédé est appelé « diode à tension continue » (d. c.). L'appareil est relativement simple et permet de déposer pratiquement tous les matériaux conducteurs.

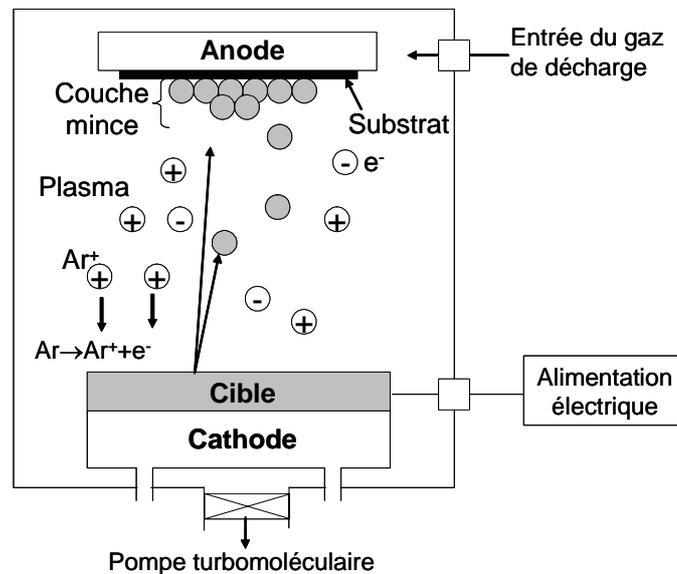


Figure II.3 : Principe de la pulvérisation diode à tension continue d. c.

### II.1.2.2. La pulvérisation cathodique radiofréquence

Le procédé de pulvérisation cathodique d. c. ne peut pas être utilisé pour déposer un matériau isolant. En effet, les charges  $Ar^+$ , en s'accumulant à la surface de la cible, entraînent très rapidement l'arrêt de la pulvérisation.

En pulvérisation cathodique radiofréquence (r. f.), le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique radiofréquence (13.56 MHz) qui permet de déposer avec un seul appareil des couches minces conductrices, semi-conductrices et isolantes. Dans un champ électrique, les électrons subissent une accélération environ  $10^5$  fois plus grande que les ions  $Ar^+$ . Cette grande mobilité permet aux électrons de « suivre » le champ électrique alternatif alors que les ions ne le suivent pas. Le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant l'alternance positive est nettement supérieur au nombre d'ions collectés pendant l'alternance négative (Figure II.4). Autrement dit, une auto-polarisation négative (valeur moyenne de la tension) se développe sur la surface de la cible. Les ions  $Ar^+$  sont donc attirés par la cible et viennent éjecter les particules.

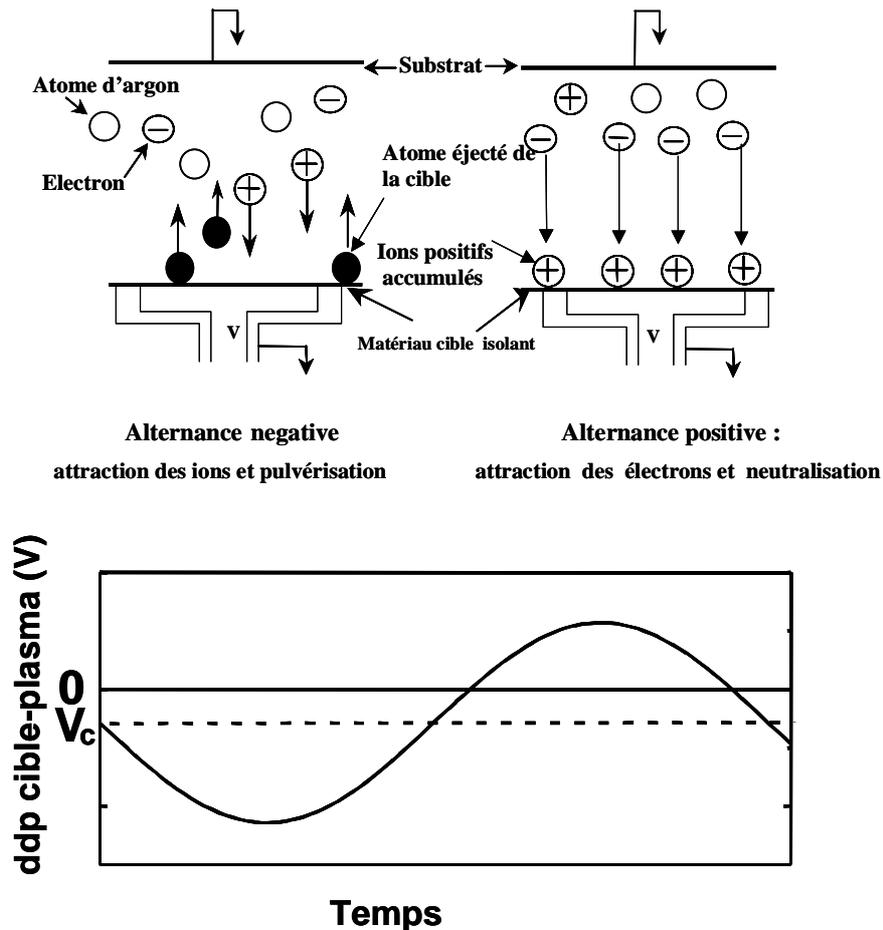


Figure II.4 : Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence

Une alternative moins coûteuse et moins difficile à mettre en œuvre que le mode radiofréquence est le mode pulsé. Pour le procédé HEF, la polarisation est arrêtée pendant une courte durée (496 ns) avec une fréquence de 250 kHz afin de décharger la surface de la cible. Toutefois, pour les cibles isolantes, le mode radiofréquence est plus adapté.

### II.1.2.3. La pulvérisation réactive

La pulvérisation réactive consiste à introduire délibérément dans l'enceinte un gaz chimiquement actif : de l'oxygène pour déposer des oxydes, de l'hydrogène pour déposer des hydrures... Elle est effectuée soit avec le gaz actif à l'état pur, soit en introduisant un certain pourcentage de ce dernier dans l'argon. Cette technique peut être utilisée :

- pour préparer des couches minces ayant une composition différente de celle de la cible (par exemple : obtention de couche mince d'oxysulfure de titane en introduisant une pression partielle d'oxygène à partir d'une cible constituée de sulfure de titane)

- pour maintenir la composition des couches minces proche de celle de la cible. En effet, dans le cas où, par exemple, l'un des éléments constituant la cible est plus volatil, il peut être entraîné lors du pompage et la recombinaison des atomes éjectés sur le substrat ne redonne pas une couche mince de la même stœchiométrie que le matériau de départ.

#### II.1.2.4. La pulvérisation avec des cathodes à effet magnétron

Pour améliorer la vitesse de dépôt, on est amené à augmenter la puissance r. f. appliquée à la cible. Il en résulte une augmentation du bombardement ce qui entraîne l'échauffement de la cible. Une autre solution consiste à employer des cathodes avec un aimant dit magnétron placé en dessous.

Le champ magnétique du magnétron est parallèle à la surface de la cible et perpendiculaire au champ électrique, ce qui constitue un piège à électrons. Ces derniers décrivent alors des trajectoires cycloïdales au voisinage de la surface de la cible (Figure II.5). Ce confinement des électrons près de la cathode permet d'augmenter le nombre de collisions ionisantes et ainsi la densité de courant ionique. Un plasma plus intense est obtenu et il est possible d'avoir des vitesses de pulvérisation très élevées. Sans magnétron, il faut augmenter la puissance et la pression dans l'enclume afin d'avoir des vitesses de dépôt élevées. Mais cela peut entraîner un échauffement trop important et la destruction de la cible.

L'un des inconvénients est l'usure irrégulière de la cible selon la position de l'aimant et donc la trajectoire des électrons. De plus, il est difficile de déposer des matériaux magnétiques car ils confinent le champ magnétique et font disparaître l'effet magnétron (le système de dépôt fonctionne alors en mode normal).

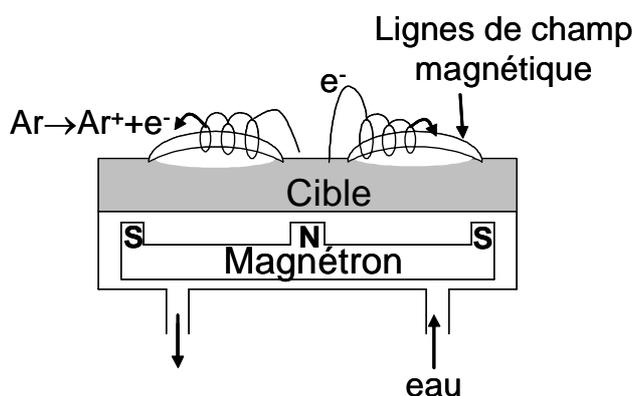


Figure II.5 : Schéma d'une cathode magnétron

### II.1.3. Méthodes de dépôt utilisées dans ce travail

Les couches minces d'oxysulfures de titane étudiées dans cette étude ont été synthétisées soit par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à Bordeaux, soit par pulvérisation d. c. pulsée et réactive à Grenoble en collaboration avec M. Martin, O. Blandenet et L. Jeanpierre. Pour les couches minces vitreuses, seule la pulvérisation r. f. magnétron a été utilisée.

#### II.1.3.1. Dispositif du laboratoire ICMCB-Gruppe 2 à Bordeaux

##### II.1.3.1.1. Appareillage

Un schéma du dispositif de pulvérisation cathodique radiofréquence avec une cathode magnétron (Plassys) utilisé dans le groupe 2 à l'ICMCB est présenté sur la Figure II.6. L'enceinte de pulvérisation s'ouvre dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon contrôlée, ce qui permet de protéger les dépôts de l'air (Figure II.7). C'est une machine de type laboratoire qui permet de réaliser quelques microbatteries par semaine.

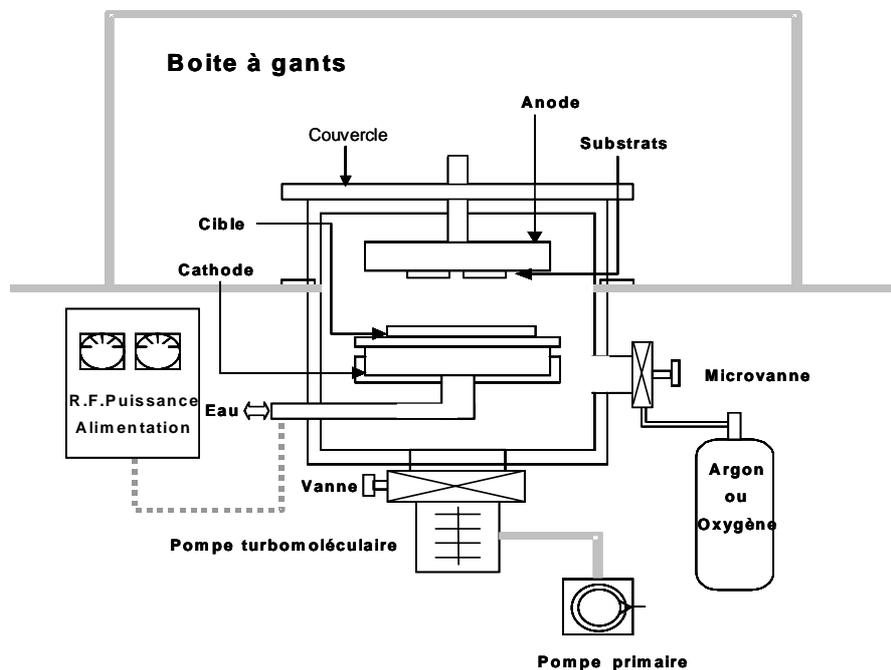


Figure II.6 : Schéma du dispositif de pulvérisation utilisé dans le groupe 2 de l'ICMCB



Figure II.7 : Enceinte de pulvérisation Plassys reliée à une boîte à gants

#### **II.1.3.1.2. Préparation de la cible**

La cible de  $\text{TiS}_2$  est préparée en compactant environ 15 g de poudre commerciale de  $\text{TiS}_2$  (Aldrich) sous une pression de  $2.2 \times 10^7$  Pa pendant 2 minutes et de  $3 \times 10^7$  Pa pendant 3 minutes. Le diamètre de la cible est de 5 cm et son épaisseur de l'ordre de 3 mm. La cible est ensuite fixée au porte-cible qui est refroidi par une circulation d'eau. Elle doit présenter une bonne tenue mécanique de façon à éviter la formation de fissure lors de sa manipulation. Une feuille d'étain est intercalée de façon à améliorer le contact thermique cible/porte-cible. Celui-ci permet un bon refroidissement de la cible lors de la pulvérisation et prévient ainsi la formation de fissures dues à une température trop élevée. Ces dernières sont en effet néfastes puisqu'elles pourraient conduire à la pulvérisation de la feuille d'étain et donc à une pollution des couches minces.

#### **II.1.3.1.3. Substrats**

Les substrats sont placés sur un plateau dont la rotation permet d'effectuer des dépôts dans différentes conditions sans interrompre le plasma. Ils sont au potentiel flottant. Les différents types de substrats utilisés sont : du carbone vitreux, du silicium, des lames de verre de microscope, du papier aluminium et des disques d'acier inoxydable, suivant le type de caractérisation ou d'utilisation du matériau en couche mince. Le carbone vitreux et l'inox sont préalablement polis. Tous les substrats sont lavés à l'eau puis à l'acétone et séchés à l'étuve avant les dépôts.

#### II.1.3.1.4. Conditions de dépôt

Avant d'effectuer les dépôts, l'enceinte de pulvérisation est mise sous vide ( $5 \times 10^{-5}$  Pa) par pompage turbomoléculaire pendant une nuit. Puis, le gaz de décharge (argon, oxygène, azote ou un mélange de gaz) est introduit. Une pré-pulvérisation est systématiquement réalisée avant d'effectuer les dépôts afin d'éliminer l'extrême surface de la cible qui peut être polluée. Les dépôts ont été effectués à « température ambiante », c'est-à-dire sans chauffage intentionnel des substrats. La distance cible-substrat peut varier de 5 à 10 cm mais n'a pas été modifiée pour une même série de dépôt. Les débits des gaz introduits sont fixés par des débitmètres installés au début de ces travaux et contrôlés par un ordinateur. Une vanne de laminage permet de faire varier la pression totale dans l'enceinte.

Les conditions de dépôt utilisées sont :

- puissance :  $7.6 \text{ W.cm}^{-2}$  pour l'inox,  $1.3 \text{ W.cm}^{-2}$  pour le  $\text{TiS}_2$ ,  $2.0 \text{ W.cm}^{-2}$  pour le verre
- pression totale : 0.7 Pa
- débit d'argon :  $30 \text{ mL.min}^{-1}$
- débit d'oxygène ou d'azote : de 0 à  $9 \text{ mL.min}^{-1}$
- durée de dépôt : de 30 minutes à 10 h selon l'épaisseur souhaitée

#### II.1.3.2. Dispositif du laboratoire HEF à Grenoble : machine pilote

##### II.1.3.2.1. Appareillage

Le dispositif mis en place au laboratoire HEF de Grenoble est un appareillage semi-industriel avec une configuration en étoile qui permet de déposer jusqu'à 300 microbatteries complètes par jour (Figure II.8) [4]. Il est équipé de cinq chambres de dépôt connectées à une boîte à gants. Pour déplacer le porte-substrat d'une chambre à une autre, le passage par la boîte à gants est obligé et permet de changer les substrats ou simplement les masques dans le cas d'une microbatterie complète. Les chambres n°1 et n°2 permettent de déposer respectivement le collecteur de courant et l'électrode positive par pulvérisation d.c. L'électrolyte est déposé par pulvérisation r. f. dans la chambre n°3. Les pulvérisations sont toutes de type magnétron. La chambre n°4 permet de déposer la couche de lithium par évaporation. Enfin, la chambre n°5 sert à la fois de sas d'entrée et pour l'encapsulation des microbatteries par une couche de polysiloxane déposée par PECVD.

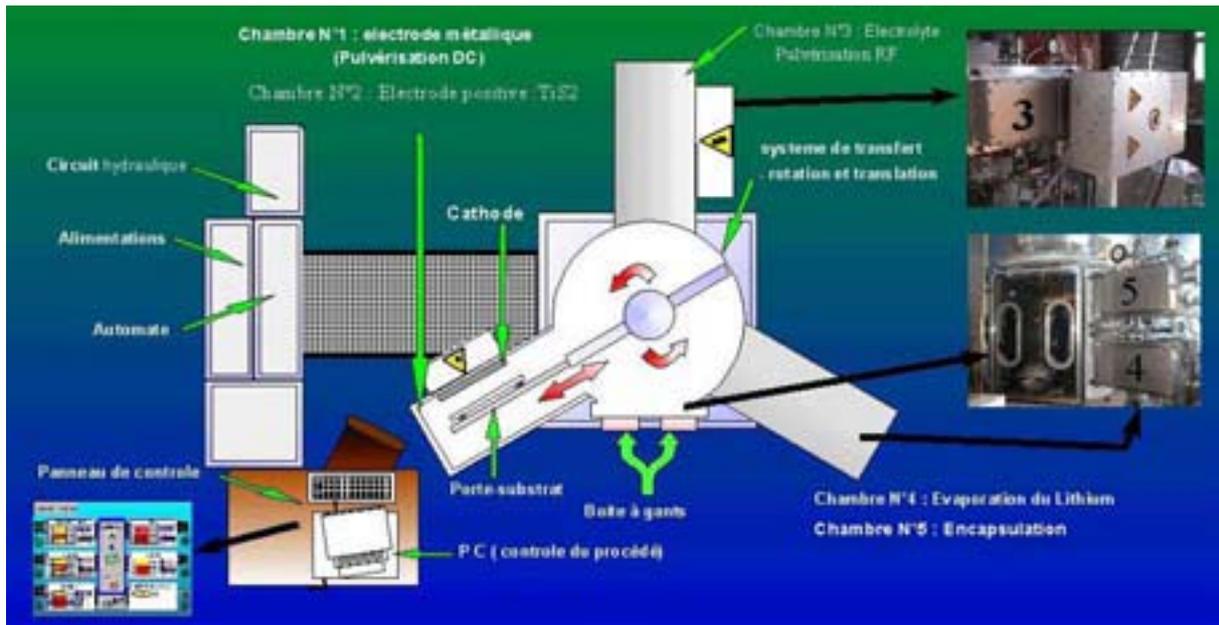


Figure II.8 : Vue de dessus de la machine pilote HEF montrant les différentes étapes de l'élaboration d'une microbatterie au lithium

#### II.1.3.2.2. Cibles utilisées

Les cathodes des chambres n<sup>os</sup> 1, 2 et 3 sont de grande dimension (450x150 mm<sup>2</sup>). Les cibles sont toutes commerciales car difficiles à préparer de cette taille. Pour le dépôt de l'électrode positive, la cible est du titane métallique.

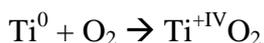
#### II.1.3.2.3. Substrats

Les substrats sont placés sur un plateau coulissant pour aller d'une chambre à une autre. Ils sont au potentiel flottant. Les différents types de substrats sont : du silicium, du film plastique type kapton, des lames de verre et du papier aluminium. Tous les substrats sont lavés à l'éthanol puis à l'acétone et séchés par jet d'azote, sauf le kapton qui est simplement séché à l'étuve.

#### II.1.3.2.4. Conditions de dépôt

La couche d'électrode positive est élaborée à partir d'une cible de titane métallique par pulvérisation réactive à effet magnétron d. c. ou pulsée. Le gaz réactif H<sub>2</sub>S est introduit dans un plasma d'argon. De l'oxygène peut aussi y être ajouté. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer la formation de sulfure de titane en couches minces. La première

montre que les traces d'oxygène sont nécessaires pour oxyder le  $Ti^0$  en  $Ti^{+IV}$  et il se produit la réaction suivante :



L'autre possibilité est une réaction radicalaire entre les éléments provenant de la dissociation des composés dans le plasma. Dans ce cas, l'oxygène n'est pas nécessaire pour former du sulfure de titane. Toutefois, il est très difficile d'obtenir des couches minces de  $TiS_2$  pur, sans oxygène, et il n'est donc pas possible de favoriser une hypothèse.

Avant d'effectuer les dépôts, un vide de l'ordre de  $7 \times 10^{-4}$  Pa est obtenu dans l'enceinte de pulvérisation grâce à une pompe turbomoléculaire. Une pré-pulvérisation de 15 minutes est systématiquement réalisée sous un débit d'argon de  $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Cette étape préliminaire permet aussi de décontaminer la cible afin d'avoir une surface de titane et non de  $TiS_2$ . Les gaz de décharge ( $H_2S$  et/ou oxygène) sont ensuite introduits avec l'argon. Dans cet appareillage, les dépôts ont été effectués avec un chauffage intentionnel des substrats afin de réduire la proportion d'hydrogène dans les couches minces de  $TiO_yS_zH_w$  qui pourrait dégazer lors du dépôt de l'électrolyte.

Les conditions de dépôt utilisées pour les couches minces de  $TiO_yS_z$  sont :

- puissance :  $4.4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour la cible de Ti
- pression totale : 1 Pa
- débit d' $H_2S$  : 60 ou  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
- débit d'argon : 0 ou  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
- débit d'oxygène : de 0 à  $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
- durée de dépôt : de 10 minutes à 2 h selon l'épaisseur souhaitée

## II.2. Techniques de caractérisation des couches minces

---

Afin d'analyser les couches minces de  $TiO_yS_z$  et de verres, nous avons eu recours à un ensemble de techniques de caractérisation complémentaires. La caractérisation des couches minces s'avère souvent difficile à cause des masses et des épaisseurs qui sont très faibles. Certaines techniques ne peuvent être employées ou alors l'information donnée est réduite. Le choix du substrat sur lequel la couche est pulvérisée dépend fortement de la technique de caractérisation envisagée. Le Tableau II.1 regroupe les différentes techniques utilisées ainsi que les informations accessibles, le substrat et l'épaisseur du film nécessaires.

La plupart de ces caractérisations ont été réalisées dans le cadre de collaborations :

- avec L. Serani et P. Moretto du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG) pour les études de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)
- avec M. Lahaye du Centre Commun de Microanalyse et Analyse des surfaces (CeCaMa) pour les analyses en microsonde électronique et Auger
- avec J.P. Manaud de l'ICMCB pour les mesures d'épaisseur au profilomètre
- avec M. Couzi du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Bordeaux (LPCM) pour la spectroscopie Raman
- avec J. Rocherullé de l'Institut de Chimie de l'Université Rennes 1 pour les mesures du coefficient d'expansion thermique (CTE)

La plupart des couches minces obtenues sont hygroscopiques. Pour toutes ces études, de multiples précautions ont été prises au cours du transfert afin d'éviter des pollutions. Le temps de passage à l'air (si nécessaire) a été minimisé. Pour les analyses Auger, un sas de transfert sous argon a été modifié spécialement pour ce travail. Les couches minces analysées par diffraction des rayons X sont installées en boîte à gants dans une cellule de mesure dite « hygroscopique ». Pour la microscopie électronique à balayage (MEB), les couches minces sont métallisées en boîte à gant avant leur sortie. Des porte-échantillons étanches ont été fabriqués pour les analyses Raman. Les techniques de caractérisation les plus particulières sont développées dans la suite.

**Tableau II.1** : Ensemble des techniques utilisées ainsi que les informations obtenues.

Les substrats et l'épaisseur nécessaires des couches sont mentionnés. Le silicium utilisé est orienté (100).

<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>Informations obtenues</b>	<b>Substrat utilisé (épaisseur de la couche déposée)</b>
Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	Composition chimique	Carbone vitreux (200 nm)
Microsonde	Composition chimique	Silicium (>200 nm)
Spectroscopie d'émission atomique	Composition en lithium	Lame de microscope (1 $\mu\text{m}$ )
Spectroscopie Auger	Analyse semi-quantitative de la composition chimique et homogénéité de cette dernière en fonction de l'épaisseur de la couche mince	Silicium (>500 nm)
Diffraction des rayons X	Degré de cristallisation des couches minces et identification des phases présentes	Silicium (>500 nm)
Profilomètre	Détermination de l'épaisseur de la couche mince	Silicium (>10 nm)
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Morphologie de la couche mince	Feuille d'aluminium
Spectroscopie Raman	Informations structurales	Silicium (>2 $\mu\text{m}$ )
Cyclage galvanostatique	Performances électrochimiques	Disques d'acier inoxydable poli (inox) (>300 nm)
Mesure par impédance complexe	Conductivité ionique	Lame de verre et électrodes en couches minces d'inox (>300 nm)
Mesure du coefficient d'expansion thermique	Coefficient d'expansion thermique	Cylindres de verres massifs ( $\varnothing = 1 \text{ cm}$ , $h = 0.9 \text{ cm}$ )

## II.2.1. La spectroscopie RBS

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) est une méthode d'analyse élémentaire non destructive particulièrement bien adaptée pour l'étude des couches minces. Elle permet un dosage simultané de tous les éléments présents dans la couche. Cette technique est bien adaptée à l'analyse d'éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui du carbone utilisé comme substrat. Des analyses Auger, par microsonde et par spectroscopie d'émission du lithium ont été nécessaires pour compléter la détermination de la composition.

### II.2.1.1. Principe de la spectroscopie RBS

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford est une méthode nucléaire quantitative qui permet d'identifier et de doser les différents éléments constituant une couche mince, sur une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres. Elle consiste à bombarder un matériau par un faisceau de particules  $\alpha$  ( $^4\text{He}^+$ ) de haute énergie (de 1 à 5 MeV), généré dans le cas présent par un accélérateur Van de Graaf, et de mesurer ensuite les énergies des particules rétrodiffusées. Les particules incidentes sont rétrodiffusées par choc élastique avec les atomes de la couche ; leur énergie et leur direction sont alors modifiées. En mesurant l'énergie  $E_1$  des particules rétrodiffusées à la surface  $E_1 = KE_0$ , connaissant  $E_0$  l'énergie des particules incidentes, le facteur cinématique  $K$  permet de déterminer la nature de l'élément sondé. La perte d'énergie  $\Delta E$  entre l'énergie  $E_1$  des ions rétrodiffusés à la surface et celle  $E_2$  des ions rétrodiffusés sur le substrat, après avoir traversé deux fois la couche mince, permet de déterminer l'épaisseur  $x$  de la couche étudiée. Le schéma de principe de la spectroscopie RBS est représenté sur la Figure II.9. Le spectre obtenu donne un pic pour chaque élément détecté. La largeur des pics est proportionnelle à l'épaisseur  $x$  de la couche et leur aire est proportionnelle au nombre d'atomes détectés par unité de surface  $N$ , ce qui permet d'accéder à la composition de la couche (Figure II.10) [5, 6].

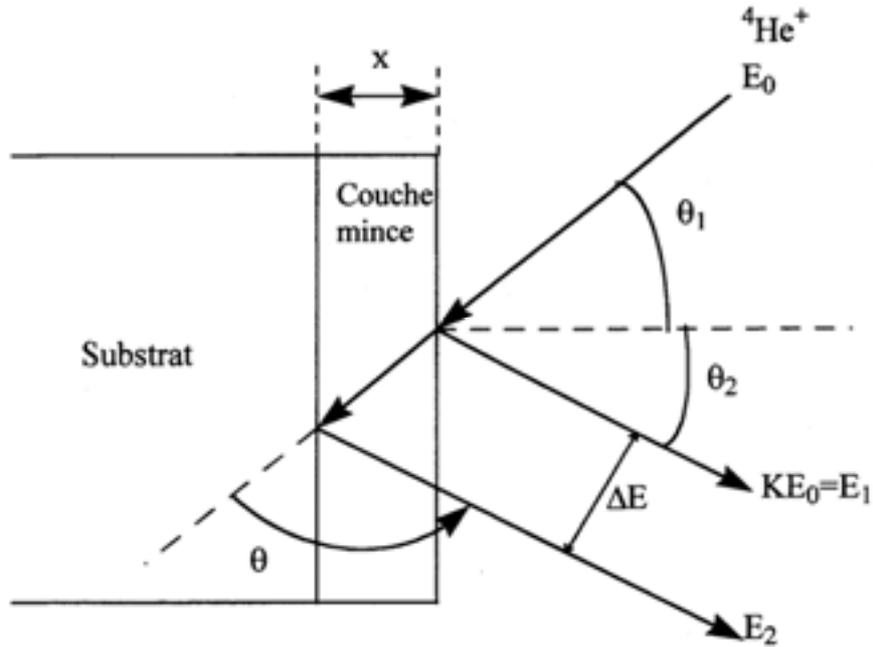


Figure II.9 : Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

$E_0$  correspond à l'énergie des particules incidentes avant la collision,  $E_1$  est l'énergie des ions rétrodiffusés à la surface de la couche mince et  $E_2$  est l'énergie des ions rétrodiffusés après avoir parcouru deux fois l'épaisseur  $x$  de couche mince.

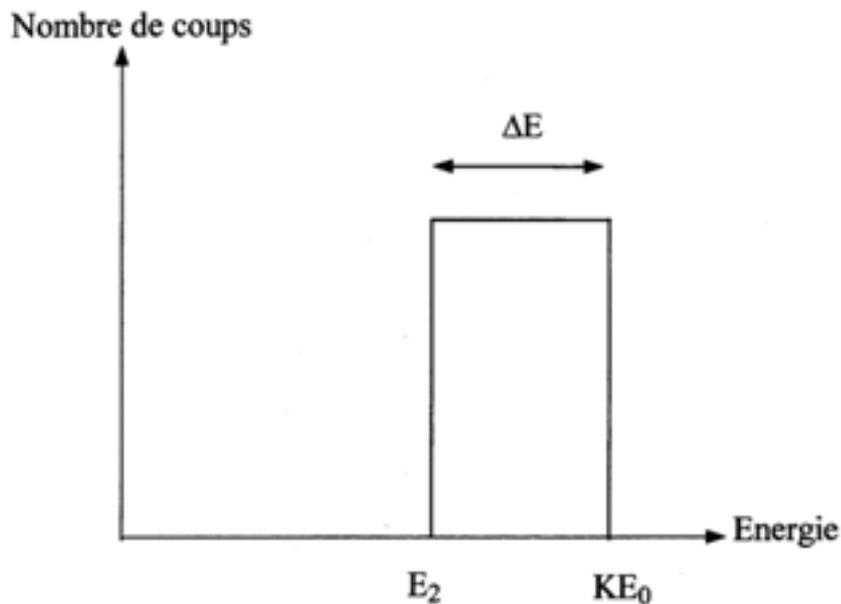


Figure II.10 : Spectre RBS théorique d'une couche mince constituée d'un seul élément

### II.2.1.2. Conditions opératoires

Le faisceau utilisé est constitué d'ions  $^4\text{He}^+$  d'énergie 2 MeV, afin de rester dans le domaine énergétique où le modèle de Rutherford est applicable. Le courant de faisceau est de 30 à 40 nA et la charge d'acquisition est de 20 à 30  $\mu\text{C}$  ; ces conditions permettant d'obtenir une bonne résolution des pics. Les échantillons ont été placés dans une chambre d'analyse sous ultravide. Le détecteur de 25 mm<sup>2</sup> a été placé à 100 mm de l'échantillon à analyser et à 15° par rapport au faisceau incident. Avant chaque série d'expériences, une calibration a été réalisée avec quatre étalons (carbone, silicium et couches d'or fine et épaisse déposées sur silicium). Les expériences ont été effectuées pour des couches minces déposées sur un substrat de carbone vitreux. L'épaisseur du dépôt est de l'ordre de 100 nm. La détermination quantitative de la composition des couches a été réalisée à l'aide du logiciel RUMP [7]. Un exemple de simulation de spectre RBS est illustré sur la Figure II.11.

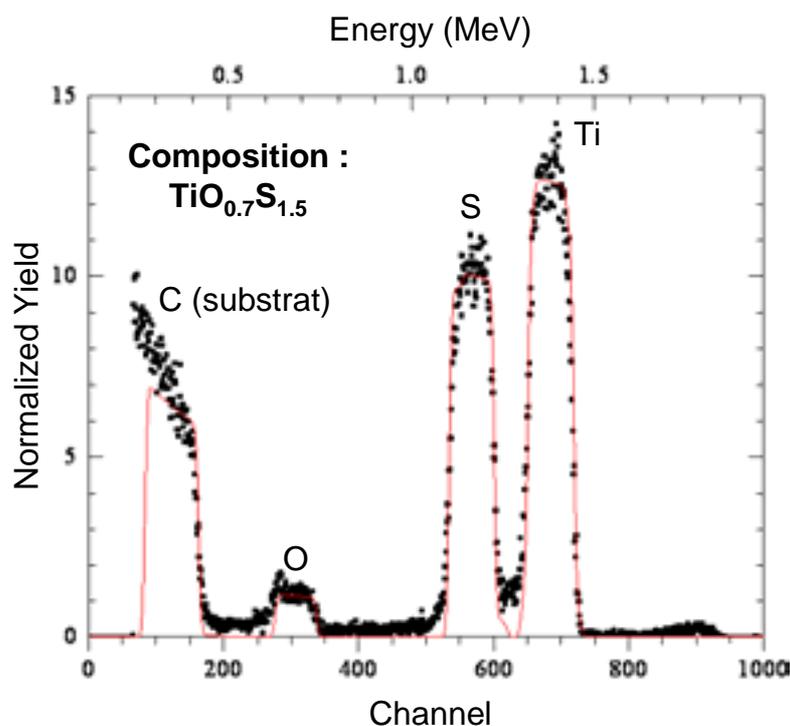


Figure II.11 : Spectre RBS expérimental d'une couche mince de composition  $\text{TiO}_{0.7}\text{S}_{1.5}$  (points) et sa simulation (trait plein)

La marge d'erreur sur le rapport atomique S/Ti déduit de la simulation des spectres de rétrodiffusion est de l'ordre de 2 %. En revanche, pour le rapport atomique O/Ti, elle s'élève à 15%. Cette plus grande incertitude est liée au fait que la section efficace de l'oxygène est plus faible que celle du titane et du soufre. Il en résulte un pic moins bien défini sur le spectre. Pour l'écriture des formules chimiques, la teneur en titane a toujours été fixée égale à l'unité.

## II.2.2. La spectroscopie Raman

### II.2.2.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive basée sur l'effet Raman qui résulte de l'interaction de photons, issus d'une source de lumière monochromatique, avec des molécules [8]. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée : c'est ce qui se produit en spectroscopie infrarouge. En spectroscopie Raman, l'énergie des photons incidents  $h\nu_0$  est nettement supérieure à celles des vibrations moléculaires et cristallines qui sont situées dans l'infrarouge. Il n'y a donc pas d'absorption et seuls les processus de diffusion peuvent intervenir. Lorsque la collision entre le photon incident d'énergie  $h\nu_0$  avec une molécule est élastique, l'énergie du photon diffusé est inchangée. Ce processus le plus probable est celui de la diffusion Rayleigh de même fréquence que le rayonnement incident avec un retour du système à son état initial. La diffusion Raman correspond à une diffusion avec un changement de fréquence. Le système ne revenant pas à son état de vibration initial, il y a alors réémission d'une lumière à des fréquences  $\nu_{rs} = \nu_0 - \nu_v$  (Raman Stokes) et  $\nu_{ras} = \nu_0 + \nu_v$  (Raman anti-Stokes), les fréquences  $\nu_v$  correspondant aux transitions entre niveaux d'énergie de vibration pouvant par ailleurs être observées en infrarouge.

Le spectre Raman est une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines...

### II.2.2.2. Conditions opératoires

La technique de spectroscopie Raman consiste à appliquer un rayonnement électromagnétique visible monochromatique perpendiculairement à l'échantillon massif ou en couches minces. La couche mince est déposée sur silicium et doit avoir une épaisseur supérieure à  $2 \mu\text{m}$  pour que le substrat en silicium, qui a des pics très intenses, ne soit pas détecté. Les spectres Raman ont été obtenus avec un appareil Labran de micro-Raman confocal (DILOR). Le rayonnement est fourni par un laser continu He-Ne à argon ionisé. Nous avons utilisé la raie d'émission à  $632.8 \text{ nm}$  avec une puissance incidente de  $10 \text{ mW}$  sur un diamètre de  $2 \mu\text{m}$ . L'utilisation d'un filtre Notch pour le faisceau incident implique de n'avoir un spectre qu'à partir du nombre d'onde  $150 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour les analyses de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ , un filtre a été ajouté pour que la couche mince ne s'échauffe pas localement et ne soit pas altérée. La puissance du faisceau était alors réduite à 1 mW. Pour une couche mince  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  amorphe, avec un faisceau filtré, le spectre Raman présente des pics larges et diffus. Sans filtre, on obtient le spectre de l'anatase  $\text{TiO}_2$  cristallisé (Figure II.12), montrant ainsi que la couche mince s'est décomposée sous le faisceau et a cristallisé.

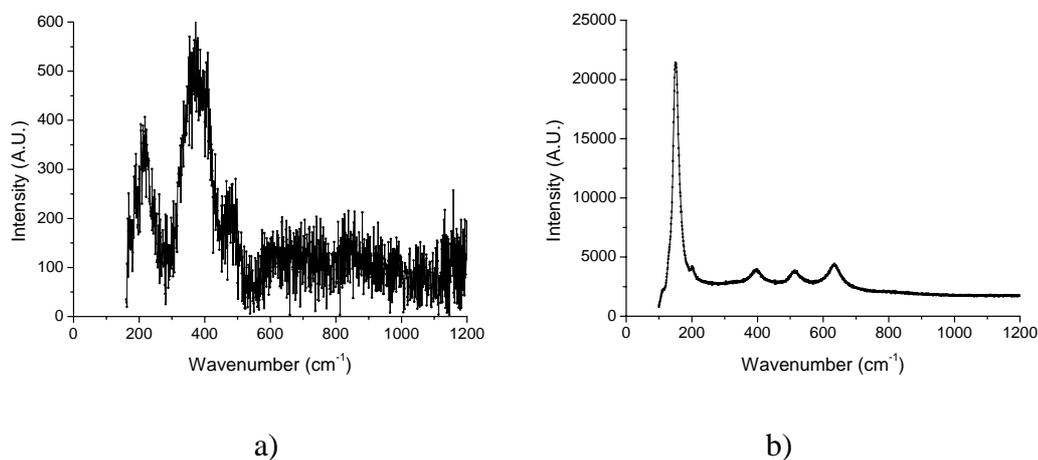


Figure II.12 : Spectre Raman d'une couche mince amorphe  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  a) sous un faisceau incident filtré, b) sous un faisceau incident non filtré

### II.2.3. L'étude des propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique des couches minces a été réalisée par cyclage galvanostatique afin d'évaluer principalement la tenue en cyclage et la capacité, deux caractéristiques importantes pour une future utilisation dans une microbatterie tout solide complète. Le cyclage a été effectué avec un électrolyte liquide plus facile à mettre en œuvre et permettant de récupérer plus facilement le matériau d'électrode positive par la suite. Certains essais ont été effectués avec un électrolyte solide.

#### II.2.3.1. Préparation de la batterie

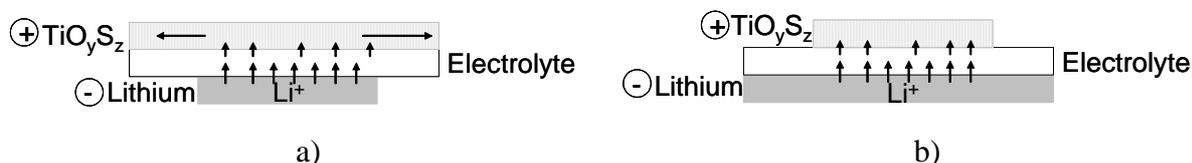
##### II.2.3.1.1. Cyclage avec un électrolyte liquide

La plupart des batteries au lithium utilise des électrolytes liquides non aqueux. Ils sont en général constitués d'un sel de lithium dissout dans un ou plusieurs solvants organiques. Les solvants organiques les plus utilisés sont des carbonates comme le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), l'éthylméthyl carbonate (EMC) et le propylméthyl carbonate (PMC). Les sels de lithium les plus connus sont  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  et  $\text{LiPF}_6$ . Ce dernier est le plus utilisé actuellement.

La chaîne électrochimique de ces travaux est du type :



Le lithium utilisé est du lithium métallique (fourni par SAFT) se présentant sous la forme d'une feuille de 0.3 mm d'épaisseur et découpé en disques de 13 mm de diamètre. L'électrolyte est une solution molaire de  $\text{LiPF}_6$  dans un solvant contenant de l'Éthyl Carbonate (EC) et du Diméthyl Ethyl Carbonate (DMC) en proportion équimolaire. L'électrode positive est du  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  déposée sur des disques d'acier inoxydable de 12 mm de diamètre pour les couches réalisées à Bordeaux et sur du papier aluminium découpé ensuite en disques de même diamètre pour les couches déposées à Grenoble. L'électrode positive (cathode) est plus petite que le lithium (anode). Cette configuration est la même que celle dans les microbatteries tout solide qui permet d'éviter une diffusion latérale des ions lithium dans le  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  (Figure II.13). Lorsque l'électrode positive est plus grande que l'électrode de lithium, dans le cas d'un électrolyte solide, les ions lithium diffusent latéralement dans la cathode (Figure II.13 a). Lorsque que l'anode est plus grande, toute l'électrode positive est en contact avec le lithium et les ions lithium sont plus facilement « disponibles » pour la désintercalation (Figure II.13 b).



**Figure II.13 :** Schéma de diffusion des ions lithium dans l'électrode positive en fonction de la taille des électrodes a)  $\text{TiO}_y\text{S}_z > \text{Li}$  et b)  $\text{TiO}_y\text{S}_z < \text{Li}$

Les deux électrodes et l'électrolyte sont ensuite assemblés en boîte sèche dans un container en Téflon représenté sur la Figure II.14. Afin d'éviter tout risque de court-circuit (lié par exemple à la croissance de dendrites à la surface du lithium), les électrodes sont séparées par du papier en fibre de verre imprégné d'électrolyte liquide. Le générateur est ensuite introduit dans un container en verre étanche muni de passages électriques.

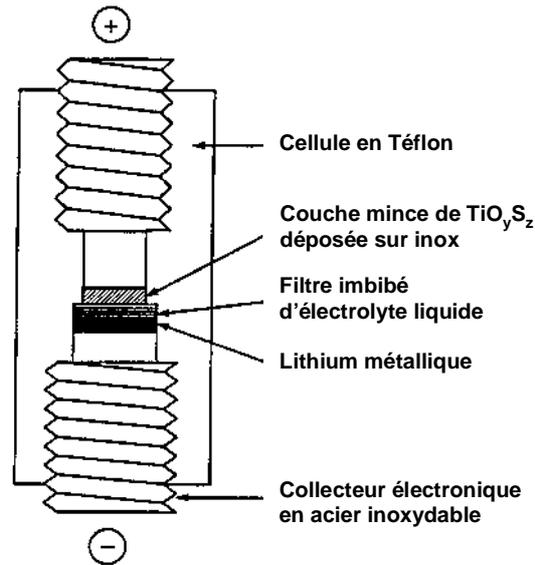
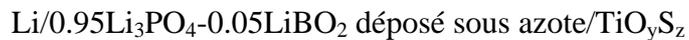


Figure II.14 : Schéma d'une batterie pour tester les performances électrochimiques des couches minces en électrolyte liquide

### II.2.3.1.2. Cyclage avec un électrolyte solide

La chaîne électrochimique est du type :



Les différentes couches minces sont déposées successivement sur un substrat en silicium sur lequel a été pulvérisé du titane métallique comme collecteur de courant (Figure II.15). La surface de la microbatterie varie de 25 à 100 mm<sup>2</sup>.

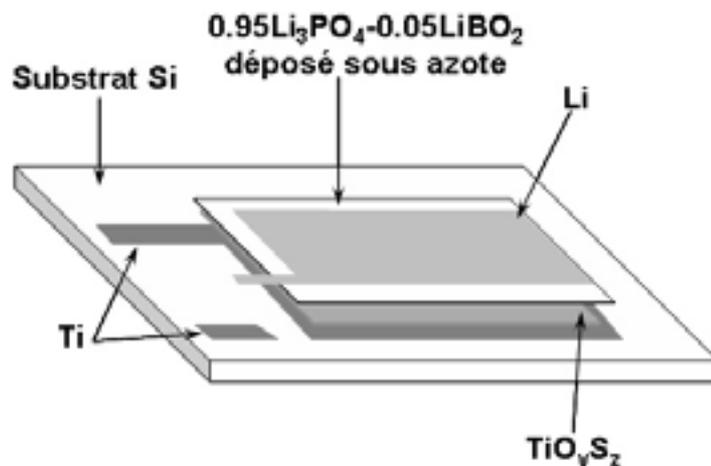


Figure II.15 : Empilement des différentes couches de la microbatterie cyclée dans notre étude

### II.2.3.1.3. Comparaison des cyclages avec un électrolyte liquide ou solide

La Figure II.16 présente une courbe de cyclage pour une couche  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  donnée avec un électrolyte liquide (a) et avec un électrolyte solide (b). Les courbes de cyclage sont comparables. Entre 0.6 et 1 ion lithium par unité formulaire sont insérés lors d'une décharge.

Pour l'électrolyte liquide, le taux d'ions lithium insérés de façon irréversible à la fin de la première décharge est plus important que pour le cyclage avec un électrolyte solide. Ceci est dû à la formation d'une couche de passivation aussi appelée « Solid Electrolyte Interface » (SEI). Cette couche se forme très souvent au niveau des anodes en graphite pour les batteries massives au lithium [9], mais aussi à l'interface électrolyte liquide/électrode positive. Elle est due à la décomposition partielle de l'électrolyte liquide et à la réaction de celui-ci avec les matériaux d'électrode. Ainsi, une partie des ions lithium participe à la croissance de cette couche lors de la décharge et non à l'insertion dans le matériau d'électrode positive. La dissolution de la SEI étant partielle lors de la première charge, nous observons alors une perte de capacité au premier cycle [10] (Figure II.17 a).

Pour l'électrolyte solide, les 0.1 ions lithium insérés de façon irréversible au premier cycle restent insérés dans le matériau cathodique. Ceci est dû à la transformation des paires disulfures  $\text{S}_2^{2-}$  en ions sulfures  $\text{S}^{2-}$  qui n'est pas totalement réversible pendant la charge et qui se produit quel que soit l'électrolyte (liquide ou solide) [10].

De plus, la courbe de cyclage en électrolyte liquide présente un décalage constant dû à la dissolution et la croissance constante de la couche de passivation qui n'est pas observé pour les cyclages en microbatteries complètes.

A part la capacité irréversible à la première décharge, le cyclage en électrolyte liquide est semblable à celui en électrolyte solide et les capacités obtenues après dix cycles décharge-charge sont du même ordre de grandeur ( $25 \mu\text{A.h.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  pour le cyclage avec l'électrolyte liquide avec 0.6 ion lithium échangé et  $27 \mu\text{A.h.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  pour l'électrolyte solide avec 0.7 ion lithium échangé, les différences s'expliquent par les incertitudes de mesure sur la masse de 10% et sur l'épaisseur de 30%) (Figure II.17). Il est donc légitime d'effectuer des cyclages en électrolyte liquide du matériau d'électrode positive en couches minces avant de les tester en microbatteries tout solide complètes.

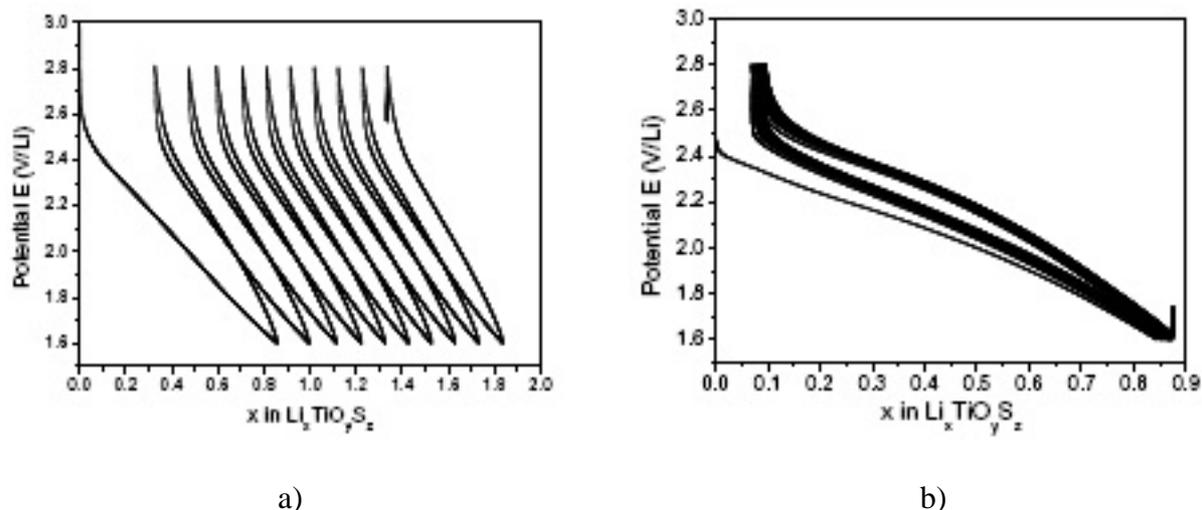


Figure II.16 : Courbe de cyclage entre 1.6-2.8 V/Li à une densité de courant de  $11.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  de a) Li/électrolyte liquide/  $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$  HEF 2 et de b) Li/électrolyte solide/ $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$  HEF 2

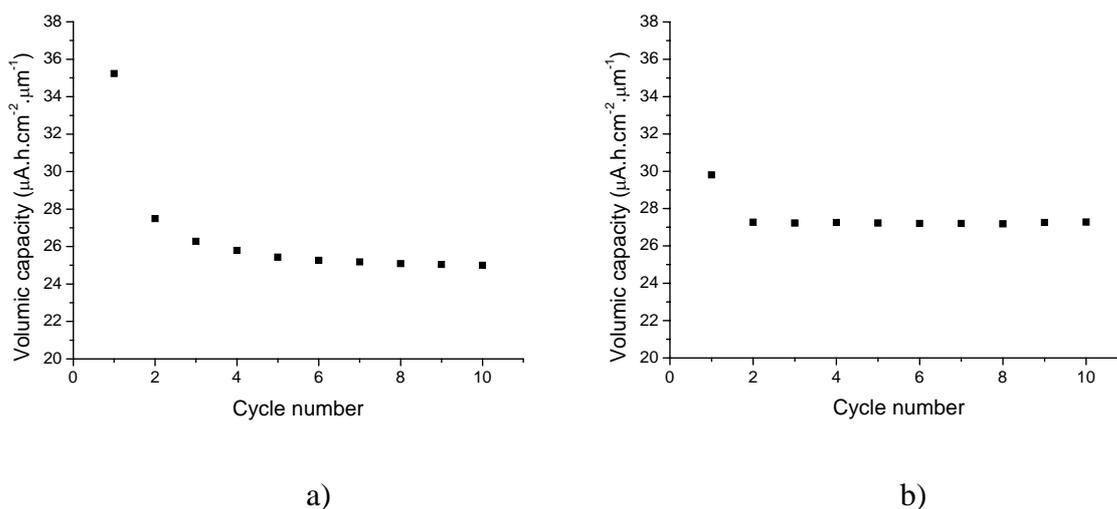


Figure II.17 : Capacité volumique en décharge des cellules : a) Li/électrolyte liquide/ $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$  HEF 2 et de b) Li/électrolyte solide/ $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$  HEF 2

### II.2.3.2. Conditions de test pour un cyclage en mode galvanostatique

Les tests électrochimiques ont été réalisés en mode galvanostatique. La batterie est soumise à un courant constant et l'évolution du potentiel est enregistrée en fonction du temps. Le cyclage des batteries ayant une couche mince cathodique réalisée à Bordeaux a été effectué à une densité de courant  $j = 3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et dans une fenêtre de potentiel 1-3 V/Li. Les couches minces cathodiques déposées à Grenoble et les microbatteries complètes ont été cyclées entre 1.6 et 2.8 V/Li à une densité de courant  $j = 11.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Compte tenu de l'incertitude sur la masse malgré l'utilisation d'une microbalance (précision : 1 µg) et l'épaisseur des couches minces déterminée au profilomètre, il en résulte une incertitude de l'ordre de 25% sur le nombre d'ions Li<sup>+</sup> intercalés dans le matériau hôte et de 20% sur la capacité volumique.

## II.2.4. Mesure de la conductivité ionique

### II.2.4.1. La conductivité ionique d'un matériau

La conductivité d'un matériau résulte de la somme de sa conductivité électronique  $\sigma_e$  et de sa conductivité ionique  $\sigma_i$ . Les verres conducteurs ioniques ont une conductivité électronique négligeable. Ainsi, la conduction est entièrement assurée par les ions qui se déplacent sous l'action d'un champ électrique.

La conductivité  $\sigma$  d'un matériau est donnée par la relation [11, 12] :

$$\sigma = n Z_e \mu \quad (a)$$

Où  $n$  est le nombre de porteurs de charge

$\mu$  est la mobilité des porteurs électriques

$Z_e$  est leur charge électrique

On a de plus la relation :

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_c}{kT}\right) \quad (b)$$

Où  $n_0$  est le nombre total d'ions

$\Delta E_c$  est l'énergie de création de porteurs mobiles

$k$  est la constante de Boltzmann

$T$  est la température de mesure

L'expression de la mobilité est déduite du coefficient de diffusion à partir de l'équation de Nernst-Einstein :

$$\mu k t = Z_e D \quad (c)$$

$$\text{avec } D = \alpha \lambda^2 \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_m}{kT}\right) \quad (d)$$

Où  $\alpha$  est un paramètre lié à la dimension du matériau

$\lambda$  est la distance moyenne du saut du porteur mobile

$\nu_0$  est la fréquence de saut

$\Delta E_m$  est l'énergie de migration des porteurs mobiles

En combinant les équations (a), (b), (c) et (d), on obtient :

$$\sigma = \left( \frac{\sigma_0}{T} \right) \exp \left( \frac{-E_a}{kT} \right) \quad (e)$$

avec  $\sigma_0 = (Z_e)^2 \lambda^2 n_0 v_0 \alpha$

$E_a = \Delta E_c + \Delta E_m$  l'énergie d'activation

Dans notre cas, la conductivité ionique a été étudiée entre 25°C et 100°C. Ce domaine de température est trop étroit pour que nous observions des variations notables du terme pré-exponentiel  $\sigma_0/T$ . Nous avons donc utilisé la relation suivante vérifiant une loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( \frac{-E_a}{kT} \right) \quad (f)$$

Cette expression permet une lecture directe de la conductivité ionique en fonction de la température et de déduire les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel.

#### *II.2.4.2. Détermination de la conductivité ionique par mesure d'impédance complexe*

Pour déterminer la conductivité ionique de nos matériaux, nous mesurons l'impédance d'une cellule électrode bloquante/matériau/électrode bloquante en fonction de la fréquence. Pour les verres massifs, nous avons pulvérisé une couche d'or en vis-à-vis de chaque côté de l'échantillon pour effectuer la mesure. Pour les couches minces vitreuses, le film de verre est déposé entre deux électrodes d'acier inoxydable.

La méthode de l'impédance complexe consiste à mesurer la variation de la partie imaginaire de l'impédance de l'échantillon et de sa partie réelle en fonction de la fréquence. L'allure des courbes fournit beaucoup d'informations sur les caractéristiques des systèmes mesurés. Plusieurs types de représentations des mesures d'impédance peuvent être utilisés [13]. La Figure II.18 montre des exemples de diagrammes de Nyquist ou de Bode.

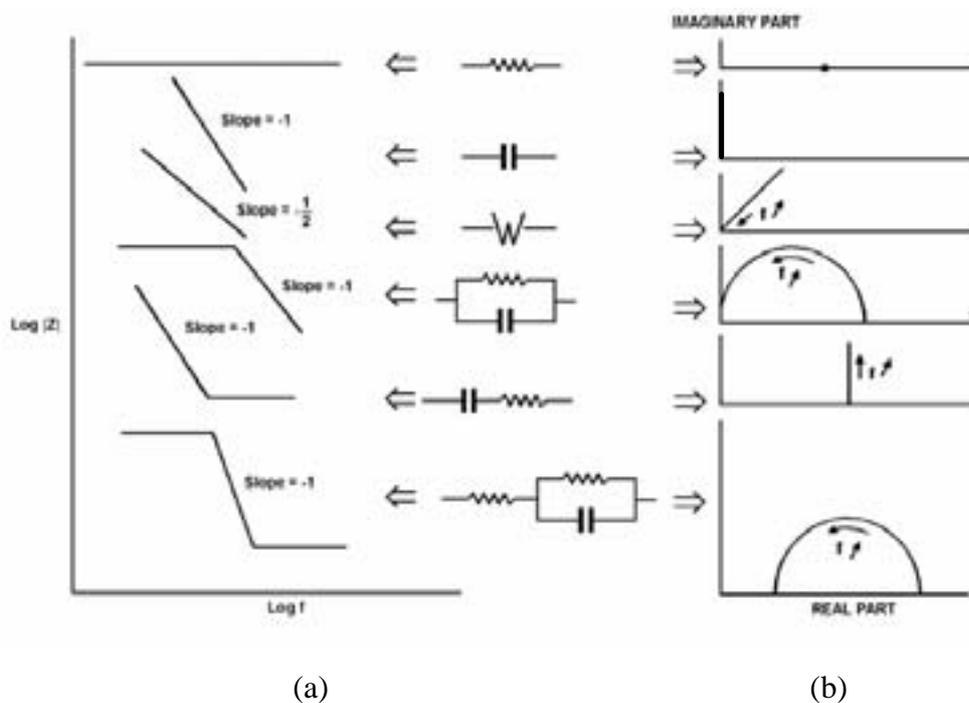


Figure II.18 : Diagrammes de Bode (a) et de Nyquist (b) pour différents exemples [14]

Dans le diagramme de Bode, le module et la phase sont tracés en fonction de la fréquence. Dans le diagramme de Nyquist ou plan complexe, la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de la partie réelle. L'avantage de ce dernier est que les données sont résumées sur un seul graphe, mais l'information sur l'impédance en fonction de la fréquence y est perdue. De plus, la forme des courbes dans le plan complexe est caractéristique de certains procédés : une droite de pente  $\pi/4$  correspond à un processus de diffusion, une résistance négative à de la passivation, un demi-cercle à une capacité en parallèle avec une résistance... Ces formes ne se retrouvent pas dans le diagramme de Bode. Dans certains cas, le diagramme de Bode peut être plus intéressant. Par exemple, si le module varie beaucoup avec la fréquence, cette représentation logarithmique est plus adaptée. Dans cette étude, nous avons choisi le diagramme de Nyquist pour représenter la mesure d'impédance complexe.

L'échantillon à étudier est placé dans un four dont la température est contrôlée par un thermocouple. Il est parcouru par un courant alternatif dont la fréquence varie entre  $1 \times 10^7$  Hz et 1 Hz et qui est produit par un générateur de fréquence (Solartron SI 1260).

Pour déterminer la résistance du matériau, nous utilisons un circuit équivalent permettant de modéliser la courbe expérimentale à l'aide d'un modèle mathématique. Le schéma de ce circuit est représenté sur la Figure II.19.

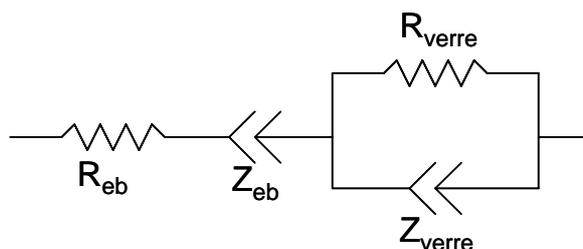


Figure II.19 : Schéma du circuit équivalent du système :  
électrode bloquante/verre/électrode bloquante

$R_{eb}$  correspond à la résistance des électrodes et  $Z_{eb}$  est le CPE (« Constant Element Phase ») à l'impédance des interfaces électrode bloquante/verre. Le CPE est utilisé à la place du condensateur. Il a été créé de manière empirique pour modéliser les impédances. Il peut être comparé à un condensateur ayant une « fuite » et se manifeste sur le diagramme de Nyquist par une droite non verticale.

Ce circuit équivalent permet d'ajuster le modèle mathématique au mieux à la courbe expérimentale (Figure II.20). Cette courbe est composée d'une partie à haute fréquence qui est un demi-cercle et d'une seconde partie à basse fréquence qui est une droite. Pour certaines mesures, la droite n'est pas présente sur la courbe expérimentale. Pour l'observer, il faudrait continuer la mesure à des fréquences plus basses.

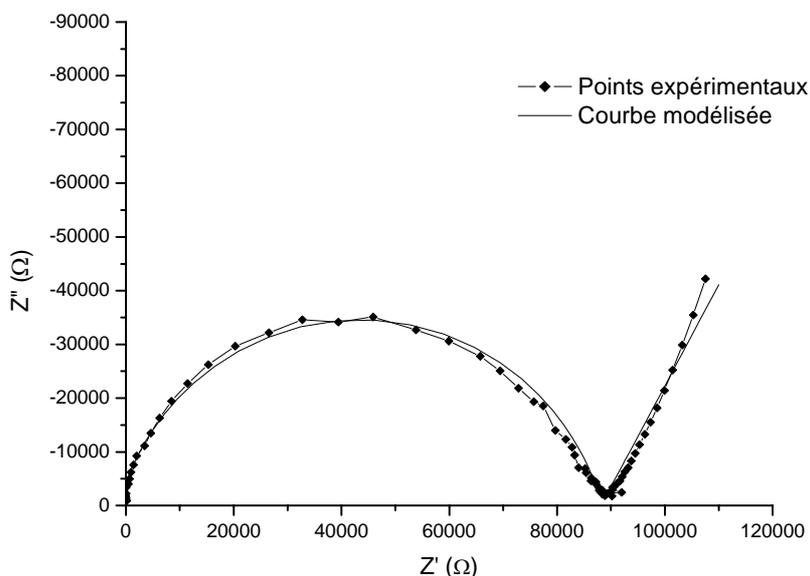


Figure II.20 : Courbe d'impédance type d'un échantillon, ici verre massif synthétisé à partir de  $0.2B_2O_3-0.2Li_3N-0.6Li_2SO_4$  à  $70^\circ C$  et courbe modélisée à l'aide du circuit équivalent

Pour calculer la conductivité ionique de notre échantillon, nous utilisons l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R_{\text{verre}}} \frac{e}{S} \quad (g)$$

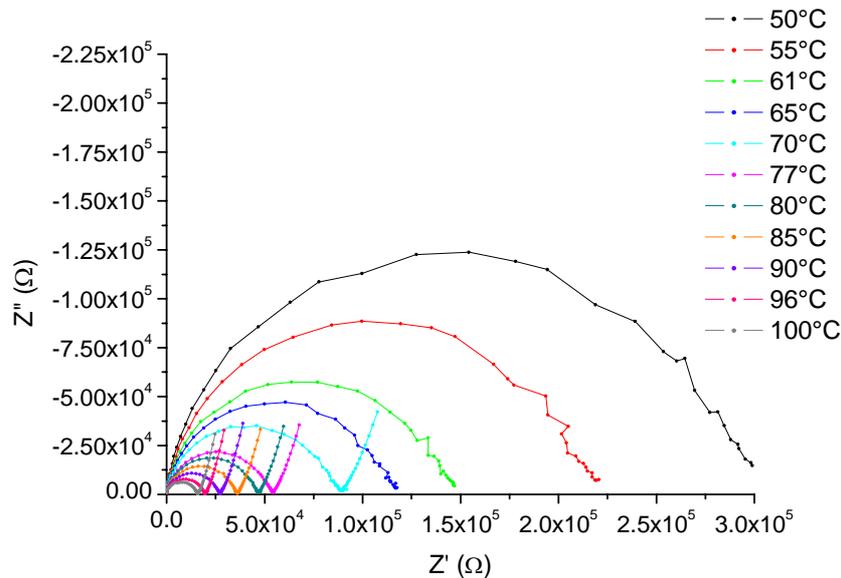
Où  $e$  représente l'épaisseur de l'échantillon

$S$  la surface en vis-à-vis des électrodes bloquantes

$R_{\text{verre}}$  est donné par l'ajustement du modèle mathématique à la courbe expérimentale

De plus, la conductivité ionique suivant une loi d'Arrhenius (équation (f)), il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la conductivité ionique.

Une série de diagrammes d'impédance complexe en fonction de la température est représentée sur la Figure II.21.



**Figure II.21 :** Diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le verre massif synthétisé à partir du mélange  $0.2\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{Li}_3\text{N-}0.6\text{Li}_2\text{SO}_4$

Ces courbes sont utilisées pour déterminer la résistance du verre en fonction de la température. Les conductivités ioniques sont ensuite calculées avec l'équation (g). Les valeurs obtenues sont utilisées pour tracer la fonction  $\ln(\sigma) = f(\frac{1}{T})$ . Par régression linéaire, la pente de la droite nous permet d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$ . Dans l'exemple de la Figure II.22,  $E_a$  est égale à 0.60 eV.

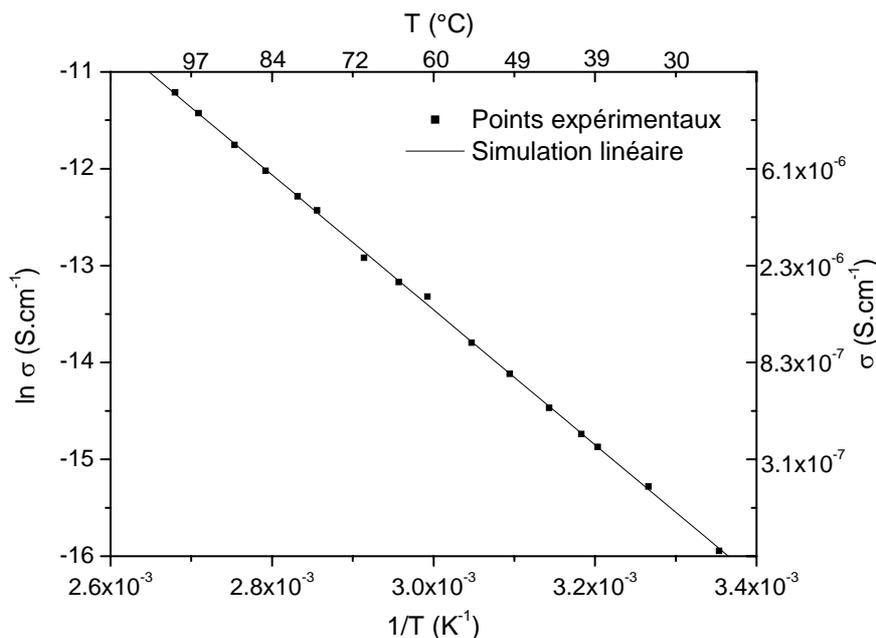


Figure II.22 : Diagramme d'Arrhenius obtenu pour le verre massif synthétisé à partir de  $0.2\text{B}_2\text{O}_3-0.2\text{Li}_3\text{N}-0.6\text{Li}_2\text{SO}_4$

## Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentées les techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces étudiées dans ce travail. Celles-ci ont été déposées par pulvérisation cathodique à effet magnétron. Pour l'électrode positive, la spectroscopie RBS sert à déterminer sa composition et la spectroscopie Raman, sa microstructure. Le cyclage du matériau d'électrode positive en couches minces a été effectué avec un électrolyte liquide qui est en accord avec les résultats électrochimiques d'un cyclage en microbatterie tout solide. Pour les verres massifs et en couches minces, la mesure de conductivité nous permet de choisir les compositions adéquates pour une utilisation en tant qu'électrolyte. Les méthodes de caractérisation fiables choisies pour une intégration industrielle seront précisées dans les prochains chapitres.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] A. Richardt and A.M. Durand, "Généralités sur les technologies de dépôt sous vide", in *Le vide-Les couches minces-Les couches dures*, ed. In Fine, Paris (1994)
- [2] S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur*, **M1 (660)**, 1 (1985)
- [3] A. Richardt and A.M. Durand, "Dépôts de couches minces par pulvérisation (sputtering)", in *Le vide - Les couches minces - Les couches dures*, ed. In Fine, Paris (1994)
- [4] M. Martin and F. Faverjon, *Thin Solid Films*, **398-399**, 572 (2001)
- [5] W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet, "Backscattering spectrometry", ed. Academic Press Inc, San Diego (1978)
- [6] G. Revel, *Techniques de l'ingénieur*, **P2 (563)**, 1 (1995)
- [7] L.R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **B15**, 227 (1986)
- [8] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt and F. Fillaux, *Techniques de l'ingénieur*, **P2 (865)**, 1 (1999)
- [9] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen and H. Teller, *Solid State Ionics*, **148**, 405 (2002)
- [10] M. H. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur and D. Gonbeau, *Solid State Ionics*, **176**, 1529 (2005)
- [11] H. L. Tuller, D. P. Button and D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **40**, 93 (1980)
- [12] A. Pradel and M. Ribes, *Materials Science and Engineering B*, 45 (1989)
- [13] C. Gabrielli, *Techniques de l'ingénieur*, **PE 2 (210)**, 1 (1994)
- [14] C. Gabrielli, *Solartron Instruments Farnborough*, (1990)

---

**Chapitre III : Synthèse et caractérisation des couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  utilisé comme électrode positive**

---



Dans ce chapitre, nous étudions le matériau  $TiO_yS_z$  pulvérisé en couches minces pour une utilisation comme électrode positive dans une microbatterie au lithium. Sont étudiées et comparées les couches minces déposées dans la machine pilote HEF à Grenoble par pulvérisation d. c. et dans la machine de pulvérisation r. f. de l'ICMCB à Bordeaux.

Pour la société HEF, nous recherchons une méthode de caractérisation fiable des couches  $TiO_yS_z$  permettant le transfert de procédé. L'objectif scientifique est de définir et de comprendre les caractéristiques des couches et leur qualité en fonction des paramètres de synthèse. Nous utilisons alors différentes techniques d'analyse. La composition de la couche mince et son homogénéité en épaisseur sont déterminées par la spectroscopie Auger. La pulvérisation est un mode de synthèse connu pour donner des couches minces mal cristallisées voire amorphes. La diffraction des rayons X permet alors de connaître la cristallinité des couches qui sont ensuite cyclées sans recuit. L'épaisseur des couches minces est mesurée par profilométrie afin d'évaluer la vitesse de dépôt, qui peut être un facteur de choix dans les paramètres de synthèse d'une couche au niveau industriel. La morphologie et la densité des couches de  $TiO_yS_z$  peuvent grandement varier selon les paramètres de dépôt. Elles sont observées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les couches minces sont ensuite cyclées en cellule à électrolyte liquide et en microbatteries tout solide. La capacité massique permet d'étudier le cyclage de la masse réelle de matériau, alors que la capacité volumique (ou surfacique) prend en compte tout le volume (ou toute la surface), quelle que soit la porosité de la couche. L'influence de l'orientation préférentielle et de la microstructure de la couche mince sur la capacité massique permet alors d'étudier le matériau  $TiO_yS_z$  actif. D'un point de vue industriel, l'intérêt concerne la capacité disponible sur la surface de l'électrode ou dans le volume. L'épaisseur et la masse volumique macroscopique sont étudiées comme facteur influençant le cyclage car elles peuvent varier selon les conditions de dépôt. La masse volumique macroscopique est la masse de la couche sur le volume total de la couche, quelle que soit sa porosité. L'objectif pratique est de déterminer les conditions de dépôt conduisant à la meilleure capacité réversible pour la plus faible résistance interne de la microbatterie.

### **III.1. Etude de l'influence des conditions de dépôt pour les couches minces $\text{TiO}_y\text{S}_z$**

---

Des couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont été déposées par pulvérisation diode à tension continue dans la machine pilote HEF. Nous avons fait varier les conditions de dépôt afin d'étudier leur influence sur les propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques des couches minces. Les différents paramètres sont les débits des gaz ( $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), le mode de pulvérisation (pulsé ou non), l'épaisseur des couches et le chauffage intentionnel des substrats pendant le dépôt ou un post-chauffage des couches minces (Tableau III.1). Le but de ces chauffages est de faire dégazer la surface et d'éliminer toute trace d'hydrogène résiduel. Le chauffage est contrôlé par la tension appliquée à l'élément chauffant que l'on appelle ici la tension de chauffage. Pour une tension de chauffage de 60 V, la température du substrat est de 80°C et pour 80 V, elle est de 120°C. La pression totale dans l'enceinte est fixée empiriquement à 1 Pa pour avoir des couches minces avec les meilleures propriétés mécaniques. La densité de puissance appliquée à la cible est fixée à 4.4  $\text{W.cm}^{-2}$ . Si elle est plus élevée, il faut augmenter la pression dans l'enceinte afin de stabiliser le plasma.

Les conditions standard de dépôt sont un débit de gaz  $\text{H}_2\text{S}$  de 45  $\text{mL.min}^{-1}$ , un débit d'argon de 29  $\text{mL.min}^{-1}$  et un débit d'oxygène de 1.5  $\text{mL.min}^{-1}$ , avec une tension de chauffage de 80 V, la pulvérisation s'effectuant en mode pulsé (HEF 1, 2, 3 et 20).

Tableau III.1 : Influence des paramètres de dépôt sur la composition des couches minces déposées dans la machine HEF et sur la vitesse de dépôt

	Débit H <sub>2</sub> S (mL.min <sup>-1</sup> )	Débit Ar (mL.min <sup>-1</sup> )	Débit O <sub>2</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )	Tension de chauffage (V)	Mode	Epaisseur (µm)	Vitesse de dépôt (µm.h <sup>-1</sup> )	Composition	O/S
HEF 9	45	29	0	80	pulsé	1.4	7	TiO <sub>0.1</sub> S <sub>1.8</sub>	0.06
HEF 10	45	29	0	80	pulsé	7	7	TiO <sub>0.2</sub> S <sub>1.6</sub>	0.13
HEF 1	45	29	1.5	80	pulsé	1.4	7	TiO <sub>0.5</sub> S <sub>1.6</sub>	0.31
HEF 2	45	29	1.5	80	pulsé	4.8	8	TiO <sub>0.6</sub> S <sub>1.6</sub>	0.38
HEF 3	45	29	1.5	80	pulsé	7.2	7.2	TiO <sub>0.2</sub> S <sub>1.9</sub>	0.11
HEF 20	45	29	1.5	80	pulsé	16	8	TiO <sub>0.2</sub> S <sub>1.8</sub>	0.11
HEF 13	34	29	1.5	80	pulsé	4.7	7.8	TiO <sub>0.2</sub> S <sub>1.8</sub>	0.11
HEF 14	55	29	1.5	80	pulsé	4.5	7.5	TiO <sub>0.2</sub> S <sub>1.9</sub>	0.11
HEF 21	45	29	4	80	pulsé	1.5	3	TiO <sub>0.6</sub> S <sub>0.9</sub>	0.67
HEF 22	45	29	4	80	pulsé	3.2	2.4	TiO <sub>0.5</sub> S <sub>1.1</sub>	0.45
HEF 4	60	0	0	80	pulsé	2.8	4.7	TiO <sub>0.1</sub> S <sub>1.8</sub>	0.06
HEF 5	80	0	0	80	pulsé	2.5	4.2	TiO <sub>0.1</sub> S <sub>1.9</sub>	0.05
HEF 6	60	0	1.5	80	pulsé	2.1	3.5	TiO <sub>0.2</sub> S <sub>1.8</sub>	0.11
HEF 7	45	29	0	60	pulsé	4.8	8	TiO <sub>0.1</sub> S <sub>1.8</sub>	0.06
HEF 8	45	29	1.5	60	pulsé	5	8.3	TiO <sub>0.3</sub> S <sub>1.9</sub>	0.16
HEF 15	45	29	0	80	d. c. (non pulsé)	7	11.7	TiO <sub>0.1</sub> S <sub>1.9</sub>	0.05
HEF 16	45	29	1.5	80	d. c. (non pulsé)	6.7	11.2	TiO <sub>0.2</sub> S <sub>1.9</sub>	0.11
HEF 17	45	29	0	Post chauffage (60 V)	pulsé	4.9	8.2	TiO <sub>0.2</sub> S <sub>1.8</sub>	0.11
HEF 18	45	29	0	Post chauffage (60 V)	d. c. (non pulsé)	6.8	11.3	TiO <sub>0.1</sub> S <sub>1.7</sub>	0.06
HEF 19	45	29	1.5	Post chauffage (60 V)	pulsé	5	8.3	TiO <sub>0.2</sub> S <sub>1.9</sub>	0.11

En parallèle, des couches minces de  $TiO_yS_z$  ont été synthétisées dans le groupe 2 de l'ICMCB par pulvérisation radiofréquence (r. f.) avec un débit d'oxygène variant de 0 à 3 mL.min<sup>-1</sup> (Tableau III.2). La pression totale dans l'enceinte était de 0.7 Pa et la densité de puissance appliquée à la cible de  $TiS_2$  de 1.3 W.cm<sup>-2</sup>.

Tableau III.2 : Influence des paramètres de dépôt sur sa vitesse et sur la composition des couches minces  $TiO_yS_z$  déposées à l'ICMCB par pulvérisation r. f.

	Débit Ar (mL.min <sup>-1</sup> )	Débit O <sub>2</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )	Epaisseur (μm)	Vitesse de dépôt (nm.h <sup>-1</sup> )	Composition	O/S
<i>P167</i>	30	0	0.67	305	TiO <sub>0.4</sub> S <sub>1.7</sub>	0.24
<i>P170</i>	30	0.3	0.76	161	TiO <sub>0.5</sub> S <sub>1.5</sub>	0.33
<i>P171</i>	30	3	0.09	45	TiO <sub>2.9</sub> S <sub>0.1</sub>	29

### III.1.1. La composition et la vitesse de dépôt

Les tableaux précédents regroupent, pour les couches minces  $TiO_yS_z$  synthétisées dans la machine pilote HEF et à l'ICMCB, leurs conditions de pulvérisation ainsi que leur composition déterminée par microsonde ou RBS et Auger et leur vitesse de dépôt calculée à partir de l'épaisseur mesurée au profilomètre.

Les compositions déterminées par microsonde ou RBS et Auger pour un même échantillon donnent le même résultat. Pour les analyses Auger, un sas de transfert adapté permet d'éviter tout contact des échantillons avec l'air, mais il apparaît alors que le court passage à l'air pour la RBS ou la microsonde ne modifie pas la composition. La spectroscopie Auger a souvent été utilisée car elle est plus accessible et plus facilement disponible, étant située à l'ICMCB. De plus, contrairement à la RBS où la couche mince déposée sur du carbone doit être fine (200 nm), la spectroscopie Auger permet d'analyser la couche mince avec l'épaisseur et le substrat (silicium) utilisés pour les microbatteries tout solide.

#### III.1.1.1. Composition des couches HEF

La spectroscopie Auger a permis de vérifier l'homogénéité des couches minces en épaisseur. Une couche a été déposée par PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) à partir d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) sur les couches d'oxysulfure de titane pulvérisées dans la machine pilote HEF afin de les protéger pendant le transport (Figure III.1). La couche de protection dite « HMDSO », ainsi que celle de  $TiO_yS_z$  sont homogènes. Une

zone de transition existe entre les deux couches. Le carbone présent dans les couches HEF est probablement dû à des remontées d'huile de la pompe à palettes pendant le pompage.

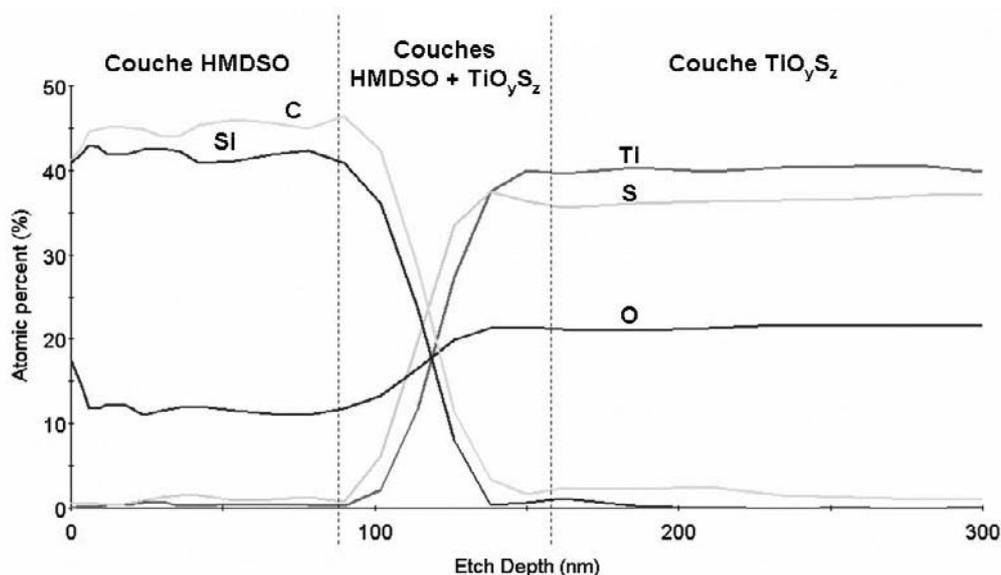
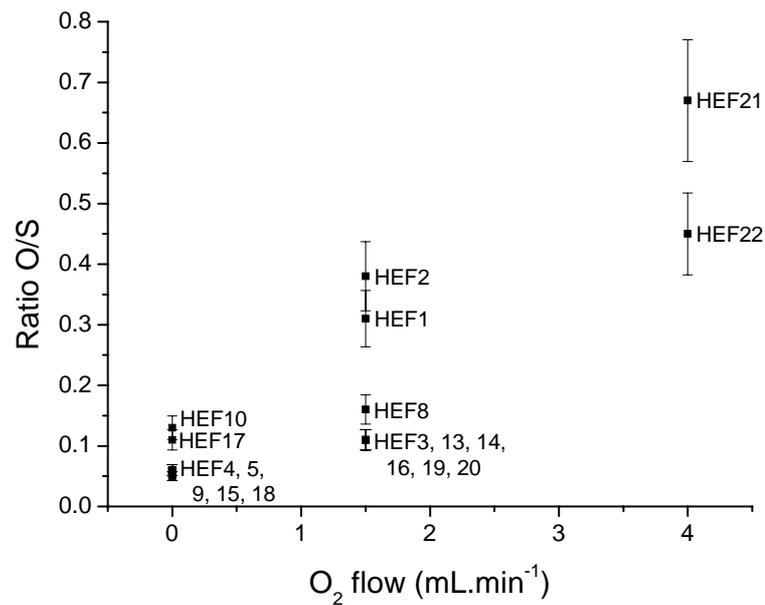


Figure III.1 : Profil Auger d'une couche  $TiO_{0.6}S_{0.9}$  (HEF 21,  $e = 1.5 \mu m$ ), protégée par une couche « HMDSO », montrant l'homogénéité en composition dans l'épaisseur

Les résultats des couches HEF montrent que le taux d'oxygène (rapport O/S) augmente avec le débit du gaz oxygène dans l'enceinte de pulvérisation (Figure III.2). Toutefois, même lorsque ce débit est nul, les couches contiennent de l'oxygène. Ceci est dû à la pollution de l'enceinte par l'eau et les gaz résiduels adsorbés sur les parois, en dépit d'une mise sous vide poussé avant toute pulvérisation ( $7 \times 10^{-4}$  Pa). L'oxygène introduit ou résiduel réagit en permanence avec la cible et forme une couche oxygénée à sa surface. Cette surface modifiée est pulvérisée et vient se déposer sur le substrat, participant ainsi à la croissance de la couche mince. Lorsque l'oxygénation de la cible de titane métallique est plus importante que sa sulfuration, les couches sont riches en oxygène. Pour les couches HEF 1 et 2 présentant un taux d'oxygène élevé pour un débit d'oxygène moyen, il se pourrait que la cible ait été beaucoup plus polluée par l'oxygène résiduel pour le dépôt de ces premières couches. Il semble que les autres paramètres de pulvérisation comme les débits des gaz argon et  $H_2S$ , le mode pulsé ou le chauffage n'influencent pas la composition des couches minces.



**Figure III.2 :** Evolution du taux d'oxygène dans les couches minces  $TiO_yS_z$  HEF en fonction du débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation

### III.1.1.2. Vitesse de dépôt des couches HEF

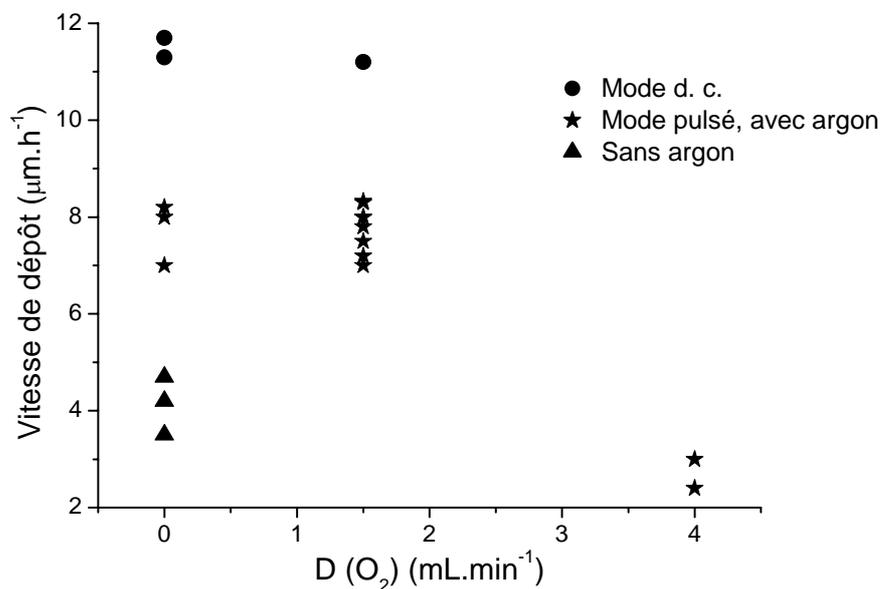
La valeur moyenne de la vitesse de dépôt des couches minces HEF d'oxysulfure de titane déposées dans les conditions standard se situe autour de  $7-8 \mu\text{m.h}^{-1}$  (Figure III.3). Cette vitesse est identique lorsqu'il n'y a pas d'oxygène introduit dans l'enceinte (HEF 9 et 10), quel que soit le débit d' $H_2S$  (HEF 13 et 14) et que le substrat soit chauffé avec une tension de chauffage de 60 ou 80 V ou post-chauffé (HEF 7,8, 17 et 19).

Cette valeur diminue autour de  $2.5 \mu\text{m.h}^{-1}$  pour un débit important d'oxygène de  $4 \text{ mL.min}^{-1}$  (HEF 21 et 22). Cette tendance a déjà été observée pour des couches minces de  $TiO_2$  pulvérisées à partir d'une cible de titane métallique sous argon et oxygène [1]. Cela peut être lié au fait que la masse de l'argon est plus proche de celle du soufre que de l'oxygène, ce qui facilite le transfert d'énergie entre l'ion incident et la particule éjectée. Par ailleurs, les oxydes en général se déposent lentement, peut-être à cause de l'énergie de la liaison Ti-O. Le rendement de la pulvérisation est alors meilleur avec une cible soufrée qu'avec une cible oxygénée.

La vitesse de dépôt est aussi plus faible lorsqu'il n'y a pas d'argon dans l'enceinte de pulvérisation (HEF 4, 5 et 6). Elle est de  $3.5 \mu\text{m.h}^{-1}$  pour un gaz de décharge contenant  $O_2$  et  $H_2S$  et  $4.5 \mu\text{m.h}^{-1}$  avec seulement du sulfure d'hydrogène. L'argon est l'atome le plus facile

à ioniser dans le plasma en raison de sa faible énergie d'ionisation. Sans argon dans le plasma, l'ionisation est plus difficile et donc ralentie et le bombardement ionique de la cible est réduit. Le nombre de particules éjectées de la surface et participant à la formation de la couche mince diminue et par la même occasion, la vitesse de dépôt.

Pour les pulvérisations réalisées en mode d. c. (non pulsé), la vitesse de dépôt est plus élevée ( $11 \mu\text{m.h}^{-1}$ ) (HEF 15, 16 et 18). En mode pulsé, la polarisation de la cible est arrêtée périodiquement afin de décharger la surface de la cible et les particules ne sont plus éjectées pendant ce temps. En mode non pulsé, la puissance est constante et la cible est bombardée en permanence. Il n'y a pas d'interruption pendant le dépôt et la pulvérisation est plus rapide.



**Figure III.3 :** Evolution de la vitesse de dépôt dans les couches minces  $TiO_yS_z$  HEF en fonction du débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation et des paramètres de dépôt

### III.1.1.3. Composition et vitesse de dépôt des couches ICMCB

Pour les couches minces synthétisées au laboratoire ICMCB (Tableau III.2), les mêmes tendances que pour les couches HEF sont observées. Les couches sont homogènes en composition dans l'épaisseur (Figure III.4). La composition en oxygène des couches minces de  $TiO_yS_z$  augmente avec le débit en oxygène.

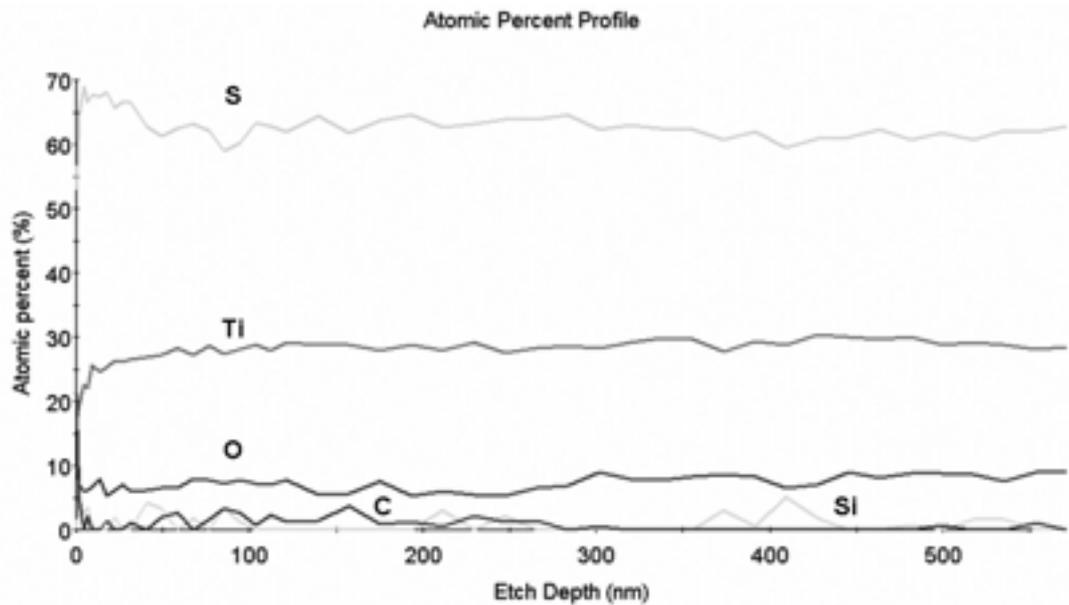


Figure III.4 : Profil Auger de la couche P167  $TiO_{0.4}S_{1.7}$  ( $e = 0.67 \mu m$ )

La couche P171, déposée avec  $D_{O_2} = 3 \text{ mL.min}^{-1}$ , est très riche en oxygène. Pour les mêmes raisons que les couches HEF, une couche déposée sans oxygène dans les gaz de décharge (P167) est tout de même oxygénée. De plus, l'analyse Auger de la poudre  $TiS_2$  (Aldrich) de la cible pulvérisée montre qu'elle contient un peu d'oxygène ( $O/S = 0.03$ ) qui participe à l'oxygénation des couches minces (Figure III.5). Par ailleurs, plus le débit d'oxygène augmente et plus la vitesse de dépôt diminue.

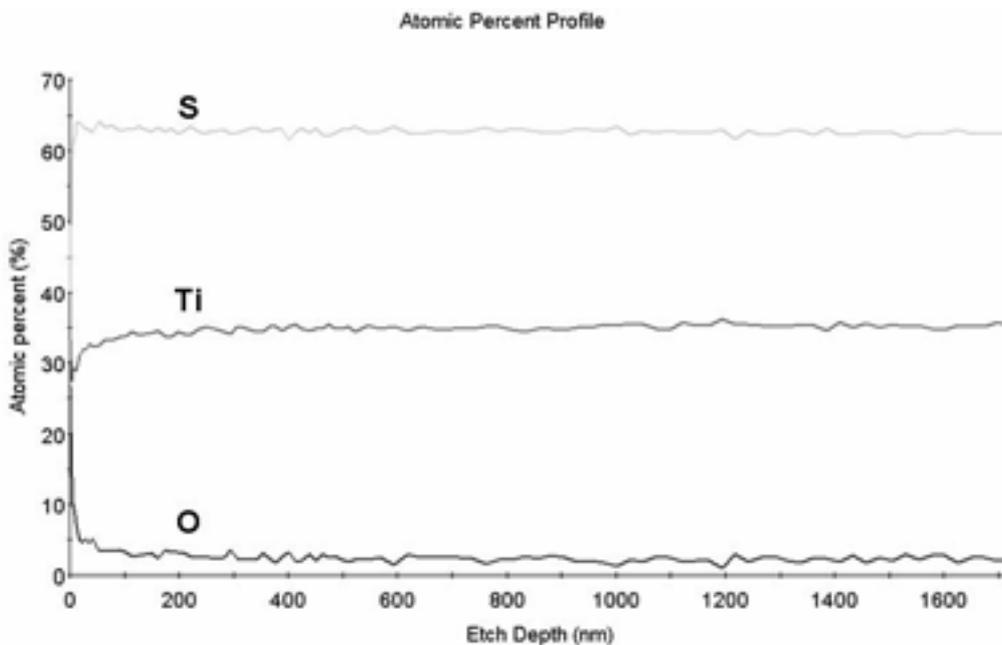


Figure III.5 : Profil Auger de la poudre  $TiS_2$  Aldrich

Toutefois, si la densité de puissance appliquée à la cible de  $\text{TiS}_2$  pendant la pulvérisation des couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  est trop élevée ( $2.5 \text{ W.cm}^{-2}$ ), les couches obtenues sont très soufrées, jusqu'à  $\text{TiO}_{0.8}\text{S}_8$ , ce qui pourrait s'expliquer par la présence de chaînes  $\text{S}_n^{2-}$  (Figure III.6). C'est aussi le cas lorsque le refroidissement de la cible est insuffisant. En effet, la température de la cible s'élève et le soufre semble s'évaporer (température de fusion à  $113^\circ\text{C}$ ). De plus, nous avons récupéré du soufre moléculaire  $\text{S}_8$  (poudre jaune) en sortie du pompage de l'enceinte.

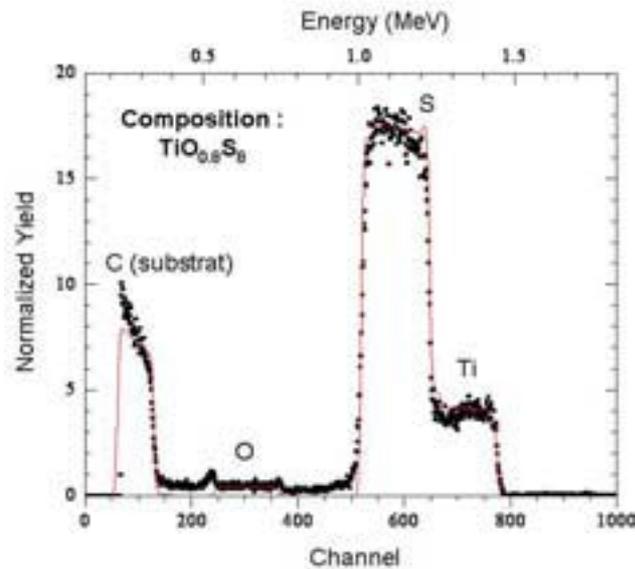


Figure III.6 : Spectre RBS d'une couche  $\text{TiO}_{0.8}\text{S}_8$  pulvérisée au laboratoire ICMCB avec une densité de puissance de  $2.5 \text{ W.cm}^{-2}$

### III.1.2. La masse volumique macroscopique et la morphologie

La morphologie des couches minces a été étudiée par microscopie électronique à balayage en observant leur surface et leur épaisseur. Différents types de microstructure ont été distingués selon la rugosité et la morphologie de la surface et la masse volumique macroscopique de la couche mince (Figure III.7). Cette dernière a été calculée à partir de la masse mesurée avec une microbalance et de l'épaisseur totale de la couche mince déterminée par profilométrie. Son incertitude est de 30%, principalement due à la mesure de l'épaisseur. La masse volumique microscopique est plus faible car les couches sont poreuses.

Les couches déposées en mode pulsé, sous argon, avec  $D(\text{O}_2) = 0$  ou  $1.5 \text{ mL.min}^{-1}$ , présentent une morphologie colonnaire avec des grains allongés et fins entrelacés de façon aléatoire (Figure III.7 a). Ces couches sont plutôt poreuses. Leur masse volumique macroscopique  $\mu$  est de  $2 \pm 0.6 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Les couches minces post-chauffées ou pulvérisées en mode non pulsé (HEF 15 à 19) possèdent une morphologie de type « rose des sables » (Figure III.7 b). Les grains ont une croissance perpendiculaire aux colonnes. Les couches sont poreuses avec  $\mu = 1.5 \pm 0.5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Les couches HEF 4, 5 et 6 déposées avec un plasma ne contenant pas d'argon ont une morphologie de type « chou-fleur » (Figure III.7 c). Les grains sont des sphères agglomérées. La densité de ces couches minces est plus élevée que pour des couches colonnaires ( $\mu = 3 \pm 0.9 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Les couches sont très denses pour les dépôts effectués sous un débit d'oxygène important (HEF 21 et 22) (Figure III.7 d). Cette tendance à former des couches denses avec un taux d'oxygène élevé a déjà été observée pour des couches minces de  $TiO_yS_z$  [2] et de  $WO_yS_z$  [3] déposées par pulvérisation radiofréquence à effet magnétron.

L'énergie des particules arrivant sur le substrat dépend de la pression totale dans l'enceinte et de la température du substrat. Elle a une influence sur la morphologie des couches (Diagramme de Thornton [4]). Mais, les pulvérisations des couches de cette étude ont eu lieu à la même pression totale. Toutefois, la vitesse de dépôt et donc la température du substrat varient. Elles sont plus élevées pour les couches poreuses (colonnaires et « rose des sables ») et faibles pour les couches plus denses (« chou-fleur » et très dense) (Figure III.8). Lorsque la vitesse de dépôt est élevée, le substrat s'échauffe localement à cause du bombardement des particules, ce qui favorise une couche cristallisée et une croissance colonnaire poreuse. A l'inverse, avec une vitesse de dépôt faible, la couche est moins cristallisée et plus dense.

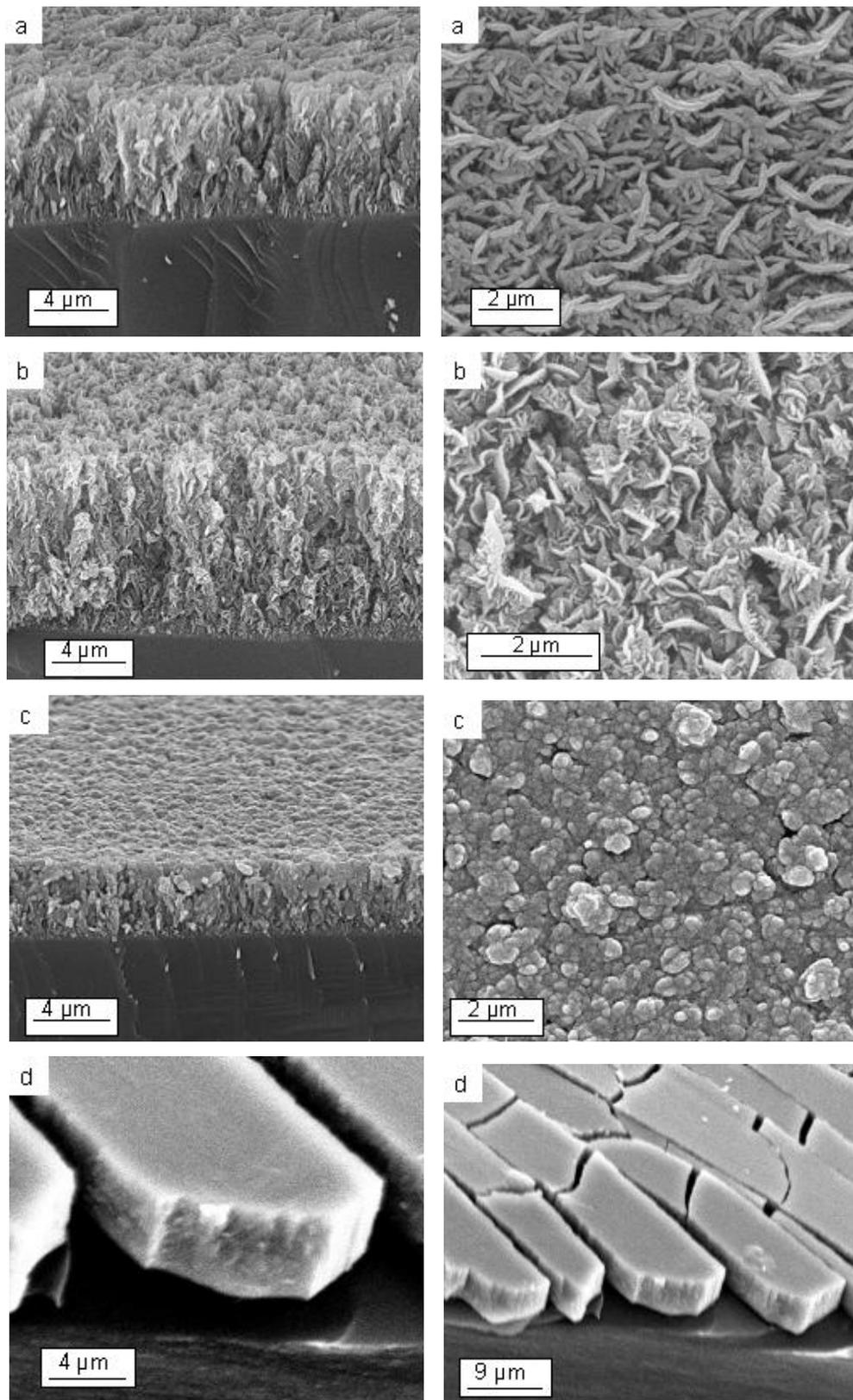


Figure III.7 : Images MEB des couches minces  $TiO_yS_z$  a) HEF 2 ( $e = 4.8 \mu m$ ): colonnaire, b) HEF 15 ( $e = 7 \mu m$ ) : « rose des sables », c) HEF 4 ( $e = 2.8 \mu m$ ) : « chou-fleur », d) HEF 22 ( $e = 3.2 \mu m$ ) : très dense (la couche est fracturée pour une meilleure observation)

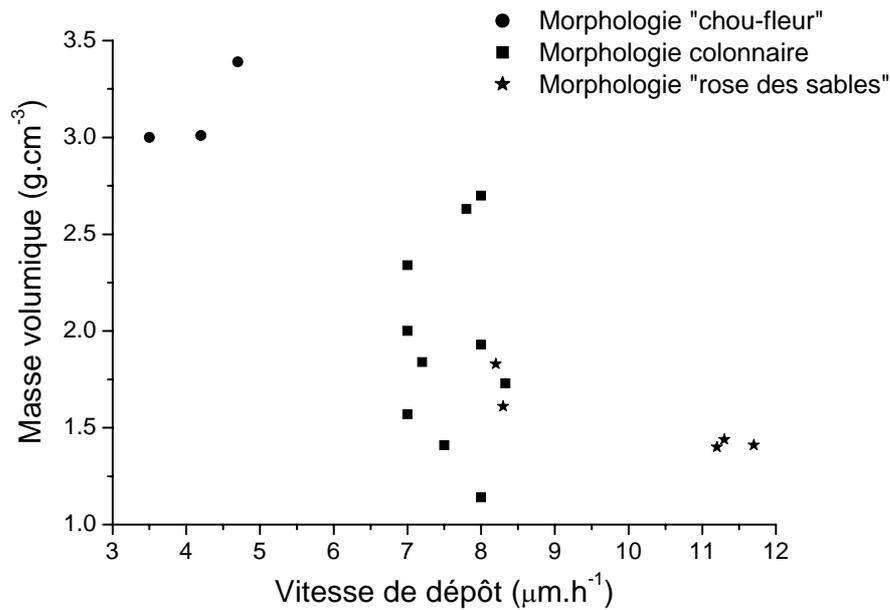


Figure III.8 : Evolution de la densité des couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  HEF en fonction de la vitesse de dépôt

Les couches déposées par pulvérisation radiofréquence à effet magnétron à l'ICMCB ont toutes des morphologies très denses quel que soit le débit d'oxygène (Figure III.9). Leur masse volumique macroscopique est d'environ  $2.5 \pm 0.8 \text{ g.cm}^{-3}$ . Leur vitesse de dépôt est beaucoup plus faible (de  $0.045$  à  $0.3 \text{ μm.h}^{-1}$ ) que les couches pulvérisées dans la machine pilote HEF, ce qui favorise des couches denses.

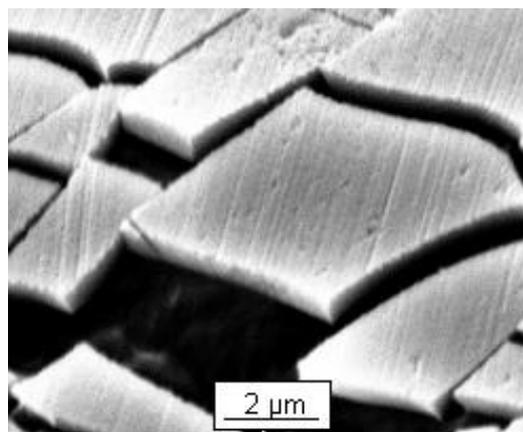


Figure III.9 : Images MEB de la couche mince P167  $\text{TiO}_{0.4}\text{S}_{1.7}$  ( $e = 0.67 \text{ μm}$ ) (la couche est fracturée pour une meilleure observation)

Les spectres Auger des couches minces peuvent permettre d'avoir une idée de leur porosité. Pour les couches minces HEF, une couche de protection « HMDSO » d'environ 100 nm d'épaisseur a été déposée. La zone de pénétration de la couche de protection dans la couche mince  $TiO_yS_z$  révèle la porosité de la couche. En effet, pour les couches poreuses (morphologie colonnaire ou rose des sables), le profil de composition n'est stable qu'à une profondeur de 400 nm (Figure III.10). La couche de protection a donc diffusée jusqu'à cette profondeur, démontrant la porosité de la couche. Pour les couches denses (morphologie « chou-fleur »), la composition de la couche est homogène à une profondeur de 200 nm (Figure III.11) et pour les couches très denses, il y a une rupture assez nette entre la couche « HMDSO » et celle de  $TiO_yS_z$  à 100 nm (Figure III.12). L'analyse Auger d'une couche de  $TiO_yS_z$  protégée permet donc à la fois de déterminer la composition de la couche ainsi que sa porosité et sa rugosité. Elle pourrait donc être une méthode de caractérisation fiable pour la mise en place d'un procédé industriel et son transfert dans des équipements divers.

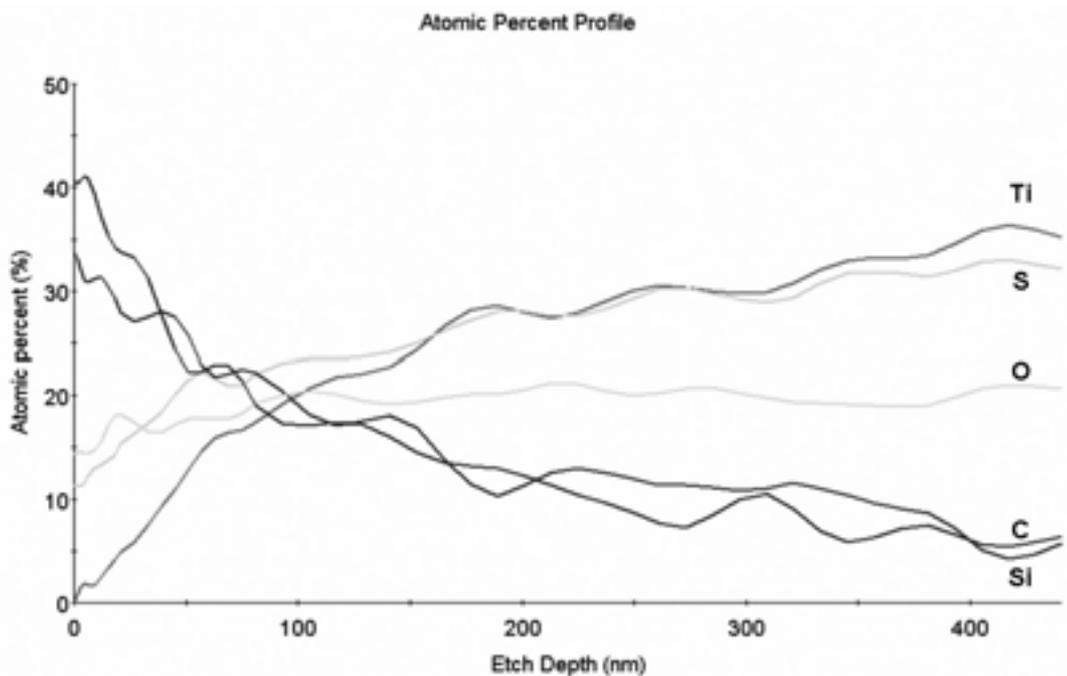


Figure III.10 : Profil Auger de la couche HEF 2  $TiO_{0.6}S_{1.6}$  ( $e = 4.8 \mu m$ ) avec une morphologie colonnaire

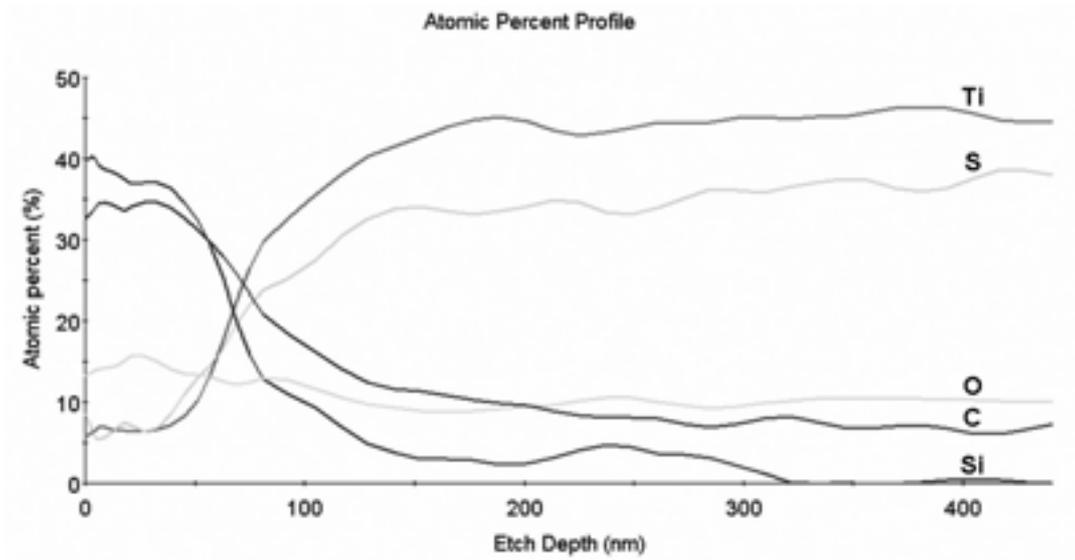


Figure III.11 : Profil Auger de la couche HEF 4  $TiO_{0.1}S_{1.8}$  ( $e = 2.8 \mu m$ ) (morphologie « chou-fleur »)

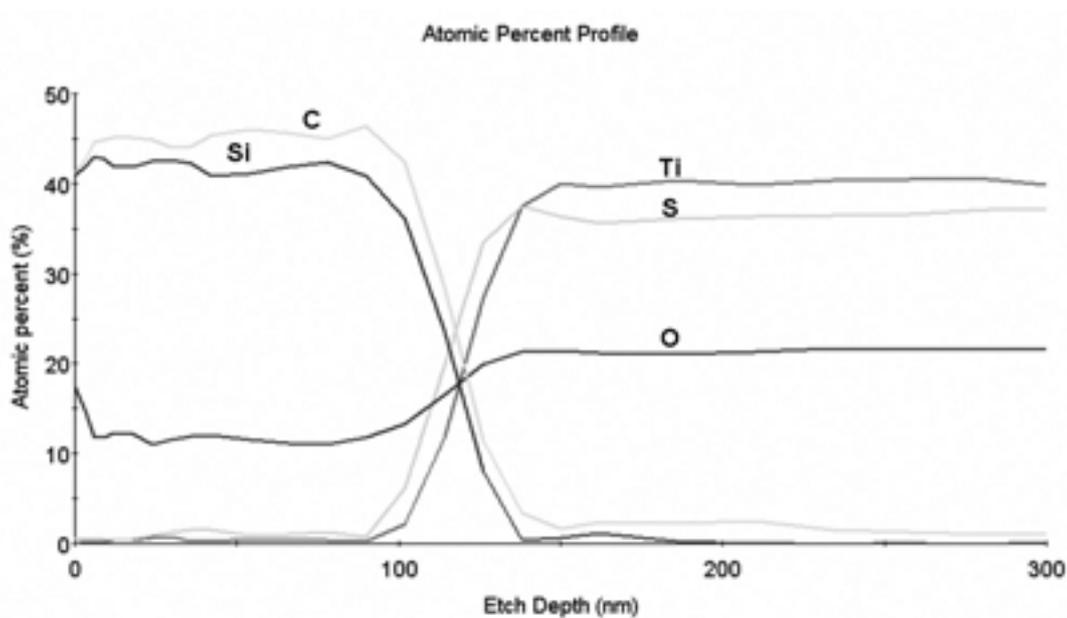
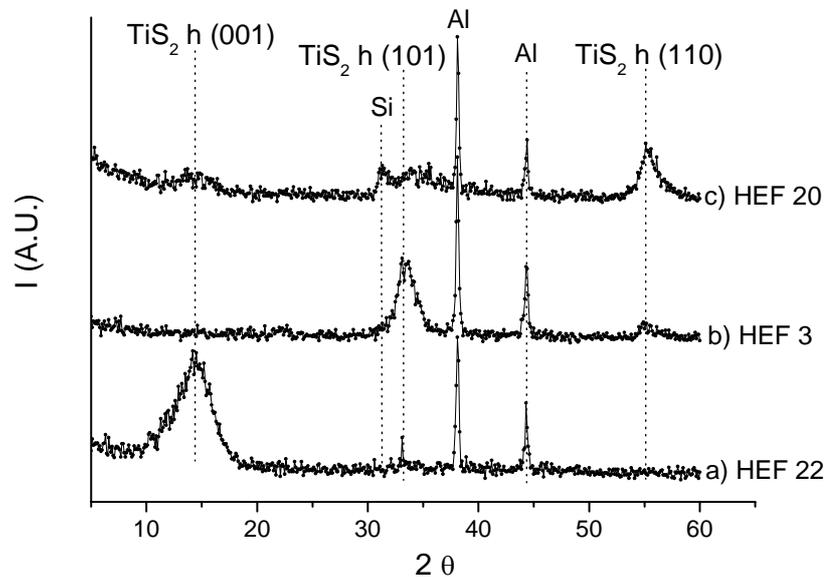


Figure III.12 : Profil Auger de la couche HEF 21  $TiO_{0.6}S_{0.9}$  ( $e = 1.5 \mu m$ ) avec une morphologie très dense

### III.1.3. L'orientation préférentielle des feuillets par rapport au substrat

Les couches minces HEF de  $TiO_yS_z$  déposées sur un substrat de silicium ont été analysées par diffraction des rayons X. Le diagramme de diffraction des rayons X montre deux ou trois pics larges proches de la position des pics (001), (101) et (110) du sulfure de titane  $TiS_2$  hexagonal (JCPDS 01-074-1141). Les pics diffus et larges sont caractéristiques

d'un matériau partiellement cristallisé. Lorsqu'un pic est plus intense que sur le spectre de référence, il témoigne d'une orientation préférentielle des feuillets par rapport au substrat qui peut alors être parallèle (pic (001)) (Figure III.13 a), oblique (pic (101)) (Figure III.13 b) ou perpendiculaire (pic (110)) (Figure III.13 c). Aucun pic ne correspond à une phase oxygénée même pour des couches ayant une teneur en oxygène élevée. Par conséquent, la microstructure de ces couches minces est hétérogène avec une phase cristallisée de  $\text{TiS}_2$  et une phase amorphe oxygénée. Pour la phase cristallisée  $\text{TiS}_2$ , la taille  $D_{(hkl)}$  des domaines de cohérence peut être déterminée par la formule de Scherrer :  $D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \vartheta}$  avec K le facteur de forme pris égal à 0.89,  $\lambda$  la longueur d'onde du tube du diffractomètre, ici  $\lambda_{\text{Cu}} = 0.154060 \text{ nm}$ ,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) et  $\theta$  la position de la raie (hkl) en radians. Ainsi, pour la couche mince HEF 22 présentant une orientation parallèle des feuillets par rapport au substrat, la taille  $D_{(001)}$  est de 3.0 nm. Pour la couche mince HEF 3 présentant une orientation oblique des feuillets, la taille  $D_{(101)}$  est de 5.4 nm. Enfin, pour la couche mince HEF 20 présentant une orientation perpendiculaire des feuillets, la taille  $D_{(110)}$  est de 7.3 nm.

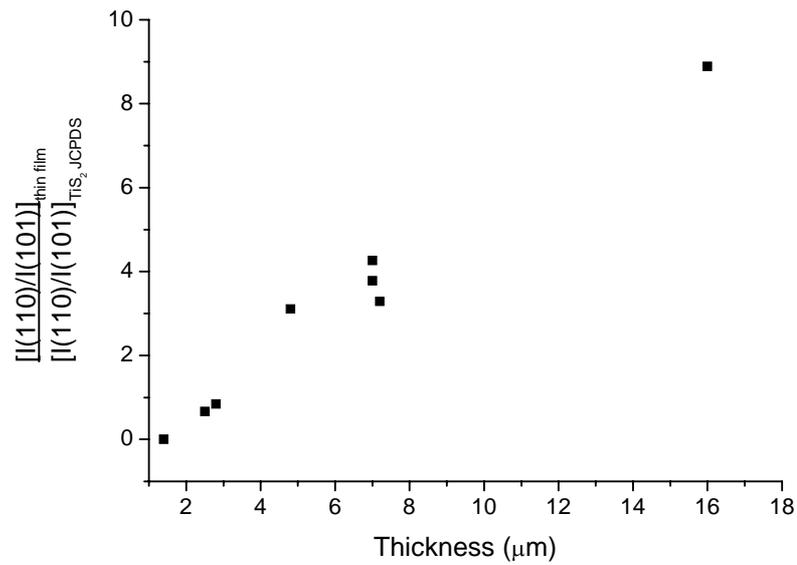


**Figure III.13 :** Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces a) HEF 22  $\text{TiO}_{0.5}\text{S}_{1.1}$  ( $e = 3.2 \mu\text{m}$ ), b) HEF 3  $\text{TiO}_{0.2}\text{S}_{1.9}$  ( $e = 7.2 \mu\text{m}$ ) et c) HEF 20  $\text{TiO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$  ( $e = 16 \mu\text{m}$ )  
(Si : substrat, Al : porte-échantillon)

Les couches HEF déposées dans les conditions du Tableau III.1 présentent des feuillets avec une orientation préférentielle. Celle-ci n'est influencée que par l'épaisseur des couches minces quelles que soient leur composition et les conditions de pulvérisation (Tableau III.3), à part la tension du chauffage. Les couches très fines et fines présentent une orientation oblique des feuillets par rapport au substrat car le pic (101) est très intense et les pics (001) et (110) plus faibles que la référence du  $TiS_2$  hexagonal. Les couches très fines et fines déposées sous un débit d'oxygène important (HEF 21 avec  $e = 1.5 \mu m$  et HEF 22 avec  $e = 3.2 \mu m$ ) présentent une orientation parallèle des feuillets avec un pic (001) intense (Figure II.13 a). Ensuite, plus les couches sont épaisses, plus le pic (110) grandit et donc plus les feuillets s'orientent de manière perpendiculaire au substrat (Figure III.14). Ce phénomène a déjà été décrit par S. Kikkawa pour des couches épaisses de  $TiS_2$  ( $e \geq 10 \mu m$ ) déposées par CVD assisté par plasma [5]. Toutefois, les couches plus fines déposées dans le cas de S. Kikkawa présentaient une orientation parallèle et non pas oblique comme pour nos couches d'oxysulfure de titane. Ce passage d'une orientation parallèle à perpendiculaire des feuillets avec une épaisseur croissante de la couche mince n'est pas expliqué par S. Kikkawa.

**Tableau III.3 :** Influence de l'épaisseur des couches minces  $TiO_yS_z$  sur l'orientation préférentielle de leurs feuillets

	<b>Epaisseur (<math>\mu m</math>)</b>	<b>I (001) (A.U.)</b>	<b>I (101) (A.U.)</b>	<b>I (110) (A.U.)</b>
<i><math>TiS_2</math> (JCPDS 74-1141)</i>		66.3	99.9	22.5
<i>Couches très fines : HEF 1, 9</i>	1.5	0	<b>100</b>	<b>0</b>
<i>Couches fines : HEF 4, 5, 6</i>	2.1-3.2	25	<b>100</b>	<b>15</b>
<i>Couches moyennes : HEF 2, 13, 14</i>	4.5-5	50	<b>100</b>	<b>70</b>
<i>Couches épaisses : HEF 3, 10, 15, 16</i>	6.7-7.2	0	100	<b>85</b>
<i>Couches très épaisses : HEF 20</i>	16	35	50	<b>100</b>



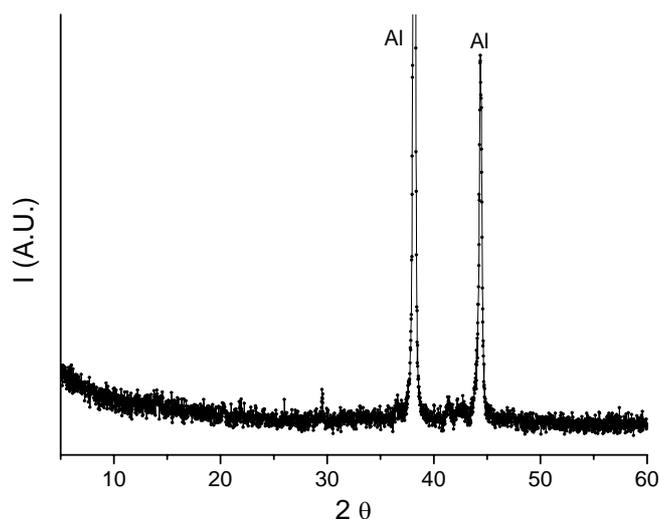
**Figure III.14 :** Evolution du rapport de l'intensité du pic (110) caractéristique d'une orientation perpendiculaire des feuillets sur celle du pic (101) par rapport au  $\text{TiS}_2$  (JCPDS 74-1141) en fonction de l'épaisseur des couches

Le chauffage du substrat est un paramètre favorisant la cristallisation des couches minces déposées dessus car les particules arrivant sur le substrat ont alors de l'énergie pour atteindre un état thermodynamiquement stable, à savoir cristallisé. L'influence des conditions de chauffage sur l'orientation préférentielle des couches minces de même épaisseur est présentée dans le Tableau II.4. Le pic (110) est le plus intense avec une tension de chauffage de 80 V. Lorsque les couches sont post-chauffées, l'intensité du pic (110) est identique aux couches déposées avec une tension de chauffage de 60 V. Une température élevée semble privilégier l'orientation perpendiculaire des feuillets par rapport au substrat pour les couches moyennes et épaisses, quel que soit le débit d'oxygène pendant le dépôt.

**Tableau III.4 :** Influence du chauffage du substrat pendant le dépôt sur l'orientation préférentielle des couches minces de  $TiO_yS_z$  HEF

	Débit $H_2S$	Débit Ar	Débit $O_2$	Tension de chauffage (V)	Mode	Epaisseur ( $\mu m$ )	I (001) (A.U.)	I (101) (A.U.)	I (110) (A.U.)
	<i>TiS<sub>2</sub> (JCPDS 74-1141)</i>						66.3	99.9	22.5
<i>HEF2</i>	45	29	1.5	80	pulsé	4.8	50	100	<b>70</b>
<i>HEF7, 8</i>	45	29	1.5	60	pulsé	5	0	100	<b>19</b>
<i>HEF17, 19</i>	45	29	1.5	Post chauffage (60V)	pulsé	5	14	100	<b>18</b>
<i>HEF10</i>	45	29	0	80	pulsé	7	80	100	<b>95</b>
<i>HEF18</i>	45	29	0	Post chauffage (60V)	d. c. (non pulsé)	6.8	19	100	<b>32</b>

Pour les couches minces  $TiO_yS_z$  synthétisées par pulvérisation radiofréquence à l'ICMCB, les diagrammes de diffraction des rayons X ne présentent aucun pic de cristallisation en dehors de ceux du substrat en silicium ou du porte-échantillon en aluminium (Figure III.15). Contrairement aux couches déposées en mode d. c. dans la machine HEF où le substrat est chauffé favorisant la cristallisation, le substrat n'est pas chauffé pour le dépôt des couches minces en mode radiofréquence. Les particules arrivent sur un substrat plus froid et subissent une trempe plus rigoureuse. L'obtention de couches amorphes est favorisée.



**Figure III.15 :** Diagramme de diffraction des rayons X de la couche mince P167  $TiO_{0.4}S_{1.7}$  ( $e = 0.67 \mu m$ ) (Si : substrat, Al : porte-échantillon)

## III.2. Etude de l'influence de la composition sur la microstructure

Pour les couches amorphes  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  avec  $y + z \approx 3$  déposées par pulvérisation radiofréquence à l'ICMCB, M.H. Lindic et al. ont utilisé les spectroscopies de photoélectrons X (XPS) et d'absorption X (XAS) au seuil K du soufre afin de caractériser leur microstructure. Ils ont mis en évidence la coexistence de trois microdomaines correspondant à trois environnements différents pour le titane : soufré (microdomaine  $\text{TiS}_2$ ), oxygéné ( $\text{TiO}_2$ ) et mixte («  $\text{TiOS}$  ») [2, 6]. Le refroidissement de la cible pendant la pulvérisation au laboratoire a alors été amélioré afin d'obtenir des couches  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  avec  $y + z \approx 2$  et de pouvoir les comparer avec les couches HEF. Pour les couches HEF de composition  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  avec  $y + z \approx 2$ , les analyses par diffraction des rayons X montrent qu'elles sont hétérogènes : une phase  $\text{TiS}_2$  cristallisée et une phase oxygénée amorphe.

Nous avons donc utilisé la spectroscopie Raman afin d'étudier la microstructure de nos différentes couches et de vérifier l'existence de microdomaines. Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Couzi du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) de Bordeaux. Cette technique a déjà été exploitée pour des couches minces cristallisées d'électrode positive afin de suivre l'insertion des ions lithium [7-10], pour analyser des couches minces de  $\text{TiO}_2$  [11-13] ou de la poudre massive de  $\text{TiS}_2$  [14, 15], mais jamais pour des couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  ou pour détecter des microdomaines.

En premier lieu, la poudre de  $\text{TiS}_2$  (Aldrich) utilisée pour fabriquer les cibles de la machine de l'ICMCB a été analysée par spectroscopie Raman (Figure III.16). L'oxygène présent dans cette poudre (mesuré par analyse Auger) est en trop faible quantité par rapport au soufre ( $\text{O/S} = 0.03$ ) pour être détecté. Les trois pics caractéristiques de  $\text{TiS}_2$  ont été trouvés à  $\nu = 216 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu = 332 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 367 \text{ cm}^{-1}$  [15]. Les deux premiers pics correspondent respectivement aux modes  $E_g$  et  $A_{1g}$ . Le pic à  $\nu = 367 \text{ cm}^{-1}$  provient d'harmoniques ou de combinaisons (effet Raman du second ordre). La simulation de la forme des pics et leur position ont été réalisées à l'aide du logiciel Labspec. La position des pics est, dans un premier temps, choisie ; puis, le programme l'affine ainsi que l'aire et l'intensité des pics. S'il n'y a pas de pics à la position choisie, l'aire est alors nulle. La ligne de base est corrigée afin de ramener la base des pics simulés à zéro.

Les spectres Raman du  $\text{TiO}_2$  ont des pics caractéristiques à  $\nu = 143 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu = 197 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu = 395 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu = 517 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 638 \text{ cm}^{-1}$  pour la phase anatase et à  $\nu = 245 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $\nu = 447 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) et  $\nu = 612 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) pour la phase rutile [16].

Les spectres Raman de la poudre de  $\text{TiS}_2$  et ceux du  $\text{TiO}_2$  ont servi de références pour l'analyse des couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ .

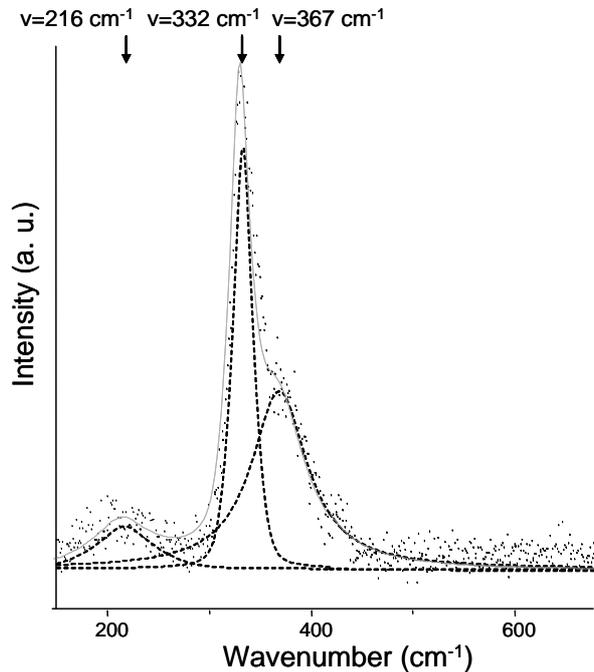


Figure III.16 : Spectre Raman de la poudre  $\text{TiS}_2$  (Aldrich)

Les points correspondent à la courbe expérimentale, les pics en ligne pointillée proviennent de la desommation des pics expérimentaux et la ligne grise est la somme des pics simulés.

Les spectres Raman des couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  présentent des pics larges en raison de leur caractère mal cristallisé ou amorphe. De plus, les pics ne sont pas positionnés exactement aux mêmes nombres d'onde que les références car les fréquences de vibration sont légèrement différentes dans une poudre et dans une couche mince [11, 12].

### III.2.1. Analyses Raman des couches $\text{TiO}_y\text{S}_z$ pulvérisées en mode d. c. dans la machine pilote HEF

Les spectres Raman d'une couche mal cristallisée de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  déposée par pulvérisation d. c. et contenant peu (Figure III.17) et beaucoup d'oxygène (Figure III.18) sont présentés. Les pics simulés ont des positions correspondant à celles des pics du  $\text{TiS}_2$  et de l'anatase  $\text{TiO}_2$ . Si le matériau contenait une seule phase homogène de «  $\text{TiOS}$  », les positions des pics de cette phase seraient différentes de celles des pics de  $\text{TiS}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  car elles correspondraient à la vibration des liaisons S-Ti-O. Ces observations confirment la présence de deux microdomaines : un microdomaine sulfuré déjà observé en diffraction des rayons X (phase  $\text{TiS}_2$ ) qui est alors cristallisé et un microdomaine amorphe oxygéné.

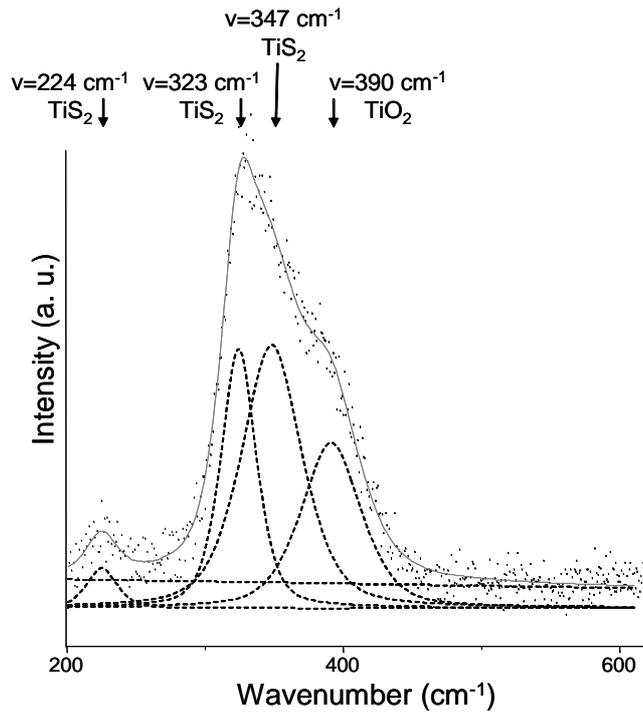


Figure III.17 : Spectre Raman de la couche mince  $\text{TiO}_{0.1}\text{S}_{1.8}$  déposée par pulvérisation d. c.

Pour la couche riche en oxygène  $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.8}$ , les pics à  $517$  et  $638\text{ cm}^{-1}$  de l'anatase  $\text{TiO}_2$  apparaissent, en plus du pic à  $395\text{ cm}^{-1}$ . Le taux d'oxygène dans la couche étant plus élevé que pour la couche  $\text{TiO}_{0.1}\text{S}_{1.8}$ , les microdomaines de  $\text{TiO}_2$  semblent alors plus importants avec des pics Raman plus intenses ou plus nombreux.

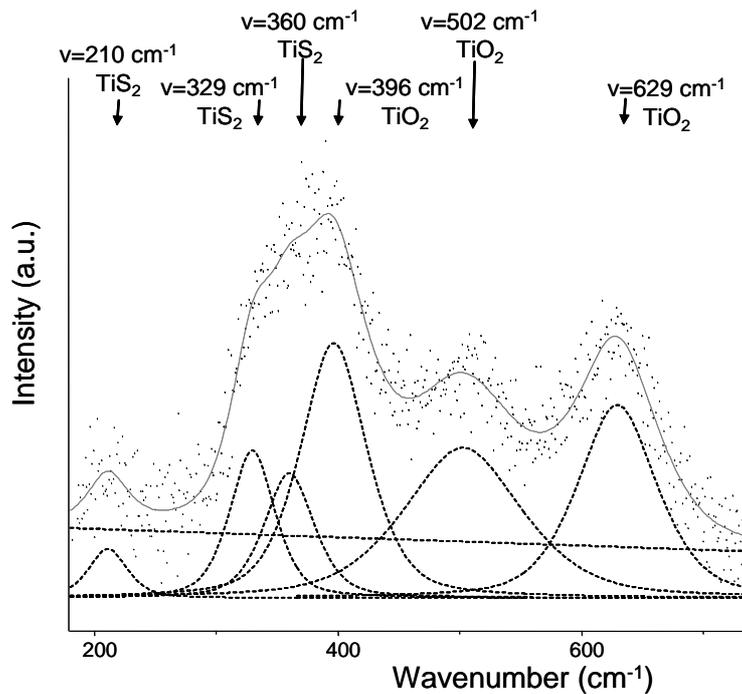


Figure III.18 : Spectre Raman de la couche mince  $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.8}$  déposée par pulvérisation d. c.

### III.2.2. Analyses Raman des couches $\text{TiO}_y\text{S}_z$ pulvérisées en mode radiofréquence dans la machine de l'ICMCB

Pour les couches minces amorphes de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  déposées par pulvérisation r. f. ayant un rapport O/S très faible ou très élevé, les pics simulés des spectres Raman correspondent à ceux de  $\text{TiS}_2$  et de l'anatase  $\text{TiO}_2$  (Figure III.19). L'analyse par diffraction des rayons X de ces couches ne montrait aucun pic. Ainsi, les deux microdomaines  $\text{TiS}_2$  et  $\text{TiO}_2$  observés par analyse Raman sont amorphes.

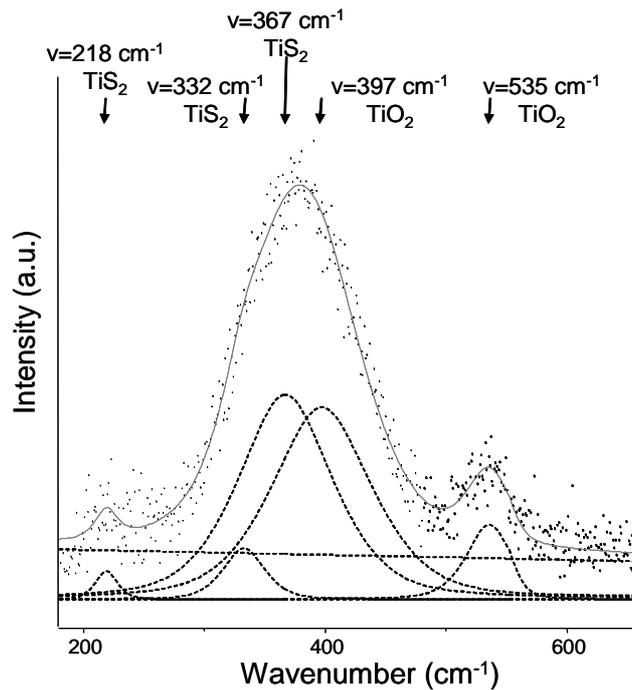


Figure III.19 : Spectre Raman de la couche mince  $\text{TiO}_{0.3}\text{S}_{1.4}$  déposée par pulvérisation r. f.

Pour les couches minces amorphes de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  déposées par pulvérisation r. f. ayant un rapport O/S moyen (0.33), un pic supplémentaire apparaît à  $\nu = 474 \text{ cm}^{-1}$  qui ne correspond ni à  $\text{TiS}_2$  ni aux phases  $\text{TiO}_2$  anatase ou rutile (Figure III.20). Il pourrait alors être attribué à un microdomaine mixte soufré/oxygéné dont l'existence avait été suggéré par les analyses XPS et XAS. Ce pic n'apparaît pas pour des rapports O/S faible (0-0.2) ou élevé (1-1.4) car ce sont alors les microdomaines respectivement soufré ou oxygéné qui sont prépondérants.

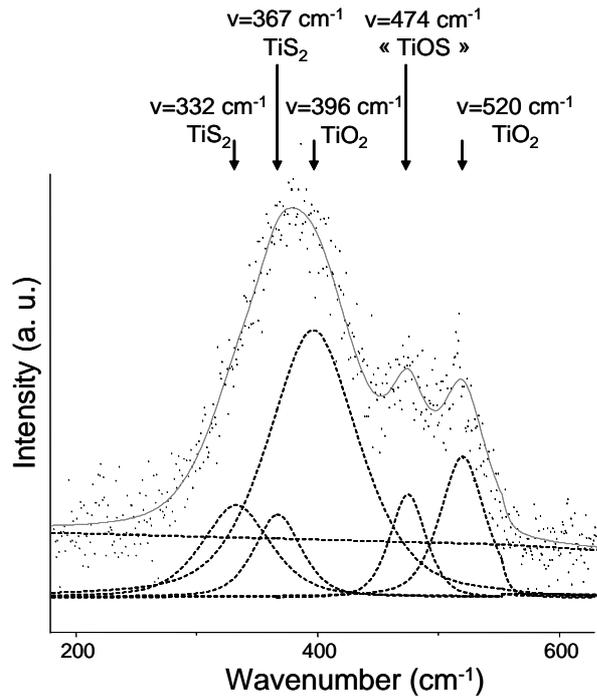


Figure III.20 : Spectre Raman de la couche mince  $\text{TiO}_{0.5}\text{S}_{1.5}$  déposée par pulvérisation r. f.

### III.2.3. Evolution des microdomaines en fonction de la composition des couches

Nous avons étudié l'évolution des intensités des pics de  $\text{TiS}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  en fonction du taux d'oxygène dans la couche par rapport à celui du soufre (rapport O/S) (Figure III.21). Pour un rapport O/S donné, la somme des intensités des différents pics est normalisée à 100. Le graphe montre que les microdomaines de  $\text{TiO}_2$  deviennent plus importants lorsque le taux en oxygène augmente alors que la somme des intensités des pics  $\text{TiS}_2$  diminue ainsi que l'importance des microdomaines soufrés. L'intensité du pic « TiOS » n'est pas représentée.

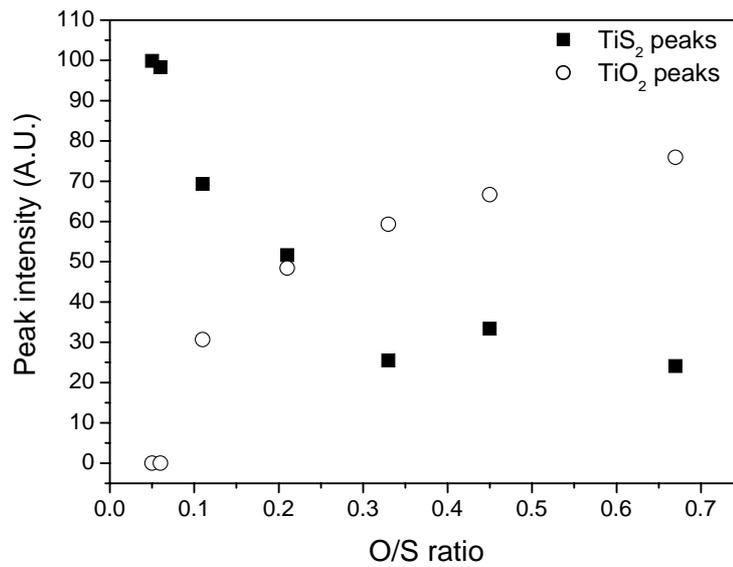


Figure III.21 : Evolution de la somme des intensités des pics Raman  $\text{TiS}_2$  et  $\text{TiO}_2$  en fonction de la teneur en oxygène des couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$

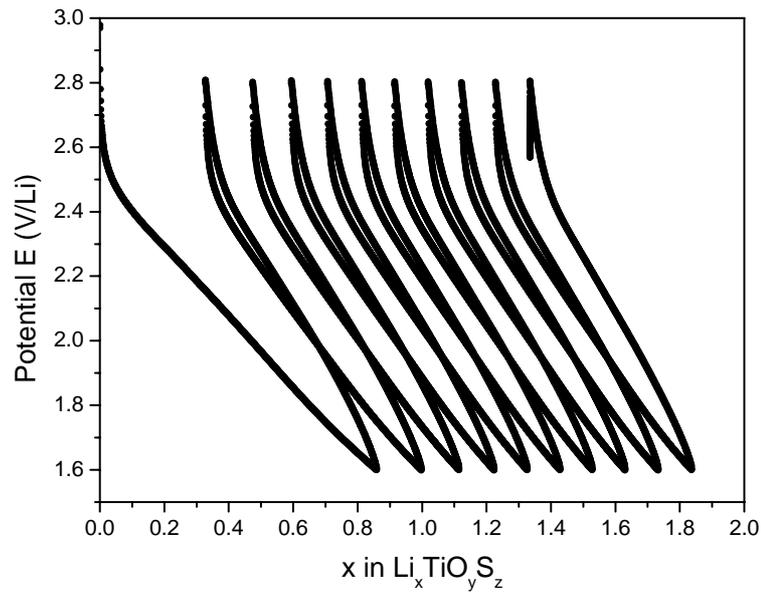
Ainsi, les couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont une microstructure hétérogène contenant deux ou trois microdomaines :  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et «  $\text{TiOS}$  ». Cette hétérogénéité peut provenir du procédé de pulvérisation. La trempe est peut-être trop lente pour éviter la séparation de phase sous forme de plusieurs microdomaines dans la couche mince. Il se pourrait aussi que la phase homogène éventuelle d'oxysulfure de titane ne soit pas stable à température ambiante (par exemple dans le cas d'une phase amorphe, si la température de transition vitreuse  $T_g$  est plus basse que la température ambiante). Il faut noter que la phase «  $\text{TiOS}$  » n'a jamais été observée sous forme massive jusqu'à présent.

### III.3. Etude des propriétés électrochimiques des couches minces de $\text{TiO}_y\text{S}_z$

Les couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont été cyclées, dans un premier temps, avec un électrolyte liquide, puis avec un électrolyte solide. L'objectif pratique est de définir les caractéristiques de la couche mince pour avoir la meilleure capacité durant le cyclage. L'objectif scientifique est de comprendre leur influence sur les performances électrochimiques. La structure, la morphologie et l'épaisseur des couches minces ont été étudiés en ce qui concerne leur effet sur les capacités massique, surfacique ou volumique. Par ailleurs, la présence de microdomaines, dont la nature est liée à la composition de la couche mince, semble aussi jouer sur les capacités de cyclage en batterie. La capacité massique concerne le cyclage sur la masse effective de matériau ; elle ne prend pas en compte la porosité de la couche mince. Pour les matériaux massifs, la densité est fixée par le matériau et la capacité volumique découle de la capacité massique. Pour nos couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  partiellement cristallisées, la densité est un paramètre supplémentaire et les résultats de cyclage, exprimés en fonction du volume de matériau, nous renseignent sur la capacité réellement disponible pour un volume donné du matériau d'électrode positive.

#### III.3.1. Etude de l'influence des conditions de dépôts sur les résultats de cyclage des couches minces de $\text{TiO}_y\text{S}_z$

Les couches minces déposées par pulvérisation d. c. ont été cyclées à une densité de courant de  $11.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  entre 1.6 et 2.8 V/Li. Dix cycles décharge-charge ont été effectués. Les courbes de cyclage obtenues sont caractéristiques d'une couche d'électrode positive mal cristallisée, comme pour la cellule  $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$  (HEF 2)/ $\text{LiPF}_6$  1 M dans EC:DEC 1:1/Li (Figure III.22). 0.6 ions lithium par unité formulaire sont insérés de manière réversible à un régime de C/35.



**Figure III.22 :** Courbe de cyclage de la cellule  $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$  (HEF 2)/ $\text{LiPF}_6$  1 M (EC:DEC 1:1)/Li avec  $j = 11.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , dans une fenêtre de potentiel [1.6-2.8 V/Li] et à C/35

La capacité massique théorique du  $\text{TiS}_2$  pour un ion lithium inséré est de  $239 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Pour les couches minces HEF 1 à 22, les capacités massiques après la dixième décharge varient entre 100 et  $220 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . En effet, 0.9 ions lithium sont insérés au maximum. De plus, plusieurs paramètres comme la composition, la microstructure ou la morphologie des couches peuvent influencer l'insertion des ions lithium dans les couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ .

Pour la Figure III.23, la capacité au dixième cycle correspond à 70% de celle du premier. A la fin de la première décharge, des ions sont insérés de manière irréversible car ils participent à la formation de la SEI et à la transformation partiellement irréversible des ions  $\text{S}_2^{2-}$  en  $\text{S}^{2-}$ . Ceci provoque une perte de capacité à la fin du premier cycle. Dans le cas d'une microbatterie tout solide, la perte de capacité n'est que de 7% car il n'y a pas formation d'une couche de passivation avec l'électrolyte solide (cf. chapitre 2 §II.2.3.1.3).

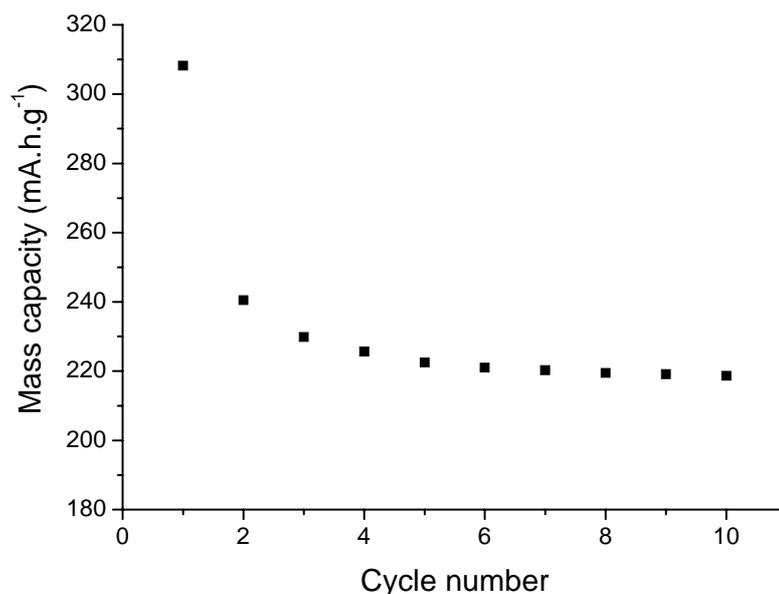


Figure III.23 : Evolution de la capacité massique en décharge en fonction du nombre de cycle de la cellule  $TiO_{0.6}S_{1.6}$  (HEF 2)/ $LiPF_6$  1 M (EC:DEC 1:1)/Li avec  $j = 11.3 \mu A.cm^{-2}$  et dans la fenêtre de potentiel [1.6-2.8 V/Li])

### III.3.1.1. Effet de l'orientation préférentielle sur la capacité

S. Kikkawa a montré que la capacité massique en décharge augmente avec l'intensité du pic (110) car l'insertion des ions lithium est favorisée dans des feuillets orientés perpendiculairement au substrat [5]. La Figure III.24 présente l'évolution de la capacité massique en décharge en fonction de l'intensité du pic (110) pour nos couches minces  $TiO_yS_z$  et la Figure III.25 celle de la capacité volumique afin de prendre en compte la masse volumique macroscopique des couches minces. Cela ne semble pas être en accord avec les conclusions de S. Kikkawa. Dans cette étude, les couches minces sont mal cristallisées et contiennent de l'oxygène en plus du soufre et du titane. De plus, les couches très fines et fines sont orientées de façon oblique et non parallèle comme pour celles de S. Kikkawa. Ainsi, l'insertion des ions lithium est assez facile dans le cas d'une orientation oblique et le passage à une orientation perpendiculaire n'entraîne pas une nette amélioration de l'intercalation. L'influence de l'orientation perpendiculaire des feuillets n'est donc pas prépondérante sur les capacités, dans notre cas.

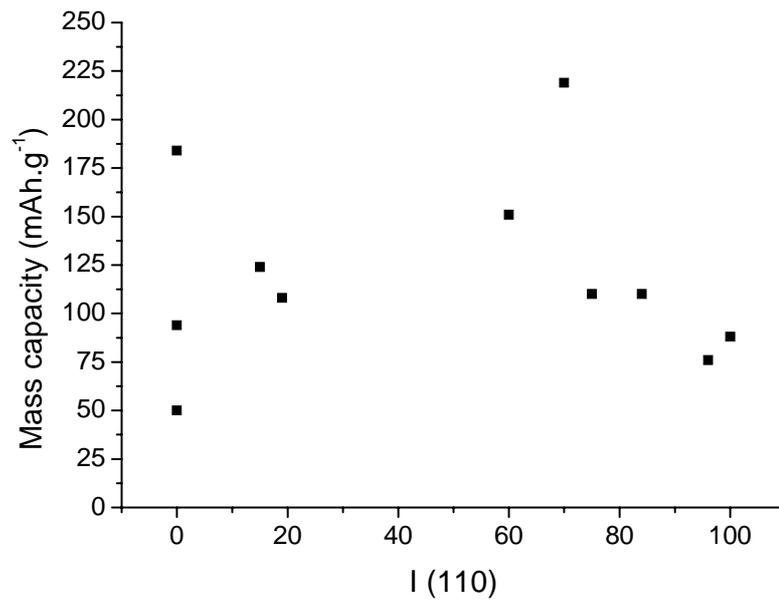


Figure III.24 : Evolution de la capacité massique en décharge après dix cycles décharge-charge en fonction de l'intensité du pic (110) caractéristique d'une orientation perpendiculaire des feuillets par rapport au substrat

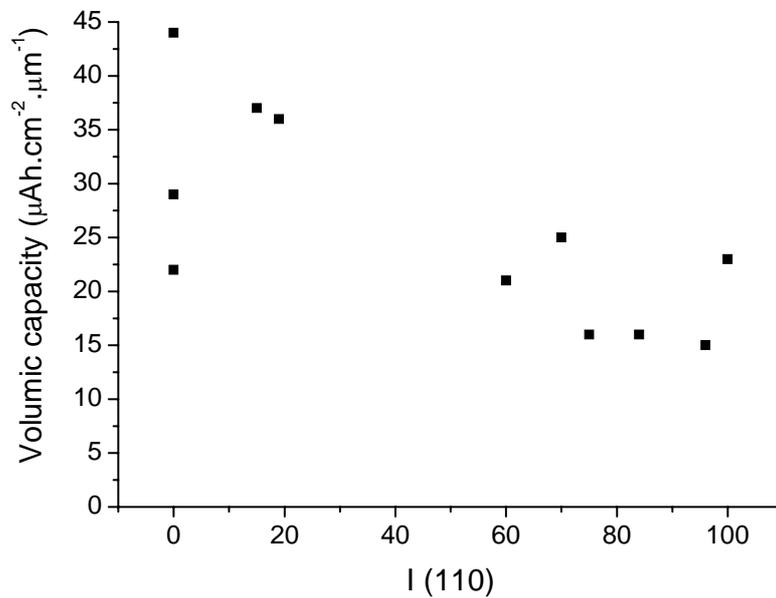


Figure III.25 : Evolution de la capacité volumique en décharge après dix cycles décharge-charge en fonction de l'intensité du pic (110)

### III.3.1.2. Effet de l'épaisseur sur la capacité surfacique

La capacité disponible pour une surface donnée de matériaux en couche mince est un facteur prépondérant pour les microbatteries. La surface de la microbatterie est souvent limitée par l'application potentielle (cartes à puce par exemple) alors que l'épaisseur peut varier de quelques micromètres. Or, pour de nombreux matériaux d'électrode positive en couche mince, les ions lithium ne s'insèrent pas dans toute l'épaisseur. Pour les couches  $V_2O_5$  déposées par pulvérisation r. f., la capacité en décharge et les performances électrochimiques se dégradent lorsque l'épaisseur des couches augmente [17]. Toutefois, pour des couches minces cristallisées de  $LiCoO_2$  déposées par pulvérisation r. f. par l'équipe de J.B. Bates, la capacité surfacique augmente linéairement avec l'épaisseur de la couche et peut atteindre une valeur de  $122 \mu A.h.cm^{-2}$  pour une épaisseur de  $1.80 \mu m$  [18]. La même équipe a étudié des couches minces nanocrystallisées de  $Li_xMn_{2-y}O_4$  déposées par pulvérisation r. f. Pour le cyclage de la microbatterie  $Li_xMn_{2-y}O_4/LiPON/Li$ , la capacité surfacique croît, mais de façon non linéaire, jusqu'à  $81 \mu A.h.cm^{-2}$  pour une couche mince de  $Li_xMn_{2-y}O_4$  d'épaisseur  $2.5 \mu m$ . Mais, le cyclage de couches plus épaisses n'est pas mentionné pour ces deux matériaux.

La capacité surfacique après 10 cycles est représentée en fonction de l'épaisseur de nos couches minces de  $TiO_yS_z$  sur la Figure III.26. Les couches minces ont été cyclées en microbatterie tout solide  $TiO_yS_z/0.95Li_3PO_4-0.05LiBO_2$  déposé sous azote/Li entre 1.6 et 2.8V/Li à un courant de  $10 \mu A$ . La capacité surfacique augmente de façon linéaire avec l'épaisseur de la couche mince, même pour une couche épaisse. Elle atteint  $144 \mu A.h.cm^{-2}$  pour une couche de  $7.2 \mu m$  d'épaisseur qui n'est pas dégradée. La pente de la courbe correspond à la valeur moyenne de la capacité volumique, à savoir  $21.7 \mu A.h.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ . Les couches de  $TiO_yS_z$  semblent alors être un matériau d'électrode positive très intéressant.

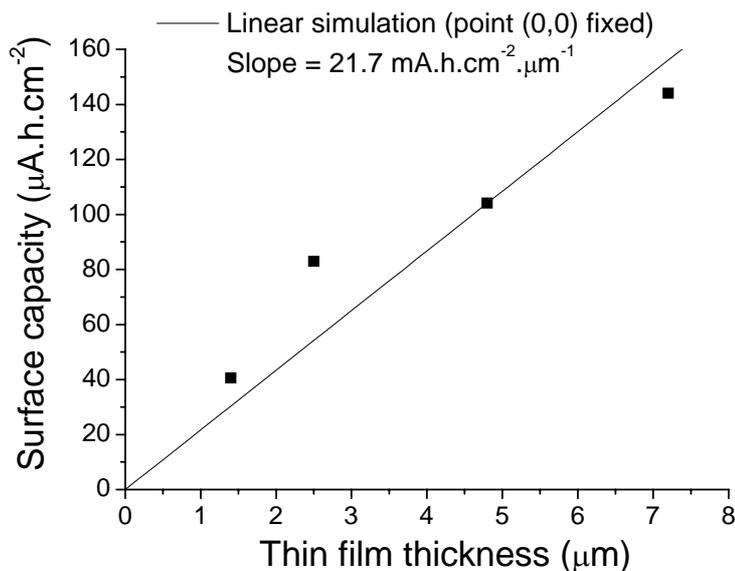


Figure III.26 : Evolution de la capacité surfacique après 10 cycles décharge-charge en fonction de l'épaisseur de la couche mince  $\text{TiO}_y\text{S}_z$

### III.3.1.3. Effet de la masse volumique macroscopique sur la capacité volumique

Un paramètre influant sur la valeur de la capacité volumique semble être la masse volumique macroscopique des couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  (Figure III.27). Elle varie de 1 à  $3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Cette variation est élevée pour des couches minces. La pente de la droite simulée correspond à la capacité massique moyenne ( $85 \text{ mA.h.g}^{-1}$ ). Les couches les plus denses sont celles avec une morphologie « chou-fleur » (HEF 4, 5 et 6) et avec une forte teneur en oxygène (HEF 21 et 22). Leur capacité volumique après 10 cycles vaut  $40 \text{ µA.h.cm}^{-2}.\text{µm}^{-1}$  environ. Les couches denses ont une masse active plus importante pour le même volume et peuvent alors insérer plus d'ions lithium qu'une couche poreuse. Les capacités en décharge sont par conséquent plus importantes pour des couches denses que pour des couches poreuses [19]. Notons que la capacité volumique théorique du  $\text{TiS}_2$  massif est de  $77 \text{ µA.h.cm}^{-2}.\text{µm}^{-1}$  mais pour un ion lithium inséré par unité formulaire de  $\text{TiS}_2$  et que sa masse volumique microscopique est de  $3.22 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Nous favoriserons donc les conditions de dépôt permettant de pulvériser des couches denses comme cela a été observé pour le mode pulsé par rapport au non pulsé, même si la vitesse de dépôt est plus faible.

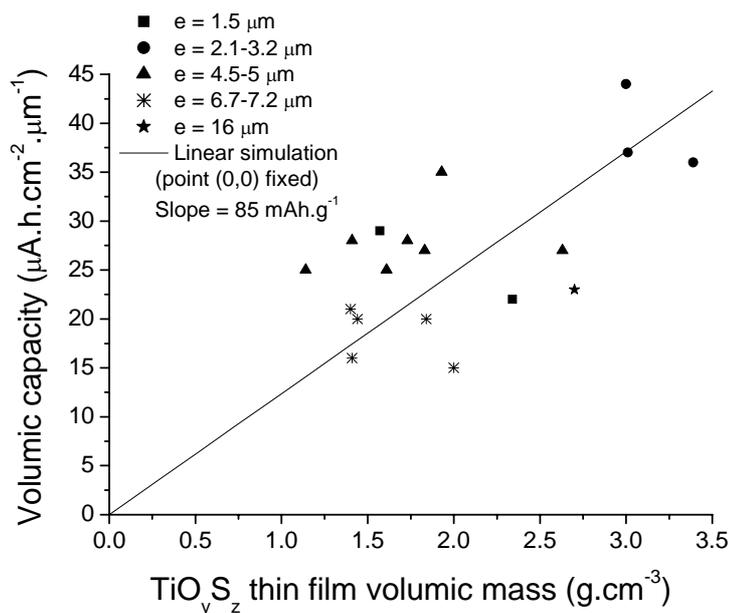


Figure III.27 : Evolution de la capacité volumique en décharge après 10 cycles en fonction de la masse volumique macroscopique des couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$

#### III.3.1.4. Effet de la résistance interne sur la capacité volumique

Une étude complémentaire a été menée afin d'estimer la résistance interne des couches d'électrode positive en vue d'une utilisation dans des microbatteries tout solide. Elle est axée sur le procédé industriel et les compositions des couches minces n'ont pas été déterminées.

Des couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  pulvérisées dans la machine pilote HEF avec des débits d'oxygène entre 0 et  $4 \text{ mL.min}^{-1}$  ont été cyclées en microbatterie complète solide  $\text{TiO}_y\text{S}_z/\text{verre Li}_3\text{PO}_4\text{-LiBO}_2/\text{Li}$  à deux densités de courant différentes : 10 et  $300 \mu\text{A.cm}^{-2}$ . A fort courant, la capacité diminue à cause de la polarisation qui est liée à la résistance interne de la microbatterie. Celle-ci a été estimée proportionnelle à la différence de capacité après 100 cycles dans la fenêtre de potentiel [1.6-2.8 V/Li] entre un cyclage à  $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$  et un cyclage à  $300 \mu\text{A.cm}^{-2}$  (cf. chapitre I §I.1.2.5). Cette différence a été normalisée en la divisant par la capacité à  $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ . Si la résistance interne est trop élevée, le potentiel chute rapidement lors de la décharge et le nombre d'ions lithium insérés est réduit. Ainsi, la capacité est diminuée, ce qui réduira le champ d'applications possibles.

Les capacités obtenues sont comparées pour des couches déposées en mode pulsé et en mode d. c. non pulsé avec des débits d'oxygène différents. Les capacités volumiques sont exprimées en fonction de l'épaisseur de la couche mince de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  et non de la microbatterie

totale. Quelle que soit la densité de courant appliquée ( $10$  ou  $300 \mu A.cm^{-2}$ ), la capacité augmente avec le débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation (Figure III.28). Toutefois pour avoir une résistance interne faible, il faut travailler avec un débit d'oxygène entre  $1$  et  $3 mL.min^{-1}$  en mode pulsé et entre  $1.5$  et  $3.5 mL.min^{-1}$  en mode non pulsé (Figure III.29). Il faudra alors trouver un compromis entre capacité élevée et résistance interne faible selon le mode de pulvérisation.

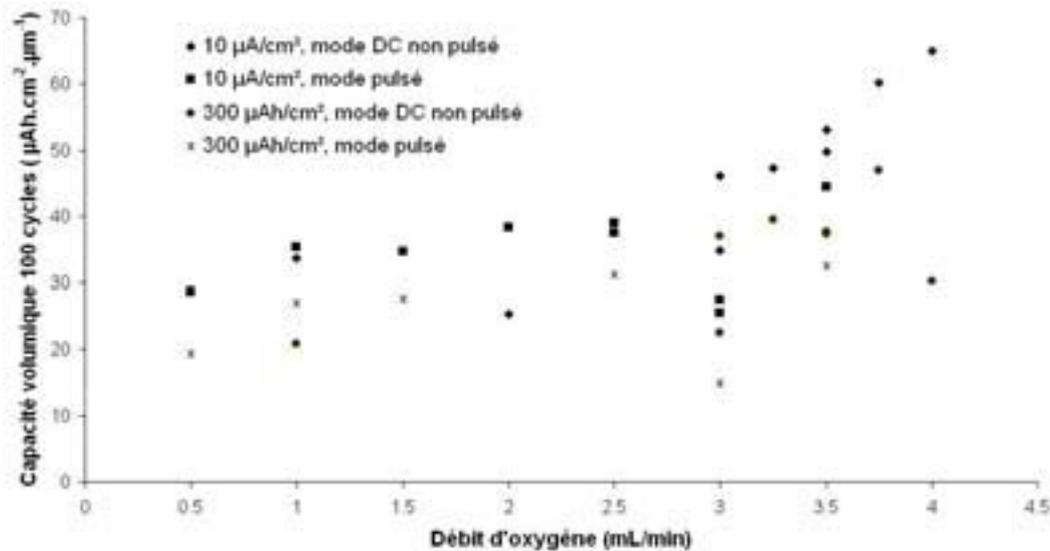


Figure III.28 : Evolution de la capacité volumique des couches minces  $TiO_yS_z$  après 100 cycles en fonction du débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation

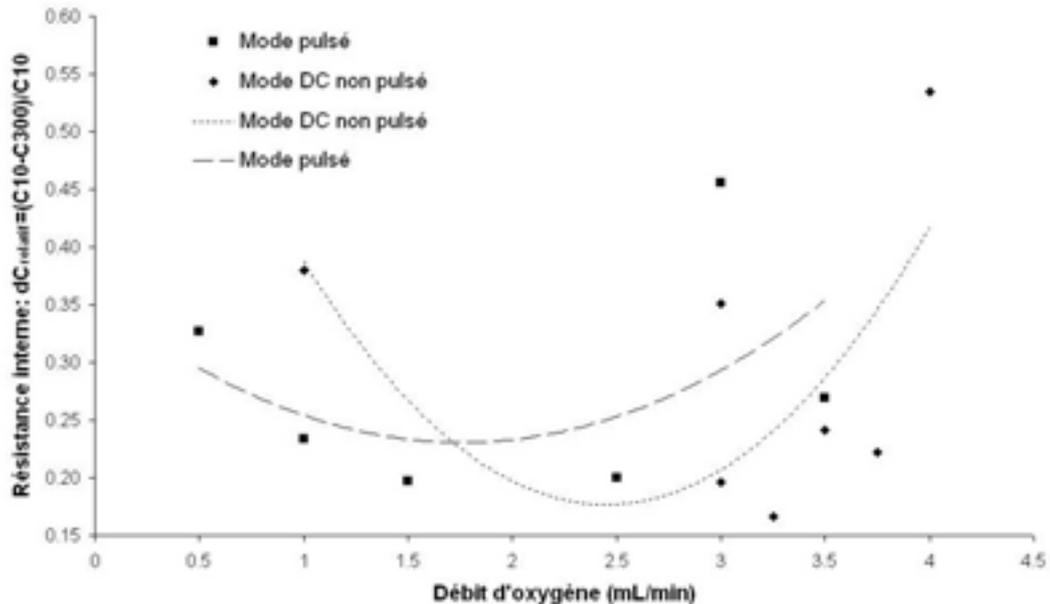


Figure III.29 : Evolution de la résistance interne des couches minces de  $TiO_yS_z$  cyclées à  $10$  et à  $300 \mu A.cm^{-2}$  en fonction du débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation

### III.3.1.5. Premières conclusions

D'après l'étude de l'influence des propriétés de la couche mince sur le cyclage, les caractéristiques nécessaires pour obtenir de bonnes performances électrochimiques sont :

- une couche avec une morphologie de type « chou-fleur » ou très dense ;
- une couche aussi épaisse que le nécessite l'application envisagée ;
- un débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation inférieur à  $3.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour minimiser la résistance interne de la microbatterie.

### III.3.2. Etude de l'influence de la composition des couches minces de $\text{TiO}_y\text{S}_z$ sur leurs propriétés électrochimiques

#### III.3.2.1. Evolution de la capacité avec la composition des couches minces

Les valeurs de la capacité volumique après 10 cycles décharge-charge sont représentées en fonction de la teneur en oxygène des couches minces déposées par pulvérisation d. c. (Figure III.30) et par pulvérisation r. f. (Figure III.31). Les couches ont été cyclées avec un électrolyte liquide  $\text{TiO}_y\text{S}_z/\text{LiPF}_6$  1 M (EC:DEC 1:1)/Li entre 1.6 et 2.8 V/Li avec  $j = 11.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les couches HEF et entre 1 et 3 V/Li avec  $j = 3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les couches ICMCB. La fenêtre de potentiel en cyclage étant beaucoup plus large pour les couches ICMCB, les valeurs de la capacité volumique sont alors plus élevées que pour les couches HEF.

Pour un rapport O/S très faible pour les couches d. c. et r. f., les microdomaines de  $\text{TiS}_2$  sont prépondérants et la capacité volumique est élevée. A un rapport O/S de 0.15 pour les couches d. c. et entre 0.3 et 0.8 pour les couches r. f. pour lesquels les microdomaines de « TiOS » sont observés, il semblerait apparaître un minimum de la valeur de la capacité volumique. Pour un rapport O/S plus élevé, les microdomaines de  $\text{TiO}_2$  sont plus importants et la capacité volumique est à nouveau élevée. Par conséquent, les couches minces ayant une microstructure avec un microdomaine ( $\text{TiS}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ ) largement prépondérant ont de meilleures performances électrochimiques.

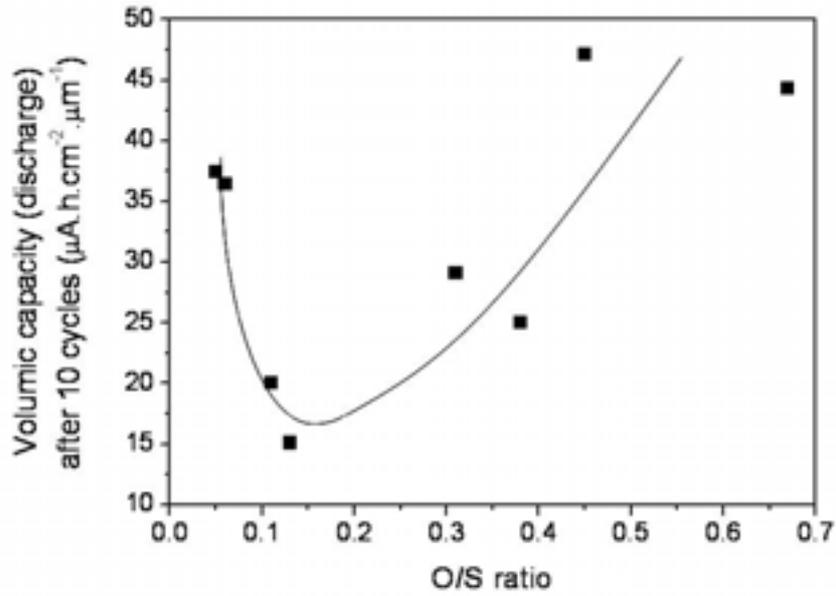


Figure III.30 : Evolution de la capacité volumique avec le rapport oxygène/soufre des couches minces  $TiO_yS_z$  déposées par pulvérisation d. c. (HEF)

La courbe tracée est une courbe de tendance pour une meilleure lecture.

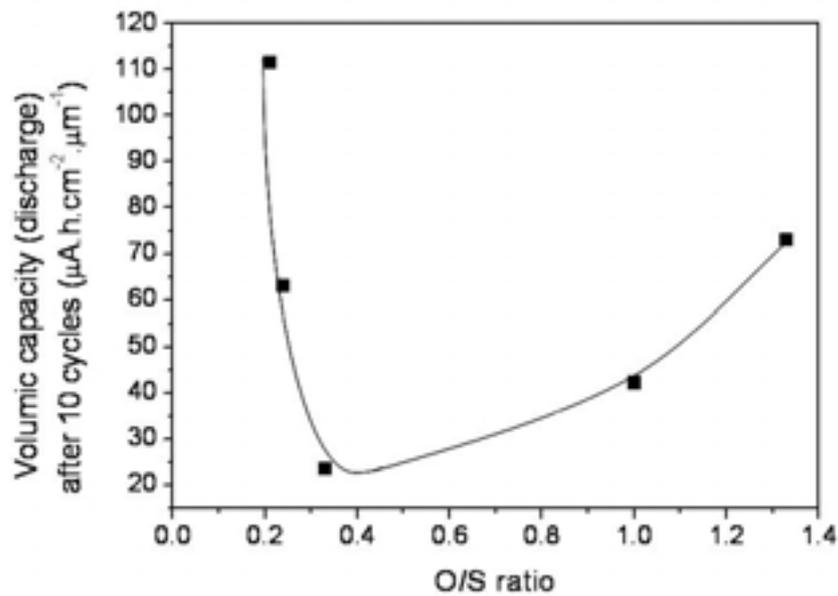


Figure III.31 : Evolution de la capacité volumique avec le rapport oxygène/soufre des couches minces  $TiO_yS_z$  déposées par pulvérisation r. f. (ICMCB)

La courbe tracée est une courbe de tendance pour une meilleure lecture.

Ces résultats semblent montrer que la valeur de la capacité volumique dépend de la proportion des différents microdomaines. Lorsqu'un type de microdomaine est prédominant, l'insertion des ions lithium est privilégiée dans celui-ci. Lorsqu'il y a plusieurs microdomaines dans des proportions équivalentes, la capacité volumique diminue.

L'hypothèse émise pour expliquer ces résultats est que le passage des ions lithium d'un type de microdomaine vers un autre est difficile (Figure III.32). L'insertion est favorisée lorsqu'un type de microdomaine est prépondérant et percole.

En présence de deux ou trois types de microdomaines  $TiS_2$ ,  $TiO_2$  et «  $TiOS$  » en proportion équivalente, l'insertion des ions lithium dans les premiers grains est facile. Mais le passage des ions lithium d'un microdomaine  $TiS_2$  à un  $TiO_2$  ou de «  $TiOS$  » (et inversement) est plus difficile et donc ralenti. Si aucun microdomaine ne percole, les ions lithium s'accumulent à la surface de l'électrode positive en contact avec l'électrolyte et l'insertion est stoppée car la diffusion dans toute l'épaisseur de la couche mince (à savoir à travers les différents microdomaines) est très lente. Le potentiel diminue alors très rapidement et la décharge s'arrête dans la fenêtre de potentiel imposée. Il y a donc moins d'ions lithium insérés dans tout le matériau. La capacité est faible comparée aux couches minces avec un seul microdomaine, dans lesquelles la diffusion des ions lithium dans l'épaisseur est plus rapide.

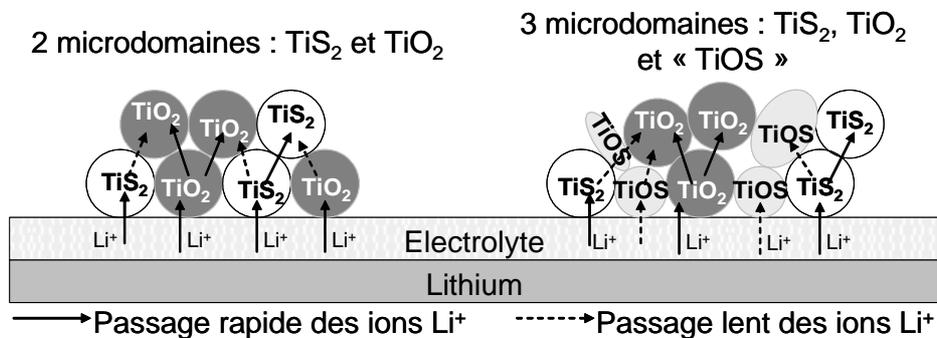


Figure III.32 : Schéma du passage des ions lithium à travers différents microdomaines.

La ligne continue correspond à un passage rapide et la ligne en pointillée à un passage lent.

Par ailleurs, le taux O/S des couches HEF, pour lequel la capacité volumique est très faible et donc qu'aucun microdomaine ne percole, est assez faible (0.15). L'hypothèse est alors que les microdomaines de  $TiS_2$  sont gros et qu'ils sont facilement isolés par de petits microdomaines de  $TiO_2$ . Mais dès que le taux d'oxygène augmente légèrement, ce sont alors les microdomaines de  $TiO_2$  qui percolent et la capacité volumique devient plus élevée (Figure III.33). Pour les couches ICMCB où les microdomaines de  $TiOS$  sont observés, les

taux O/S où la capacité est minimale, sont plus élevés et plus étendus (0.3 à 0.8). Lorsque le taux d'oxygène augmente, il se forme à la fois des microdomaines de  $\text{TiO}_2$  et des microdomaines de  $\text{TiOS}$  associés. Il faut donc un certain taux d'oxygène pour avoir assez de microdomaines différents pour empêcher la percolation de ceux de  $\text{TiS}_2$ . Par la suite, lorsqu'il y a trois types de microdomaines formés, la percolation devient plus difficile et il faut encore augmenter le taux d'oxygène dans la couche pour que les microdomaines de  $\text{TiO}_2$  percolent, ce qui explique que le seuil O/S du passage vers une capacité élevée soit plus étendu.

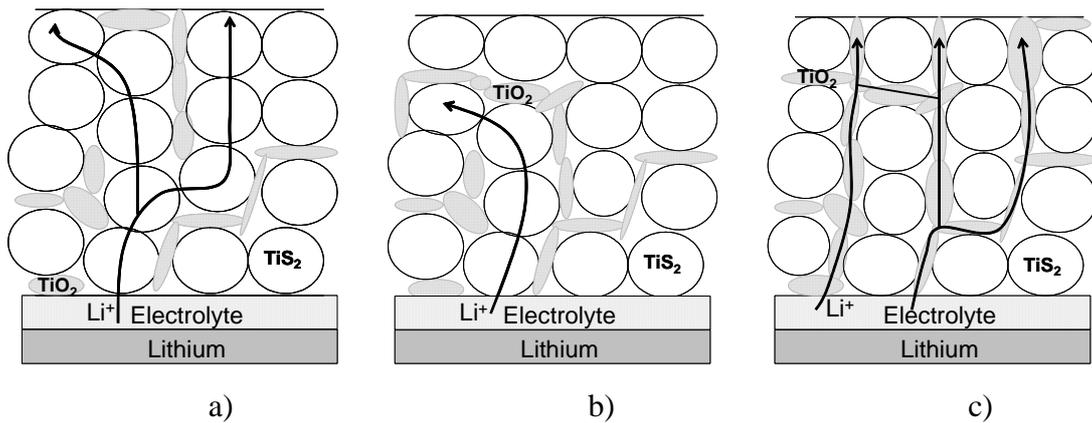


Figure III.33 : Représentation possible de deux types de microdomaines  $\text{TiS}_2$  et  $\text{TiO}_2$  dans l'épaisseur de la couche mince  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  a) percolation des microdomaines de  $\text{TiS}_2$ , b) pas de percolation et c) percolation des microdomaines de  $\text{TiO}_2$

Afin de vérifier notre hypothèse de passage difficile des ions lithium lorsqu'il n'y a pas de percolation d'un type de microdomaine, nous avons modifié les conditions de cyclage en laissant la microbatterie relaxer après 10 cycles pour que les ions lithium aient plus de temps pour traverser les différents microdomaines. Nous avons choisi 10 cycles car pour les cyclages en électrolyte liquide, la capacité est bien stabilisée. Les couches minces, avec un microdomaine important qui percole, devraient avoir besoin de moins de temps que celles avec plusieurs microdomaines pour stabiliser leur potentiel. Elles devraient pouvoir insérer moins d'ions lithium après la relaxation car le passage plus rapide aura déjà favorisé une insertion d'un plus grand nombre d'ions pendant la décharge. Toutefois, en plus du passage des ions lithium dans les différents microdomaines, un autre phénomène intervient pendant la relaxation. C'est la diffusion des ions lithium dans un microdomaine afin d'homogénéiser sa concentration en lithium (Figure III.34). Cela se produit en électrolyte liquide ou solide et quel que soit le type de microdomaines. Nous considérerons dans la suite que ce phénomène se produit à la même vitesse quelle que soit la composition de la couche mince et donc que la

diffusion des ions lithium ne dépend pas de la nature des microdomaines. Ainsi, le temps de relaxation et le taux de lithium pouvant être inséré par la suite devraient dépendre principalement de la vitesse des ions à passer d'un microdomaine à un autre.

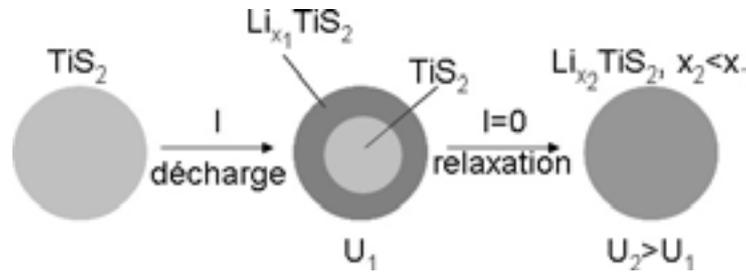


Figure III.34 : Schéma de la diffusion des ions lithium dans un microdomaine de  $\text{TiS}_2$

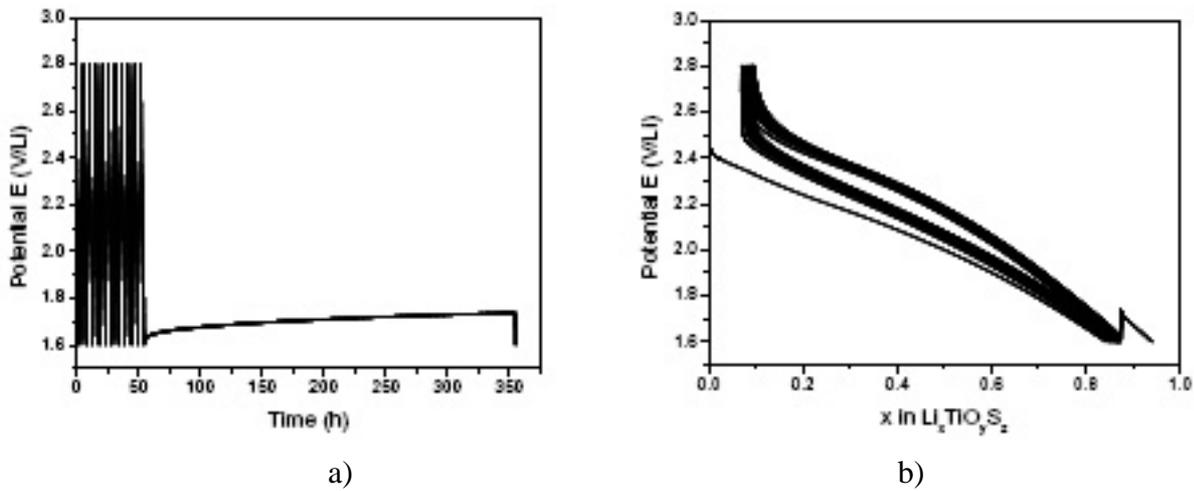
### III.3.2.2. Influence de la percolation sur le cyclage en électrolyte solide

Les microbatteries tout solide ont été réalisées sur un substrat silicium dans la machine pilote HEF. Les cellules  $\text{TiO}_y\text{S}_z/0.95\text{Li}_3\text{PO}_4-0.05\text{LiBO}_2$  déposé sous azote/Li ont été cyclées entre 1.6 et 2.8 V/Li à un courant de  $10 \mu\text{A}$  (Tableau III.5). Elles ont subi 11 décharges et 10 charges, une relaxation après la 11<sup>ème</sup> décharge et une 12<sup>ème</sup> décharge après la relaxation (Figure III.35). Dans ce cas, on s'affranchit du problème de la couche de passivation qui ne se forme qu'avec un électrolyte liquide.

Les temps de relaxation étaient fixés à 300 h pour toutes les microbatteries et le potentiel était stabilisé. Le taux de lithium réinséré après la relaxation est plus important (0.03 et 0.07) pour les couches ayant un rapport O/S moyen (HEF 2 et 3). Pour les couches avec O/S faible (HEF 5) et avec O/S élevé (HEF 22), le taux de lithium inséré après la relaxation est plus faible (0.01). Ainsi, pour les couches avec un microdomaine prépondérant qui percole, l'insertion était plus facile et le taux de lithium inséré était plus important durant le cyclage. La relaxation permet alors une homogénéisation des ions lithium dans les grains. Après la relaxation, une quantité assez faible d'ions lithium peut encore être insérée. Pour les couches avec plusieurs microdomaines en proportion équivalente, la relaxation permet le passage des ions lithium dans les différents microdomaines, qui est un processus assez lent. Par la suite, une quantité plus importante d'ions lithium est insérée.

**Tableau III.5 :** Résultats de cyclage avec un électrolyte solide des couches déposées par pulvérisation d. c. avec des compositions et des microdomaines différents

N°couches	Rapport O/S	Capacité volumique après 10 cycles ( $\mu\text{A.h.cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	Potentiel stabilisé (V/Li)	Taux x de lithium inséré lors de la 12 <sup>ème</sup> décharge après relaxation
HEF 5	0.05	33.2	1.7	0.01
HEF 3	0.11	20.0	1.65	0.03
HEF 2	0.38	21.7	1.7	0.07
HEF 22	0.45	47.1	1.8	0.01



**Figure III.35 :** Cyclage d'une microbatterie tout solide avec la couche  $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$  HEF 2 (O/S = 0.38) : évolution du potentiel en fonction a) du temps, b) du taux x de lithium inséré

Les résultats de cyclage en électrolyte solide confirment bien l'hypothèse de meilleures performances électrochimiques avec des couches présentant un type de microdomaine ( $\text{TiS}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ ) prépondérant, c'est-à-dire pour des couches très soufrées ou très oxygénées. Toutefois, les microbatteries, avec des couches minces d'électrode positive déposées avec un débit d'oxygène supérieur à  $3.5 \text{ mL.min}^{-1}$  donc très oxygénées, ont une résistance interne élevée. De plus, même si le matériau massif  $\text{TiO}_2$  présente une capacité élevée quelle que soit sa structure, son potentiel est faible (1.5 V/Li) [20-23]. Pour les couches  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  présentées dans cette étude, le potentiel de départ est compris entre 2.6 et 2.8 V/Li ; la teneur en oxygène ne semble donc pas suffisante pour modifier le potentiel de la couche. Si les microdomaines de  $\text{TiS}_2$  percolent, il y a juste une inclusion des microdomaines de  $\text{TiO}_2$  qui n'a pas d'effet sur le potentiel de l'électrode.

## Conclusion

Ce chapitre nous a permis de définir une méthode de caractérisation fiable des couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  pour le transfert du procédé au niveau industriel et d'étudier l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés des couches d'oxysulfure de titane et sur leurs performances électrochimiques.

Les deux techniques de caractérisation fiables et précises pour un transfert de procédé sont l'analyse par diffraction des rayons X et celle par spectroscopie Auger. L'avantage de ces deux techniques est de pouvoir analyser des échantillons représentatifs, en épaisseur et en nature de substrat (silicium), des couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  utilisées dans les microbatteries. La diffraction des rayons X indique la cristallinité des couches. L'analyse Auger d'une couche  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  protégée par une couche « HMDSO » donne à la fois la composition de la couche mince et sa porosité (en accord avec les morphologies observées au MEB). Ces trois paramètres (cristallinité, composition et masse volumique macroscopique) s'avèrent par la suite très importants pour le choix des couches en fonction de leurs performances électrochimiques.

En ce qui concerne l'influence des paramètres de synthèse, la composition et la morphologie des couches dépendent de la nature des gaz dans l'enceinte de pulvérisation et de leur débit. Les couches denses sont obtenues pour des pulvérisations avec une vitesse de dépôt faible. Le mode de pulvérisation d. c. permet d'obtenir des couches cristallisées qui s'orientent selon leur épaisseur et la tension de chauffage. Le mode de pulvérisation r. f. donne des couches amorphes quelles que soient les conditions de synthèse, le substrat n'étant pas chauffé pendant le dépôt.

Au vue des résultats de l'étude de l'influence des propriétés des couches sur la capacité, il faut des couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  denses et épaisses. Pour la composition des couches, la spectroscopie Raman nous a permis de vérifier l'existence de microdomaines  $\text{TiS}_2$ , «  $\text{TiOS}$  » et  $\text{TiO}_2$ . Ce sont les couches avec un fort taux de soufre ou avec un fort taux d'oxygène, c'est-à-dire avec des microdomaines de  $\text{TiS}_2$  ou de  $\text{TiO}_2$  prépondérants qui percolent, qui présentent les meilleurs résultats de cyclage à bas courant avec un électrolyte liquide ou solide. Mais à fort courant, la résistance interne de la microbatterie avec des couches très oxygénées est trop élevée et la capacité chute. Les couches soufrées semblent donc plus adaptées pour un cyclage à fort courant.

**Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] P. Zeman and S. Takabayashi, *Surf. Coat. Technol.*, **153**, 93 (2002)
- [2] M. H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P. E. Petit and G. Ouvrard, *Thin Solid Films*, **484**, 113 (2005)
- [3] I Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, J.C. Dupin, D. Gonbeau and F. Weill, *Thin Solid Films*, **416**, 1 (2002)
- [4] J.A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**, 239 (1977)
- [5] S. Kikkawa, *Ceram. Int.*, **23**, 7 (1996)
- [6] M. H. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur and D. Gonbeau, *Solid State Ionics*, **176**, 1529 (2005)
- [7] J. W. Chung, A. Adib, Z. R. Dai, K. Adib and F. S. Ohuchi, *Thin Solid Films*, **335**, 106 (1998)
- [8] R. Baddour Hadjean, V. Golabkan, J. P. Pereira Ramos, A. Mantoux and D. Lincot, *J. Raman Spectrosc.*, **33**, 631 (2002)
- [9] N. Anzue, T. Itoh, M. Mohamedi, M. Umeda and I. Uchida, *Solid State Ionics*, **156**, 301 (2003)
- [10] K. Dokko, N. Anzue, M. Mohamedi, T. Itoh and I. Uchida, *Electrochemistry Communications*, **6**, 384 (2004)
- [11] V. V. Yakovlev, G. Scarel, C. R. Aita and S. Mochizuki, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1107 (2000)
- [12] S. Kitazawa, Choi Yeongsoo and S. Yamamoto, *Vacuum*, **74**, 637 (2004)
- [13] L. V. Hong, N. T. H. Le, N. C. Thuan, N. D. Thanh, N. X. Nghia and N. X. Phuc, *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 946 (2005)
- [14] P. C. Klipstein, A. G. Bagnall, W. Y. Liang, E. A. Marseglia and R. H. Friend, *Journal of Physics C Solid State Physics*, **14**, 4067 (1981)
- [15] S. Jimenez-Sandoval, X. K. Chen and J. C. Irwin, *Physical Review B Condensed Matter*, **45**, 14347 (1992)
- [16] *Handbook of Minerals Raman Spectra*, <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/index.php>.
- [17] Y.J. Park, K.S. Ryu, K.M. Kim, N.G. Park, M.G. Kang and S.H. Chang, *Solid State Ionics*, **154**, 229 (2002)
- [18] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr and J.D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3203 (1996)

- [19] M.H. Lindic, *Thèse, Université Bordeaux I* (2003)
- [20] A. Kuhn, R. Amandi and F. Garcia Alvarado, *J. Power Sources*, **92**, 221 (2001)
- [21] G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales and P. G. Bruce, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A139 (2006)
- [22] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales and P. G. Bruce, *J. Power Sources*, **146**, 501 (2005)
- [23] T. Brousse, R. Marchand, P. L. Taberna and P. Simon, *J. Power Sources*, **158**, 571 (2006)



---

**Chapitre IV : Utilisation d'un indice de formation d'une phase amorphe pour prédire le comportement d'un matériau d'électrode**

---



Depuis les premières théories de Goldschmidt [1], les propriétés d'un matériau influençant sa capacité à former un verre n'ont pas été clairement définies. Plusieurs paramètres ont été suggérés afin de connaître la tendance à former un verre d'un matériau ou GFT (Glass Forming Tendency) : les énergies de liaison des matériaux à l'état solide, seules [2] ou par rapport à la température de fusion [3, 4], les électronégativités des éléments [5, 6], le caractère ionique des liaisons [7], le nombre optimal de « contraintes physiques » selon le modèle de J.C. Phillips [8], les rayons atomiques et ioniques [9, 10], etc. [11]. Mais cela n'a pas permis d'établir un indice totalement fiable.

Ce chapitre rappelle la construction et l'utilisation d'un nouvel indice G permettant de prédire la formation d'une phase vitreuse dans des conditions normales de trempe à partir de mélanges en fusion [12]. Une échelle de valeur est établie pour savoir si le mélange de départ pourra former un verre facilement, difficilement ou pas du tout.

Une nouvelle utilisation de cet indice est enfin présentée en dernière partie. L'indice G tente de prédire le comportement d'un matériau d'électrode positive ou négative dans lequel une quantité importante d'ions lithium est introduite. Deux mécanismes ont été observés. Pour le composé SnO par exemple, il y a une réaction chimique et il se transforme en étain métallique (Sn) et en oxyde de lithium ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) [13-15]. Le matériau  $\text{LiNiVO}_4$ , quant à lui, s'amorphise afin d'insérer plus d'ions lithium [16]. Le devenir du matériau pourrait donc être estimé selon sa tendance à s'amorphiser donnée par la valeur calculée de l'indice G.

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec Pr. K.J. Rao de l'Indian Institute of Science de Bangalore.

## IV.1. Construction de l'indice

---

Afin de prévoir la tendance d'un mélange de composés à former un verre, un nouvel indice G a été établi [12]. Il se base sur les paramètres utilisés pour les autres indices déjà construits mais incomplets. Sa valeur pour un matériau est déterminée par trois types de facteurs : les énergies de liaison  $G_e$  des composés à l'état solide, la structure des composés cristallisés  $G_s$  et la viscosité du mélange fondu  $G_m$ . Sa forme empirique va donc dépendre des trois termes  $G_e$ ,  $G_s$  et  $G_m$  qui se calculent à partir des données physico-chimiques des composés du mélange de départ.

### IV.1.1. Facteur d'énergies de liaison $G_e$

La tendance à former un verre dépend de la nature des liaisons des composés du mélange. Si les liaisons sont purement covalentes, les angles de liaison sont très rigides ce qui empêche la désorganisation du réseau et diminue ainsi la tendance à former un verre. Si les liaisons sont très ioniques, les entités ioniques ne sont pas assez rigides pour empêcher une réorganisation en un état cristallisé stable thermodynamiquement. Par exemple, le composé  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  qui a des liaisons très ioniques (entités  $3 \text{Li}^+$  et  $\text{BO}_3^{3-}$ ) est très difficile à vitrifier. Au contraire,  $\text{LiBO}_2$  forme des chaînes bore-oxygène avec des oxygènes pontants qui introduisent une certaine rigidité et permettent de former un verre.

Ainsi, l'énergie et le caractère ionique des liaisons interviennent dans l'indice  $G$ . Ils dépendent respectivement des électronégativités ( $\chi$ ) des éléments et de la différence de celles-ci ( $\Delta\chi$ ). D'ailleurs, R.T. Sanderson considère que l'énergie de liaison est proportionnelle à la moyenne géométrique des électronégativités  $\chi_m$  [17]. Le terme du caractère ionique est choisi comme une fonction de  $\Delta\chi$  qui passe par un maximum à  $\Delta\chi = 1.4$ , la valeur de  $\Delta\chi$  pour une liaison Si-O covalente dans le composé  $\text{SiO}_2$  qui est un bon formateur de verre. Dans notre formule, le terme  $G_e$  prenant en compte la nature des liaisons est alors  $G_e = \chi_m (1 + 0.1 \Delta\chi^2) / (\Delta\chi^4 - 4 \Delta\chi^2 + 16)$ . La constante 16 permet que l'indice  $G$  ne diverge pas pour des liaisons homopolaires.

### IV.1.2. Facteur de structure $G_s$

La structure des matériaux cristallisés de départ est un paramètre important sur la tendance du mélange à se vitrifier. J.C. Phillips a proposé une relation empirique entre la GFT et le nombre optimal de contraintes dans les matériaux [8]. Une contrainte est ce qui fixe les atomes à une position donnée, c'est-à-dire le nombre de liaisons covalentes par atome. Par exemple, pour  $\text{SiO}_2$ , l'atome de silicium est lié de façon covalente à quatre oxygènes et les deux oxygènes sont liés à deux atomes de silicium chacun. Le nombre de contraintes  $N_c$  par atome est donc :  $(1 \times 4 + 2 \times 2) / (1 + 2) = 2.67$ . Le nombre optimal de contraintes a été déterminé empiriquement égal à 2.45. Si  $N_c < 2.45$ , les mouvements des atomes sont facilités et le matériau atteint un état cristallin thermodynamiquement stable. Si  $N_c > 2.45$ , la rigidité de la structure ne permet pas d'établir un désordre à longue distance et la cristallisation est favorisée. Le matériau cristallise donc dès que  $N_c$  est différent de 2.45. Ainsi, le terme des contraintes dans l'indice  $G$  est proportionnel à :  $\exp(-|N_c - 2.45|)$ . Il prend en compte la

différence entre  $N_c$  et 2.45 (valeur absolue) et la forte tendance à cristalliser dès que  $N_c$  s'éloigne de la valeur 2.45 (exponentielle).

Un autre paramètre structural concerne le rayon des atomes liés et plus précisément le rapport du rayon de l'anion sur celui du cation [9, 10]. La taille du cation doit être faible par rapport à celle de l'anion afin de favoriser des coordinations triangulaire ou tétraédrique et ainsi remplir le critère de Zachariasen [9]. Le facteur de taille est simplement introduit dans la formule de  $G$  par le terme  $r_a/r_c$  avec  $r_a$  le rayon de l'anion et  $r_c$  celui du cation.

Ainsi, le facteur de structure  $G_s$  introduit dans le calcul de  $G$  est :

$$G_s = \exp(-|N_c - 2.45|) (r_a/r_c)$$

### IV.1.3. Facteur de viscosité du mélange fondu $G_m$

La viscosité du mélange à la température de fusion est un paramètre cinétique important. Une viscosité élevée empêche les réarrangements atomiques et donc la cristallisation. Toutefois, les valeurs de viscosité sont difficilement accessibles et on utilise alors l'équation d'Adam-Gibbs qui relie la viscosité  $\eta$  à l'entropie configurationnelle  $S_c$  :  $\eta = A \exp(B/T.S_c)$  [18]. Pour un seul composé,  $S_c$  est égale à l'entropie de fusion  $S_f$ . Pour un mélange de composés, il y a en plus une entropie de mélange très grande devant  $S_f$  qui est alors négligée.

Ainsi, pour les mélanges de plusieurs composés, il faut ajouter un terme à la formule de l'indice  $G$  correspondant à l'entropie de mélange :  $G_m = b \cdot \Delta S_c = b(-R \sum_i x_i \ln x_i)$  avec  $x_i$  la fraction molaire du  $i^{\text{ème}}$  composé et avec  $b = 3.3 \text{ mol.K.J}^{-1}$ . Ainsi,  $G_m$  est sans dimension et égal à 30 pour le verre métallique  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  qui se vitrifie très facilement, même à une vitesse de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  [19, 20].

### IV.1.4. Indice de formation de verre $G$

Pour les systèmes multi-composés, c'est-à-dire les mélanges à partir de plusieurs matériaux, l'indice  $G$  de formation d'un verre s'écrit :

$$G = \sum_i x_i G_i + G_m$$

avec  $G_i$  l'indice de formation du composé  $i$  :  $G_i = k_c \cdot G_e \cdot G_s$

$$G_m \text{ l'entropie de mélange } G_m = b(-R \sum_i x_i \ln x_i)$$

$k_c$  est une constante arbitraire fixée à 40 permettant d'amener les valeurs G de tous les matériaux à une échelle entre 0.1 et 80. Par définition, G est un nombre sans dimension.

$$G_i = k_c \chi_m (1+0.1\Delta\chi^2) \underbrace{\left(\frac{1}{\Delta\chi^4 - 4\Delta\chi^2 + 16}\right)}_{G_e} \underbrace{\exp(-|N_c-2.45|) \left(\frac{r_a}{r_c}\right)}_{G_s} = k_c \chi_m f(\Delta\chi) \exp(-C) R_r$$

Avec  $f(\Delta\chi) = \frac{1+0.1\Delta\chi^2}{\Delta\chi^4 - 4\Delta\chi^2 + 16}$

De plus,  $f(\Delta\chi) = 0.08 \exp(-(\Delta\chi-1.6)^2) + \left(\frac{0.06}{1+\Delta\chi}\right)$  pour  $\Delta\chi$  compris entre 0 et 3.20.

$$C = |N_c-2.45| \quad \text{et} \quad R_r = \frac{r_a}{r_c}$$

#### IV.1.5. Exemple de calcul de l'indice G pour le composé SiO<sub>2</sub>

$$G_{\text{SiO}_2} = k_c \chi_m (1+0.1\Delta\chi^2) \left(\frac{1}{\Delta\chi^4 - 4\Delta\chi^2 + 16}\right) \exp(-|N_c-2.45|) \left(\frac{r_{\text{O}^{2-}}}{r_{\text{Si}^{4+}}}\right)$$

Avec  $k_c = 40$

$$\chi_{\text{Si}} = 1.8 \quad \text{et} \quad \chi_{\text{O}} = 3.5$$

$$\chi_m = (\chi_{\text{Si}} \cdot \chi_{\text{O}}^2)^{1/3} = (1.8 \times 3.5^2)^{1/3} = 2.80$$

$$\Delta\chi = \chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Si}} = 1.7$$

$$N_c = \frac{1 \times 4 + 2 \times 2}{1 + 2} = 2.67$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = 0.14 \text{ nm} \quad \text{et} \quad r_{\text{Si}^{4+}} = 0.041 \text{ nm}$$

$$G_{\text{SiO}_2} = 40 \times 2.80 \times (1+0.1 \times 1.7^2) \left(\frac{1}{1.7^4 - 4 \times 1.7^2 + 16}\right) \times \exp(-|2.67-2.45|) \times \left(\frac{0.14}{0.041}\right)$$

$$G_{\text{SiO}_2} = 30.9$$

La valeur de G peut varier légèrement selon l'échelle choisie pour les valeurs des électronégativités.

## IV.2. Utilisation de l'indice pour prédire le caractère vitreux d'un matériau

---

Le Tableau IV.1 regroupe les valeurs de  $G$  calculées pour plusieurs composés représentatifs : des oxydes, des chalcogénures, des halogénures, des nitrures, des métaux et des sels. Toutefois, la formule de l'indice  $G$  n'est pas valable pour les composés organiques.

Les résultats montrent que plus l'indice  $G$  est élevé, plus facile est l'obtention d'un verre. Les composés connus comme des formateurs de verre ont des valeurs de  $G$  supérieures à 20. Il est alors possible de délimiter des zones en terme de valeurs de  $G$  :

- $G \geq 20$  : les matériaux forment facilement des verres
- $10 \leq G < 20$  : formation de verres avec une trempe rapide uniquement
- $G < 10$  : les matériaux forment très difficilement des verres

Pour les oxydes, la classification correspond aux phénomènes de vitrification observés.  $As_2Se_3$  et  $As_2S_3$  peuvent former des verres si la vitesse de trempe est assez rapide. Les formateurs halogénés comme  $BeCl_2$  ou  $BeF_2$  ont une valeur de  $G$  élevée. Les métaux et les sels ont des valeurs de  $G$  faibles comme attendus et ne peuvent donc pas former de verres sans l'ajout d'un autre composé formateur [19, 20].

Il faut toutefois noter que les paramètres ajustables dans l'indice  $G$  ont été choisis dans le cas d'une trempe classique. Ils ne prennent pas en compte les refroidissements ultra-rapides qui se produisent, par exemple, lorsque des couches minces sont déposées par pulvérisation cathodique. L'échelle est ainsi déplacée et des matériaux non amorphes en massif peuvent donner des couches minces vitreuses (cf. chapitre V).

Pour les systèmes avec plusieurs composés, l'entropie de mélange  $G_m$  est ajoutée à la valeur de  $G$ . La formation d'un verre est améliorée par le mélange de plusieurs matériaux en fusion augmentant ainsi l'entropie configurationnelle  $S_c$  et par conséquent l'indice  $G$  [19]. Le Tableau IV.2 présente les valeurs de l'indice  $G$  pour quelques mélanges de composés. Ces dernières expliquent pourquoi certains composés qui ne sont pas des formateurs de verre peuvent en former s'ils sont associés à d'autres composés. On comprend ainsi que les mélanges d'halogénures  $AgI - AgCl - CsCl$  [21] ou d'oxyhalogénures  $PbO - PbF_2$  [20] forment des verres dans des conditions normales de trempe ou encore pour des oxynitrures [22, 23] et des nitrures comme  $Li_3N - Ca_3N_2 - P_3N_5$  [24].

Tableau IV.1 : Valeurs de l'indice G pour différentes classes de matériaux

Matériaux	Formateurs		Formateurs sous conditions		Modificateurs			
	Composé	G	Composé	G	Composé	G	Composé	G
Oxydes	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73.5	SeO <sub>2</sub>	15.9	PbO <sub>2</sub>	4.1	ZrO <sub>2</sub>	0.8
	SiO <sub>2</sub>	33.0	MoO <sub>3</sub>	15.1	SnO	2.9	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.4	TeO <sub>2</sub>	14.5	PbO	2.4	Li <sub>2</sub> O, MgO, Cs <sub>2</sub> O	0.4
	GeO <sub>2</sub>	29.6	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	Na <sub>2</sub> O, CaO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
			WO <sub>3</sub>	13.6	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	K <sub>2</sub> O, SrO, Rb <sub>2</sub> O, BaO	0.1
Chalcogénures	B <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	54.9	As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	15.7	ZnS	3.2	Li <sub>2</sub> S	0.8
	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	52.9	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	15.7			Na <sub>2</sub> S	0.6
	SiS <sub>2</sub>	24.7	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	15.0				
	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	21.9	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	12.0				
	GeSe <sub>2</sub>	21.8						
	GeS <sub>2</sub>	21.0						
Halogénures	BeCl <sub>2</sub>	44.5	AlI <sub>3</sub>	18.5	SbI <sub>3</sub>	9.4	LaCl <sub>3</sub>	2.3
	BeF <sub>2</sub>	21.9	GaBr <sub>3</sub>	17.6	ThCl <sub>4</sub>	8.3	MnF <sub>2</sub>	2.1
	GaCl <sub>3</sub>	20.6	ZnI <sub>2</sub>	16.8	MgBr <sub>2</sub>	5.2	MgF <sub>2</sub>	1.8
	AlBr <sub>3</sub>	20.3	FeF <sub>3</sub>	16.2	MgCl <sub>2</sub>	4.7	YF <sub>3</sub>	0.8
	AlCl <sub>3</sub>	20.2	ScCl <sub>3</sub>	12.7	HfF <sub>4</sub>	4.6	LaF <sub>3</sub>	0.7
			GaF <sub>3</sub>	12.4	ZrF <sub>4</sub>	4.2	NdF <sub>3</sub>	0.7
			ZrI <sub>4</sub>	11.8	CdBr <sub>2</sub>	4.1	CdF <sub>2</sub>	0.6
			ZrCl <sub>4</sub>	10.8	CuF <sub>2</sub>	4.0	LiCl	0.4
			SbF <sub>3</sub>	10.6	BiCl <sub>3</sub>	3.4	PbF <sub>2</sub>	0.3
			AlF <sub>3</sub>	10.6	ThF <sub>4</sub>	3.1	CaF <sub>2</sub> , KCl	0.2
			CrF <sub>3</sub>	10.1	ZnF <sub>2</sub>	2.6	BaF <sub>2</sub> , LiF, NaF	0.1
					LaI <sub>3</sub>	2.5	KF	0.04
	Nitrures			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	19.5	AlN	7.2	
			Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	16.9	Li <sub>3</sub> N	2.3		
			P <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	11.5				
Métaux					Se	1.4	B, Cu, Si, Ni, Fe	0.5
					Pd, P	0.6		
Sels					Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.6	KNO <sub>3</sub>	0.9
					Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5
					ZnSO <sub>4</sub>	0.9	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.3

Tableau IV.2 : Valeurs de l'indice pour des matériaux multi-composés

Matériaux	Indice G
Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	30
Pd <sub>77.5</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16.5</sub>	18.7
Ni <sub>76</sub> P <sub>24</sub>	15.6
Fe <sub>89</sub> B <sub>11</sub>	10.0
PbO-PbF <sub>2</sub>	20.4
45AgI-35AgCl-20CsCl	29.2
KCl-2BiCl <sub>3</sub>	19.8
22.5K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -7.5Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -70Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22.1
40Li <sub>3</sub> N-25Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub> -35P <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	34.8
35.1CaO-21Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4.9AlN-39SiO <sub>2</sub>	46.9
50La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25SiO <sub>2</sub> -25Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	41.7

La valeur de l'indice G a été tracée en fonction des quatre termes  $\chi_m (1 + 0.1 \Delta\chi^2)$ ,  $(\Delta\chi^4 - 4 \Delta\chi^2 + 16)^{-1}$ ,  $\exp(-|N_c - 2.45|)$  et  $r_a/r_c$  afin d'observer une possible dépendance [12]. En fait, la variation de G avec ces quatre termes est aléatoire ce qui prouve qu'ils sont indépendants et tous utiles dans la formule. Il faut noter que la fonction décrivant la dépendance de G avec la nature des liaisons et par conséquent avec l'électronégativité est arbitraire. Il est possible d'en imaginer d'autres qui se comportent de la même manière. Si seul le terme d'énergie de liaison était pris en compte, cela n'expliquerait pas que B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub> forment des verres alors que les liaisons sont covalentes. De plus, le critère de Zachariassen, seul, ne prend pas en compte les verres d'oxydes à base de coordination octaédrique comme pour les verres de titanates ou de tellurites.

L'indice G formulé ici permet de prédire la tendance à former un verre de matériaux inorganiques et explique le comportement vitreux surprenant de certains mélanges connus. Il sera utilisé dans le chapitre V pour prédire le caractère vitreux de nos mélanges massifs afin de synthétiser des conducteurs ioniques.

### IV.3. Utilisation de l'indice pour prédire le comportement d'un matériau d'électrode

---

Les efforts de recherche sur les matériaux pour batteries se portent principalement sur l'amélioration des performances électrochimiques. Ces dernières peuvent être évaluées à partir de plusieurs données comme l'énergie ou la puissance massique ou volumique. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'augmentation de la capacité massique d'une batterie.

La capacité massique en  $\text{mAh.g}^{-1}$  s'exprime par la formule suivante :  $C = \frac{\Delta x F}{3.6M}$

où  $\Delta x$  est le rapport molaire d'ions lithium échangés

$F$  est la constante de Faraday (96500 C)

$M$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) est la masse molaire du matériau actif

A partir de cette formule, la stratégie à adopter pour améliorer la capacité massique est d'augmenter le nombre d'ions lithium échangés ou de diminuer la masse molaire du matériau hôte. Les matériaux hôte ont des masses molaires souvent faibles comme le carbone ( $12 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ou  $\text{LiCoO}_2$  ( $97.9 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Par conséquent, les recherches se portent surtout vers l'augmentation du nombre d'ions lithium insérés.

Toutefois, le nombre d'ions lithium introduits dans un matériau d'électrode est limité par le nombre de sites cristallographiques pouvant les recevoir. Nous nous intéressons donc aux mécanismes qui se produisent au niveau des électrodes afin de pouvoir les insérer. Le but est alors de prédire le comportement d'un matériau d'électrode lorsqu'il reçoit un grand nombre d'ions lithium.

#### IV.3.1. Comportements des matériaux d'électrode lors de l'insertion d'un grand nombre d'ions lithium

Il y a un grand nombre de matériaux susceptibles de réagir avec le lithium. Cette réaction est spontanée sauf si la réaction est limitée soit cinétiquement, soit par une couche de passivation qui empêche le passage des ions lithium.

Les matériaux d'électrode pour batterie, qui peuvent insérer une grande quantité d'ions lithium, s'étendent des oxydes aux nitrures en passant par les sulfures. Dans le cas d'un matériau cristallisé d'électrode positive, les sites cristallographiques sont bien définis pour l'insertion du lithium. Par exemple, dans  $\text{LiCoO}_2$ , les ions lithium occupent des sites dont ils

sont extraits pendant la charge et réinsérés pendant la décharge. Pour ce matériau, il y a un site cristallographique disponible par unité formulaire pour le lithium. Cependant, pour d'autres matériaux, si on laisse l'insertion des ions lithium continuer à des potentiels de plus en plus bas, un phénomène doit se produire dès que tous les sites sont remplis. La structure cristallographique ne peut plus supporter l'insertion d'ions supplémentaires et s'effondre. Il existe deux possibilités. Certains matériaux font l'objet d'une réaction chimique ; d'autres conservent l'ordre à courte distance existant dans la phase cristallisée et s'amorphise.

Les matériaux à base d'étain et utilisés comme électrode négative réagissent chimiquement lors de l'insertion d'un grand nombre de lithium. Les composés  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  et  $\text{SnSiO}_3$  se transforment par oxydoréduction en étain métallique (Sn) et en oxyde de lithium ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) [13-15]. L'oxyde de fer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  réagit aussi avec un grand nombre d'ions lithium. Le fer est extrait du composé et les produits de fin de réaction sont  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\alpha\text{-Fe}$  [25]. Pour le composé  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , le lithium s'insère dans le matériau pour donner du cuivre et  $\text{Li}_3\text{Sb}$  [26]. L'insertion des ions lithium en parallèle avec la réduction du métal a aussi été observée pour  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  [27],  $\text{InSb}$  [28] et  $\text{CoSb}_3$  [29]. Cette insertion s'accompagne d'un transfert d'un grand nombre d'électrons par élément de transition conduisant à la réduction de cet élément au degré d'oxydation zéro. Ces atomes au degré d'oxydation zéro forment donc des agrégats métalliques et leurs plus proches voisins ne sont plus des anions, mais d'autres atomes métalliques. La structure est alors complètement changée et une réaction chimique a donc lieu formant ces agrégats et une autre phase contenant les anions et les ions lithium. C'est aussi le cas pour  $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  qui forme de l'argent métallique dès le début de l'intercalation des ions lithium [30] ou encore  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec des agrégats de cobalt et une phase  $\text{Li}_2\text{O}$  [31, 32].

L'insertion d'ions lithium a été étudiée par résonance magnétique nucléaire du lithium et par spectroscopie d'absorption et diffraction des rayons X pour l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  pour lequel un composé amorphe se forme lors de la décharge [33, 34]. L'amorphisation du matériau pour permettre l'introduction de plusieurs ions lithium se retrouve aussi pour le matériau  $\text{LiNiVO}_4$  [16]. Pour ces matériaux qui s'amorphisent, les électrons injectés réduisent l'ion métallique au degré d'oxydation zéro. Toutefois, les orbitales remplies par les électrons ne correspondent pas à une contribution d'un métal pur. Les anions participent alors aux réactions d'oxydoréduction. Ainsi, lors de l'insertion des ions lithium dans ces matériaux, la

structure n'est pas affectée et l'ordre à courte distance demeure. Les polyèdres s'organisent différemment et le matériau s'amorphise. Par exemple, les couches minces  $\text{WO}_{2.9}\text{S}_{0.5}$  présentent des atomes de tungstène au degré d'oxydation +4 avant intercalation. L'insertion de quatre ions lithium par unité formulaire provoque la réduction du tungstène au degré d'oxydation zéro. Cependant, il a été montré une contribution des orbitales des atomes de soufre en plus de celle du tungstène [35] et le matériau s'amorphise.

Ainsi, deux types de comportements possibles du matériau d'électrode apparaissent quand on insère plus de lithium que ne le permettent les sites cristallographiques :

- une amorphisation : les atomes métalliques  $\text{M}^0$  restent dans leur environnement d'origine
- une réaction chimique : il apparaît des agrégats métalliques  $\text{M}^0$  et/ou une phase contenant les ions lithium et les anions ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_3\text{Sb}\dots$ ).

Dans le premier cas, le grand nombre d'ions lithium et d'électrons joue le rôle d'agent d'amorphisation. Si ce n'est pas possible, une réaction chimique peut se produire. Dans les deux cas, il se produit une réaction d'oxydoréduction, mais l'environnement des atomes métalliques est différent.

L'indice de formation d'un verre décrit précédemment permet de prédire la tendance d'un matériau à se vitrifier. Il n'a pas été établi spécifiquement pour l'amorphisation lors de l'insertion d'ions lithium, mais il peut prédire s'il est possible de préparer un matériau sous forme amorphe, quel que soit la voie de synthèse choisie. La GFT permettra de prédire le comportement d'un matériau d'électrode en terme d'amorphisation : soit le matériau peut être obtenu sous forme amorphe et il s'amorphisera lors de l'insertion en grande quantité d'ions lithium, soit la réaction chimique s'imposera.

### IV.3.2. Application de l'indice de formation d'une phase amorphe aux matériaux d'électrode pour batterie

Dans le Tableau IV.3, sont reportées les valeurs de l'indice G pour quelques matériaux d'électrode pour batterie. La frontière semble se situer vers  $G = 10$ . Pour  $G \geq 10$ , la littérature montre qu'ils subissent une amorphisation lors de l'insertion d'un grand nombre de lithium. A l'inverse, les matériaux non formateurs d'une phase amorphe ( $G < 10$ ) seront sujet à une réaction chimique. Ces observations concernent les matériaux d'électrode négative, mais aussi ceux de l'électrode positive. Pour le calcul de G, on ne considère que la phase non lithiée. Par exemple, pour  $\text{LiCoO}_2$ , on part des octaèdres  $\text{CoO}_6$  car le fait qu'il y ait un lithium ne change rien pour le calcul de G. Pour  $\text{LiNiVO}_4$ , on considère  $\text{NiVO}_4$  comme un mélange de  $\text{NiO}_2$  et de  $\text{VO}_2$  ou alors comme un mélange ionique  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{VO}_4^{2-}$ . Pour  $\text{LiFePO}_4$ , on prend en compte  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Pour les matériaux  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiCoO}_2$ , aucune publication ne mentionne leur comportement dans le cas d'une insertion d'un grand nombre de lithium. Pour le pentoxyde de vanadium, on insère réversiblement 3 ions lithium par unité formulaire de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [36]. Toutefois, des couches minces amorphes [37] et des xérogels de ce composé ont été synthétisés et cyclés et montrent ainsi sa capacité à s'amorphiser, ce qui confirme le comportement prédit par l'indice G. Pour  $\text{LiFePO}_4$ , l'indice G prévoit une amorphisation comme pour  $\text{FeP}_2$ . Pour  $\text{LiCoO}_2$ , il est possible qu'il réagisse comme  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , à savoir par une réaction chimique.

Pour  $\text{TiS}_2$ , l'indice G prédit une réaction chimique. Toutefois, les couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  obtenues par pulvérisation radiofréquence (chapitre III) sont amorphes. En ajoutant de l'oxygène dans le composé  $\text{TiS}_2$ , le terme de mélange  $G_m$  et ainsi l'indice G augmente. De plus, la pulvérisation permet une trempe rapide.

Pour les matériaux d'anode, pour  $G \geq 10$ , il y a bien amorphisation et pour  $G < 10$ , le matériau réagit chimiquement avec le lithium pour donner des agrégats métalliques et une phase lithiée.

Toutefois, l'indice G ne prend pas en compte que l'ajout d'ions lithium en excès peut être cinétiquement ou thermodynamiquement défavorisé. La réaction chimique ou l'amorphisation peuvent nécessiter beaucoup d'énergie. Ainsi, les ions lithium ne s'insèrent plus dans le matériau d'électrode. La décharge complète de la batterie est alors impossible.

Tableau IV.3 : Matériaux d'électrode pour batteries au lithium avec leur indice G et leur comportement lors de l'insertion d'un grand nombre de lithium

Matériaux	G	Comportement	Références
LiNiVO <sub>4</sub>	32.4	Amorphisation	[16]
MoO <sub>3</sub>	16.7	Amorphisation	[34]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13.9	?	
WO <sub>3</sub>	13.6	Amorphisation	[38]
LiFePO <sub>4</sub>	13.3	?	
FeP <sub>2</sub>	10.8	Amorphisation	[39]
CoSb <sub>3</sub>	9.8	Réaction chimique	[29]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.8	Réaction chimique	[31, 32]
SnO <sub>2</sub>	8.4	Réaction chimique	[13-15, 40]
LiCoO <sub>2</sub>	8.4	?	
TiS <sub>2</sub>	8.0	Réaction chimique	[41, 42]
TiS <sub>3</sub>	7.1	Réaction chimique	[43]
InSb	3.4	Réaction chimique	[28]
SnO	2.9	Réaction chimique	[13, 44]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	Réaction chimique	[25]
CoP <sub>3</sub>	1.8	Réaction chimique	[45, 46]
Mg <sub>2</sub> Si	0.9	Réaction chimique	[47, 48]
$\eta$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	0.2	Réaction chimique	[27]

## Conclusion

Ce quatrième chapitre explique la construction et l'utilisation d'un indice pour prédire la formation d'une phase amorphe. Il permet de savoir si l'on peut former un verre à partir de composés donnés et quelles sont les conditions de trempe. Ainsi, l'échelle établie indique si le mélange peut former un verre facilement ( $G \geq 20$ ), avec une trempe rapide ( $10 \leq G < 20$ ) ou très difficilement ( $G < 10$ ).

Cet indice a ensuite été utilisé pour prédire le comportement d'un matériau d'électrode, en terme d'amorphisation, lors de l'insertion d'un grand nombre d'ions lithium. Si ce matériau a un indice  $G$  supérieur à 10, il aura tendance à s'amorphiser ; alors que si  $G$  est inférieur à 10, il réagira chimiquement en formant des agrégats métalliques et une phase lithiée, afin de pouvoir assimiler les ions lithium supplémentaires.

## Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] V.M. Goldschmidt, *I. Math. Naturwiss.*, **7**, 156 (1926)
- [2] H. Rawson, *IVème Congrès International du Verre*, Imp. Chaix, Paris, 62 (1956)
- [3] K.H. Sun, *J. Am. Cer. Soc.*, **30**, 277 (1947)
- [4] E. A. Chechetkina, *J. Non-Cryst. Solids*, **128**, 30 (1991)
- [5] J.E. Stanworth, *J. Soc. Glass Tech.*, **30**, 54 (1946)
- [6] G. de Leede and H. de Waal, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 45 (1988)
- [7] A. Smekal, *J. Soc. Glass Tech.*, **35**, 411 (1951)
- [8] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 153 (1979)
- [9] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932)
- [10] M. Poulain, *Nature*, **293**, 279 (1981)
- [11] L. Zhenhua, *J. Non-Cryst. Solids*, **127**, 298 (1991)
- [12] K. J. Rao, S. Kumar and P. Vinatier, *Solid State Com.*, **129**, 631 (2004)
- [13] I.A. Courtney and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045 (1997)
- [14] I. Sandu, T. Brousse, D. M. Schleich and M. Danot, *J. Solid State Chem.*, **177**, 4332 (2004)
- [15] I. Sandu, T. Brousse, D. M. Schleich and M. Danot, *J. Solid State Chem.*, **179**, 476 (2006)
- [16] C. Rossignol, G. Ouvrard and E. Baudrin, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A869 (2001)
- [17] R.T. Sanderson, "Polar covalence", ed. Academic Press, New York (1983)
- [18] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965)
- [19] R.W. Cahn, "Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment", ed. P. Haase R.W. Cahn, E.J. Kramer, **9**, Wiley-VCH, Weinheim (1991)
- [20] K. J. Rao, "Structural Chemistry of Glasses", ed. Elsevier, Amsterdam (2002)
- [21] C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **18-19**, 72 (1986)
- [22] S. Sakka, K. Kamiya and T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 147 (1983)
- [23] A. Makishima, M. Mitomo, N. Ii and M. Tsutsumi, *J. Am. Cer. Soc.*, **66**, C55 (1983)
- [24] T. Grande, J. R. Holloway, P. F. McMillan and C. A. Angell, *Nature*, **369**, 43 (1994)
- [25] M. M. Thackeray, W. I. F. David and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **55**, 280 (1984)
- [26] L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, R. Benedek, K. Edstrom, J. O. Thomas and M. M. Thackeray, *Electrochemistry Communications*, **3**, 317 (2001)

- [27] K. D. Kepler, J. T. Vaughey and M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 307 (1999)
- [28] J. T. Vaughey, J. O'Hara and M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 13 (2000)
- [29] R. Alcantara, J. Fernandez-Madrigo, P. Lavela, J. L. Tirado, J.C. Jumas and J. Olivier Fourcade, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2517 (1999)
- [30] K. West and A. M. Crespi, *J. Power Sources*, **54**, 334 (1995)
- [31] M. M. Thackeray, S.D. Baker, K.T. Adendorff and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **17**, 175 (1985)
- [32] D. Larcher, G. Sudant, J. B. Leriche, Y. Chabre and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A234 (2002)
- [33] F. Leroux, G. R. Goward, W. P. Power and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 255 (1998)
- [34] T. Tsumura and M. Inagaki, *Solid State Ionics*, **104**, 183 (1997)
- [35] I Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, J. C. Dupin and D. Gonbeau, *Bull. Mater. Sci.*, **26**, 673 (2003)
- [36] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **104**, 4271 (2004)
- [37] A. Gies, B. Pecquenard, A. Benayad, H. Martinez, D. Gonbeau, H. Fuess and A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **176**, 1627 (2005)
- [38] L. Hernan, M. Macias, J. Morales, L. Sanchez and J. L. Tirado, *Solid State Ionics*, **48**, 231 (1991)
- [39] D. C. C. Silva, O. Crosnier, G. Ouvrard, J. Greedan, A. Safa Sefat and L. F. Nazar, *Electrochemical and Solid State Letters. Aug.*, **6**, A162 (2003)
- [40] W. Liu, X. Huang, Z. Wang, H. Li and L. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 59 (1998)
- [41] M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 315 (1976)
- [42] M. S. Whittingham, *Ann. Chim. Fr.*, **7**, 204 (1982)
- [43] D.W. Murphy and F.A. Trumbore, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 960 (1976)
- [44] J. Chouvin, J. Olivier Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon, P. H. Biensan, F. J. F. Madrigal, J. L. Tirado and C. P. Vicente, *J. Electroanal. Chem.*, **494**, 136 (2000)
- [45] V. Pralong, D. C. S. Souza, K. T. Leung and L. F. Nazar, *Electrochemistry Communications*, **4**, 516 (2002)
- [46] R. Alcantara, J. L. Tirado, J. C. Jumas, L. Monconduit and J. Olivier Fourcade, *J. Power Sources*, **109**, 308 (2002)

- [47] T. Moriga, K. Watanabe, D. Tsuji, S. Massaki and I. Nakabayashi, *J. Solid State Chem.*, **153**, 386 (2000)
- [48] G. A. Roberts, E. J. Cairns and J. A. Reimer, *J. Power Sources*, **110**, 424 (2002)

---

**Chapitre V : Etude de nouveaux matériaux pour une  
utilisation en tant qu'électrolyte solide**

---



Nous abordons ici la synthèse et l'étude de nouveaux matériaux conducteurs ioniques vitreux afin de les utiliser comme électrolyte solide dans des microbatteries au lithium. Les compositions ont été choisies en fonction d'un cahier des charges défini par la société HEF et de la bibliographie sur ce type de matériaux. Un des buts est de déposer des couches minces nitrurées d'électrolyte solide afin d'améliorer la conductivité ionique et leurs propriétés mécaniques. Deux méthodes sont possibles : soit pulvériser des couches minces sous azote à partir de cibles de verres oxydes mais leur teneur en azote sera limitée par le débit d'azote dans l'enceinte, soit pulvériser, toujours sous azote, des couches minces à partir de cibles nitrurées. L'autre objectif est d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des cibles.

Cette étude est exploratoire quant à la synthèse simple d'un matériau massif nitruré et la pulvérisation de couches minces à partir de celui-ci. L'objectif a été de synthétiser des cibles de matériaux et de les pulvériser. La méthode de synthèse doit être transposable à une échelle industrielle avec des cibles de grande taille et celles-ci doivent avoir une bonne tenue mécanique et thermique. Nous avons tout d'abord étudié des verres massifs comportant des composés nitrurés. Les matériaux ont été caractérisés et la valeur de la conductivité ionique mesurée a été le facteur de choix. Ensuite, la fabrication des cibles a consisté à presser les composés de départ cristallisés. En parallèle, nous avons pulvérisé sous azote des couches minces vitreuses afin de les nitrurer et étudié leurs propriétés en vue d'une utilisation en tant qu'électrolyte solide.

## **V.1. Objectifs de l'étude et choix des composés de départ**

---

### V.1.1. Cahier des charges

Les spécificités d'un électrolyte solide idéal sont une conductivité ionique élevée, une conductivité électronique faible, une inertie chimique vis-à-vis des matériaux des électrodes positive et négative, une bonne stabilité thermique et une bonne stabilité électrochimique dans une large fenêtre de potentiel (cf. chapitre I §I.2.1.2) [1].

Le cahier des charges donné par la société HEF concerne les caractéristiques de la couche mince d'électrolyte solide et de la cible de pulvérisation :

- La couche mince doit être vitreuse.
- L'électrolyte solide déposé en couche mince doit avoir une conductivité ionique la plus élevée possible, la nitruration semblant améliorer la conductivité ionique : pour le LiPON ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  déposé sous azote),  $\sigma = 2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  [2].

- Le matériau de la cible doit avoir un coefficient de dilatation thermique faible pour pouvoir lui appliquer une puissance élevée et augmenter ainsi la vitesse de dépôt des couches minces (pour le Pyrex, le coefficient d'expansion thermique est  $CTE = 3.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [3, 4]).
- Le procédé de fabrication de la cible doit être adaptable à un niveau industriel. Pour la machine de pulvérisation du laboratoire ICMCB, les cibles font 50 mm de diamètre alors que celles de la machine pilote HEF ont une taille de 150x450 mm<sup>2</sup>. Ainsi, des cibles à partir de verres sulfures ne sont pas envisageables en raison de leur grande hygroscopicité.

### V.1.2. Nitruration d'un verre

L'incorporation d'azote dans la structure d'oxydes vitreux peut modifier certaines propriétés de ces verres comme la dureté, la température de transition vitreuse, l'étendue du domaine vitreux et la stabilité chimique [5]. Par exemple, pour SiO<sub>2</sub> qui est constitué par un assemblage désordonné de tétraèdres (SiO<sub>4</sub>) [6], la possibilité pour le silicium de constituer un environnement tétraédrique dans des oxydes ou des nitrures permet d'envisager le remplacement de l'oxygène par de l'azote. Cependant, l'azote forme trois liaisons alors que l'oxygène est divalent. Ce remplacement de l'oxygène par l'azote a donc tendance à augmenter l'ordre dans le verre et à limiter l'étendue de la zone vitreuse [7].

La nitruration des verres phosphates par fusion sous ammoniac améliore grandement les propriétés du verre. La stabilité chimique augmente avec le taux d'azote dans le verre, tandis que le coefficient de dilatation thermique diminue [8]. L'azote avec une coordination double (=N-) ou triple (>N-) remplace l'oxygène pontant et non pontant dans les tétraèdres PO<sub>4</sub> [8-10]. R. Marchand et son équipe ont préparé des verres phosphates contenant de l'azote dans les systèmes Li-P-O-N et Na-P-O-N, avec comme source d'azote, l'oxynitride de phosphore PON [11]. Pour ces verres, l'addition de PON provoque la diminution du rapport alcalin sur phosphore et l'augmentation du rapport azote sur phosphore. Cela se traduit par des températures de transition vitreuse et des duretés plus élevées et des coefficients de dilatation thermique plus faible.

Dans les verres du système Me-Si-Al-O-N (Me = Ca, Mg ou Li), la substitution de l'oxygène par l'azote provoque l'augmentation de la viscosité et de la microdureté et la diminution du coefficient de dilatation thermique [12].

Par ailleurs, J.B. Bates et al. ont pulvérisé des couches minces sous atmosphère d'azote à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  [13]. Plus le taux d'azote dans la couche mince est élevé, plus la conductivité ionique augmente. La structure du verre est probablement modifiée, mais elle a été peu étudiée. L'ajout d'azote dans le verre souhaité est donc primordial pour augmenter la conductivité ionique et la résistance aux chocs thermiques.

L'équipe de N. Dudney, dans une collaboration avec la société Cymbet, a essayé de doper le LiPON avec  $\text{Li}_3\text{N}$  [14]. Un petit disque de  $\text{Li}_3\text{N}$  a été déposé sur la cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  soit sur la zone d'érosion, soit au bord de la cible, et les deux matériaux ont été co-dépôtés par pulvérisation radiofréquence. La conductivité des couches dopées diminue par rapport à  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  déposé sous azote sans  $\text{Li}_3\text{N}$ . Le coefficient de dilatation thermique de ces verres n'est pas mentionné. Le dopage de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  par  $\text{Li}_3\text{N}$  n'est pas satisfaisant, mais cela n'exclut pas l'incorporation de  $\text{Li}_3\text{N}$  directement dans le matériau de la cible.

Le composé  $\text{Li}_3\text{N}$ , non vitreux, est un bon conducteur ionique, stable, avec une conductivité électronique faible [15]. B.A. Boukamp et R.A. Huggins se sont intéressés au composé  $\text{Li}_3\text{N}$  comme conducteur ionique [16]. Sa conductivité ionique est assez élevée  $\sigma = 6.4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . Toutefois, sa fenêtre de stabilité électrochimique est très étroite [0-0.445 V] et le  $\text{Li}_3\text{N}$  ne peut pas être utilisé seul comme électrolyte solide [17].

Dans cette étude, nous avons envisagé de synthétiser des verres massifs nitrurés en partant de composés contenant de l'azote. Pour les couches minces, nous souhaitons les pulvériser sous azote à partir de cibles nitrurées. Ces deux études ont été menées en parallèle.

### V.1.3. Choix des composés du verre

Une recherche bibliographique nous a permis de choisir les différents composés de départ pour la synthèse et l'étude des verres massifs.

#### V.1.3.1. Les formateurs de réseau

Trois composés ont été choisis dans cette étude pour leur propriété connue de formateurs de verre :  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

L'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$  est très utilisé comme formateur de verres conducteurs ioniques [18]. Il permet la construction d'une matrice vitreuse par formation d'un assemblage triangulaire ou tétraédrique avec l'oxygène (un cation lié à trois ou quatre oxygènes).

La silice  $\text{SiO}_2$  associé à  $\text{B}_2\text{O}_3$  est le principal composé du Pyrex [3]. C'est un verre à faible coefficient de dilatation résistant bien aux chocs thermiques. Si le verre contient beaucoup de silice, sa dureté est plus importante [4].

$\text{P}_2\text{O}_5$  est un agent de nucléation utilisé dans les vitrocéramiques qui ont des propriétés mécaniques intéressantes [19]. De plus, l'ajout de silicium dans des couches minces du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  double la valeur de la conductivité ionique à température ambiante [1, 20]. C'est le phénomène de formateur mixte. Toutefois, nous avons utilisé un formateur unique dans nos essais de verres.

### *V.1.3.2. Les modificateurs*

Habituellement,  $\text{Li}_2\text{O}$  est utilisé dans les verres oxydes au lithium [18]. Dans notre étude, nous cherchons à nitrurer les verres via des composés contenant de l'azote. Nous avons alors choisi le composé  $\text{Li}_3\text{N}$  qui, de la même manière que  $\text{Li}_2\text{O}$ , permet d'obtenir des verres avec une concentration en lithium élevée et ainsi d'améliorer la conductivité ionique tout en nitrurant le verre.

### *V.1.3.3. Les composés intermédiaires*

Les composés intermédiaires choisis pour leur action sur les propriétés mécaniques et thermiques sont  $\text{AlN}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'ajout d'aluminium dans les verres modifie les propriétés mécaniques de ces derniers, principalement sous forme d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [6, 21, 22]. Dans le système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ , l'ajout d'alumine améliore la résistance à la flexion du verre jusqu'à un taux de 4% massique. A plus fort taux, la tenue à la flexion diminue mais la résistance aux chocs thermiques est améliorée ainsi que la stabilité chimique [23].

Des composés tels que  $\text{AlN}$  ou  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et de nitrurer le verre.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  a un coefficient d'expansion thermique relativement bas ( $11.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et est utilisé pour nitrurer les matériaux [24]. M.R. Reidmeyer et al. ont préparé des verres  $\text{NaPO}_3$  en ajoutant  $\text{AlN}$  ou  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  [25]. Le coefficient d'expansion thermique diminue de  $25.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à  $20.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  avec 3% d' $\text{AlN}$  dans le verre et jusqu'à  $17.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  avec 4% de  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ .

M. Rajaram et al. ont étudié l'effet des cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sur des verres  $\text{NaPO}_3$  dopés avec  $\text{AlN}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MgO}$  [26]. L'ajout de ces matériaux sous forme oxydes ou nitrures permet de diminuer le coefficient de dilatation thermique.

#### V.1.3.4. Les sels dopants

Différents sels dopants peuvent être utilisés afin d'augmenter la concentration en ions lithium du verre, ainsi que sa conductivité ionique. Le sel dopant utilisé ici est  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

A. Levasseur et son équipe ont montré que la conductivité ionique est d'autant plus élevée que le taux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  est important dans le système  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Li}_2\text{SO}_4$ . Mais lorsque le taux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  devient trop élevé, le verre se sature de sulfate de lithium et la cristallisation de celui-ci limite le domaine vitreux du verre [18]. Ce phénomène a été observé pour des couches minces d'électrolyte à partir des cibles  $(1-x)\text{LiBO}_2\text{-}x\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Pour  $x = 0.4\text{-}0.7$ , la conductivité ionique augmente. Pour  $x > 0.7$ , la conductivité commence à diminuer à cause de la cristallisation du matériau. La synthèse de ces matériaux en couches minces permet donc d'étendre le domaine vitreux (qui s'arrête à  $x = 0.5$  pour la synthèse de verres massif) car la trempe est beaucoup plus rapide. La proportion de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  dans la couche mince vitreuse est plus importante et la conductivité ionique augmente [27].

Nous avons choisi d'explorer, dans un premier temps, des systèmes ternaires. Les compositions étudiées sont telles que les taux de sel dopant et de modificateur contenant du lithium doivent être les plus élevés possible afin d'améliorer la conductivité ionique. Nous cherchons alors un taux de formateur permettant d'obtenir un composé vitreux. Par la suite, nous avons ajouté un composé intermédiaire au mélange afin d'influer sur les propriétés mécaniques et thermiques du verre.

#### V.1.4. Utilisation de l'indice de formation des verres

Dans le chapitre IV, nous avons utilisé un indice permettant de prédire le caractère vitreux ou non d'un matériau multi-composé. Les tableaux V.1 à V.6 regroupent la valeur de cet indice pour les différents verres étudiés. Nous rappelons l'échelle pour cet indice G :

- $G \geq 20$  : les matériaux forment facilement des verres
- $10 \leq G < 20$  : formation de verres avec une trempe rapide uniquement
- $G < 10$  : les matériaux forment très difficilement des verres

Nous vérifierons dans la suite si les prédictions correspondent aux observations et aux analyses par diffraction des rayons X faites sur les verres.

Tableau V.1 : Indice de formation d'un verre pour le système  $x(2SiO_2)-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$

<i>Matériaux</i>	<i>Valeur de l'indice G</i>
0.05(2SiO <sub>2</sub> )-0.05Li <sub>3</sub> N-0.9Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.9
0.1(2SiO <sub>2</sub> )-0.1Li <sub>3</sub> N-0.8Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27.8
0.15(2SiO <sub>2</sub> )-0.15Li <sub>3</sub> N-0.7Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34.7
0.2(2SiO <sub>2</sub> )-0.2Li <sub>3</sub> N-0.6Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39.6
0.25(2SiO <sub>2</sub> )-0.25Li <sub>3</sub> N-0.5Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43.0

Tableau V.2 : Indice de formation d'un verre pour le système  $xP_2O_5-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$

<i>Matériaux</i>	<i>Valeur de l'indice G</i>
0.05P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0.05Li <sub>3</sub> N-0.9Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.4
0.1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0.1Li <sub>3</sub> N-0.8Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21.6
0.15P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0.15Li <sub>3</sub> N-0.7Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28.1
0.2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0.2Li <sub>3</sub> N-0.6Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	33.2

Tableau V.3 : Indice de formation d'un verre pour le système  $xB_2O_3-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$

<i>Matériaux</i>	<i>Valeur de l'indice G</i>
0.05B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.05Li <sub>3</sub> N-0.9Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.5
0.1B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1Li <sub>3</sub> N-0.8Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25.9
0.15B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.15Li <sub>3</sub> N-0.7Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34.5
0.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2Li <sub>3</sub> N-0.6Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41.8
0.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.25Li <sub>3</sub> N-0.5Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48.0
0.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3Li <sub>3</sub> N-0.4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53.0
0.35B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.35Li <sub>3</sub> N-0.3Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56.9
0.4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.4Li <sub>3</sub> N-0.2Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59.5
0.45B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.45Li <sub>3</sub> N-0.1Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60.2

**Tableau V.4 :** Indice de formation d'un verre pour  $y\text{AlN}-(x-y)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$

<i>Matériaux</i>	<i>Valeur de l'indice G</i>
0.05AlN-0.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.25Li <sub>3</sub> N-0.5Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48.1
0.05AlN-0.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3Li <sub>3</sub> N-0.4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53.4
0.05AlN-0.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.35Li <sub>3</sub> N-0.3Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	57.5
0.05AlN-0.35B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.4Li <sub>3</sub> N-0.2Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60.3
0.05AlN-0.4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.45Li <sub>3</sub> N-0.1Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	61.2

**Tableau V.5 :** Indice de formation d'un verre pour  $y\text{Mg}_3\text{N}_2-(x-y)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$

<i>Matériaux</i>	<i>Valeur de l'indice G</i>
0.05Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> -0.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.25Li <sub>3</sub> N-0.5Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48.6
0.05Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> -0.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3Li <sub>3</sub> N-0.4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53.9
0.05Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> -0.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.35Li <sub>3</sub> N-0.3Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58.0
0.05Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> -0.35B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.4Li <sub>3</sub> N-0.2Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60.8
0.05Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> -0.4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.45Li <sub>3</sub> N-0.1Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	61.7

**Tableau V.6 :** Indice de formation d'un verre pour le système  $y\text{Al}_2\text{O}_3-(x-y)\text{LiBO}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$

<i>Matériaux</i>	<i>Valeur de l'indice G</i>
0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.25LiBO <sub>2</sub> -0.7Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35.3
0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.55LiBO <sub>2</sub> -0.4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54.5
0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.6LiBO <sub>2</sub> -0.35Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56.6
0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.65LiBO <sub>2</sub> -0.3Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58.5
0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.7LiBO <sub>2</sub> -0.25Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60.0
0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.75LiBO <sub>2</sub> -0.2Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	61.1
0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.8LiBO <sub>2</sub> -0.15Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	61.8
0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.85LiBO <sub>2</sub> -0.1Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	62.0

Les matériaux comportant peu de composés formateurs de verre (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) forment plus difficilement des verres. Plus le taux de formateur augmente dans le mélange et plus l'indice G est élevé confirmant le rôle du formateur dans la synthèse d'un verre. De plus, l'indice de prédiction prend en compte l'entropie de mélange qui montre qu'un mélange de plusieurs composés non formateurs permet parfois de former un verre.

## V.2. Synthèse de cibles pour la pulvérisation de couches minces vitreuses

---

Tout d'abord, nous avons essayé de préparer des verres massifs à partir de composés contenant de l'azote. Leur étude et la mesure de leur conductivité ionique a permis de choisir la meilleure composition de la cible. Deux voies ont été choisies pour synthétiser les cibles : soit en pressant la poudre de verres massifs, soit en pressant les composés cristallisés rentrant dans la composition du meilleur verre conducteur ionique. Les couches minces seront déposées sous azote par la suite. Enfin, de nouvelles voies comme la mécanosynthèse ont été envisagées.

### V.2.1. Synthèse de verres massifs

Les verres massifs ont été synthétisés par un procédé simple en vue d'une application industrielle. Les composés de départ ont été pesés et broyés dans la boîte à gant. Ils ont été ensuite introduits dans un creuset en platine avec un couvercle et placés dans un four sous air à température ambiante. Les poudres ont subi un traitement thermique : rampe de 4°C/minute de 25°C à 400°C et palier de 30 minutes à 400°C, puis rampe de 8°C/minute jusqu'à la température de fusion. Le liquide en fusion est alors trempé sur une pièce d'inox (méthode du marteau et de l'enclume chapitre I §I.4.3.1). Différentes analyses ont été menées sur les matériaux obtenus afin de déterminer leur composition, leur cristallinité ou encore leurs conductivités ionique et électronique.

#### V.2.1.1. Essais de synthèse de verres massifs nitrurés

Les essais de synthèse ont été effectués tout d'abord avec des mélanges ternaires afin de choisir le formateur et son taux dans le mélange, puis en ajoutant un quatrième composé intermédiaire pour améliorer les propriétés mécaniques (coefficient d'expansion thermique).

##### V.2.1.1.1. Choix du formateur

Des verres ont été synthétisés avec trois formateurs différents  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  afin d'étudier leur caractère amorphe, leur stabilité mécanique ainsi que la facilité de synthèse.

La température de fusion des matériaux synthétisés à partir du mélange des poudres  $x(2\text{SiO}_2)-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$  varie de 1000 à 1250°C pour  $x = 0.05$  à  $0.25$ . Ainsi, plus le

taux de formateur  $\text{SiO}_2$  est important, plus il faut chauffer pour fondre le mélange car la température de fusion de  $\text{SiO}_2$  est élevée ( $1700^\circ\text{C}$ ). Les matériaux forment des verres d'autant plus facilement que le taux  $x$  de formateur de verre est élevé (Figure V.1). Ils suivent la tendance de l'indice de formation  $G$ , à savoir qu'ils deviennent amorphes avec  $x$  croissant (Tableau V.1). Toutefois, ils ne sont pas totalement vitreux malgré des indices  $G$  supérieurs à 30. L'indexation des pics du matériau synthétisé à partir du mélange avec  $x = 0.15$  correspond aux phases  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , mais à aucune phase nitrurée (les fiches JCPDS des phases détectées par DRX sont reportées à la fin de ce chapitre). L'analyse par microsonde de la composition confirme l'absence d'azote. Il semblerait que l'azote disparaisse lors de la fusion du mélange des poudres avant réaction avec les autres composés, probablement par oxydation ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2\dots$ ). Pour les autres éléments, les résultats sont assez proches de la composition de départ.

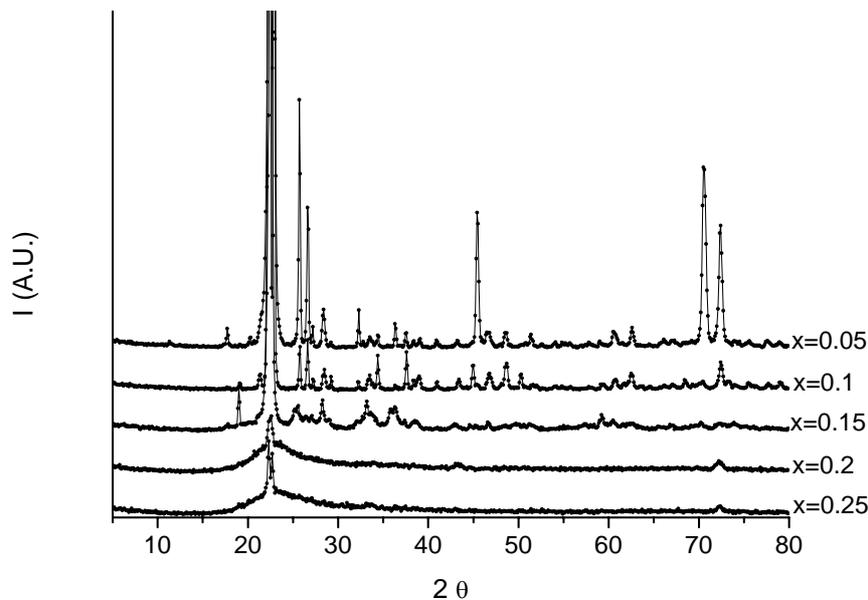


Figure V.1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus à partir des mélanges  $x(2\text{SiO}_2)\text{-}x\text{Li}_3\text{N}\text{-(}1\text{-}2x\text{)Li}_2\text{SO}_4$

Le formateur  $\text{SiO}_2$  n'est pas retenu pour la suite des synthèses car les échantillons ne sont vitreux qu'avec un taux important de formateur et les conductivités ioniques ne sont pas très élevées :  $\sigma(x = 0.2) = 6.4 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  avec  $E_a = 0.66 \text{ eV}$  et  $\sigma(x = 0.25) = 3.6 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$  avec  $E_a = 0.53 \text{ eV}$ .

Les matériaux du système  $xP_2O_5-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$  avec  $x = 0.05$  à  $0.2$  ont été trempés après une fusion à  $1000^\circ C$ . Quelque soit le taux  $x$  de formateur  $P_2O_5$ , les matériaux synthétisés ne contiennent pas de zones transparentes. Ils sont blancs. La quantité de matériaux recueillie après fusion diminue avec la quantité croissante de  $P_2O_5$ . Des vapeurs jaunes se sont condensées sur le couvercle et les matériaux sont de plus en plus friables. Le verre ne se forme pas, contrairement à ce que prédisait l'indice de formation d'une phase vitreuse (Tableau V.2). Ainsi, les diagrammes de diffraction des rayons X présentent des pics fins indexés comme étant  $Li_2SO_4$ ,  $P_2O_5$  et  $S_3O_9$ , cette dernière se formant pendant la fusion. Le matériau n'est pas nitruré comme le confirment les mesures par microsonde.

Les mesures de conductivité ionique n'ont pas pu être réalisées sur le matériau massif non vitreux car trop friable. Des mesures sur des pastilles de poudre broyée auraient été plus appropriées. Ainsi, le formateur  $P_2O_5$  n'a pas été retenu comme formateur car la synthèse à l'air n'est pas adaptée à ce type de mélange volatile et donne un matériau trop fragile pour une application industrielle.

Pour le système  $xB_2O_3-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$ , les matériaux ont été synthétisés après une fusion à  $800^\circ C$  à partir des mélanges de poudre du système  $xB_2O_3-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$  avec  $x = 0.05$  à  $0.45$ . Ils sont blancs pour  $x = 0.05$  à  $0.15$ . Pour  $x = 0.2$ , des parties transparentes apparaissent. Pour  $x \geq 0.25$ , le matériau est complètement transparent. Ces observations sont en accord avec les diagrammes de diffraction des rayons X qui présentent des pics fins pour  $x \leq 0.2$  et un pic large et diffus pour  $x \geq 0.25$  (Figure V.2). Les pics du diagramme de diffraction des rayons X du matériau obtenu à partir de  $0.15B_2O_3-0.15Li_3N-0.7Li_2SO_4$  correspondent aux phases  $B_2O_3$  et  $Li_2SO_4$ . Ainsi, le matériau s'amorphise avec le taux de formateur  $x$  ce qui correspond à l'augmentation de l'indice G (Tableau V.3).

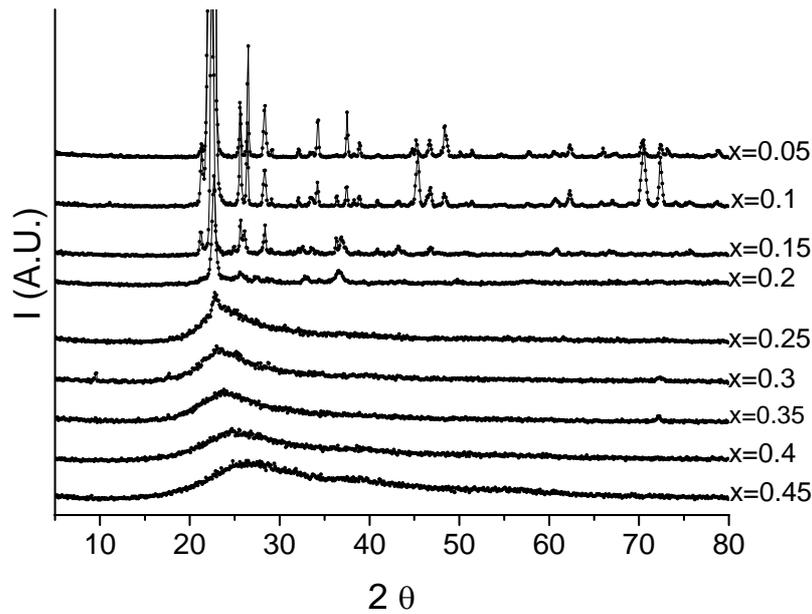


Figure V.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus à partir des mélanges de poudre  $x\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$

La détermination de la composition a été effectuée par spectroscopie d'émission pour le lithium et par microsonde pour les autres éléments. Le taux de bore étant anormalement faible, nous avons dosé cet élément une seconde fois par volumétrie et trouvé une valeur plus cohérente (Tableau V.7). Les mesures de composition confirment qu'il n'y a pas de phase nitrurée dans les matériaux. Pour les autres éléments, les tendances sont respectées. Lorsque le taux  $x$  de formateur au départ est plus important, les pourcentages massiques en lithium et en bore augmentent tandis que ceux de l'oxygène et du soufre diminuent. Il semblerait que le composé  $\text{Li}_3\text{N}$  ne réagisse pas avec la matrice vitreuse et qu'il se décompose avec l'oxydation de l'ion  $\text{N}^{3-}$  en  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et la formation de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Cette réaction expliquerait une quantité importante d'oxygène dans le matériau.

**Tableau V.7 :** Pourcentages massiques des mélanges de départ  $x\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$  et des matériaux après fusion

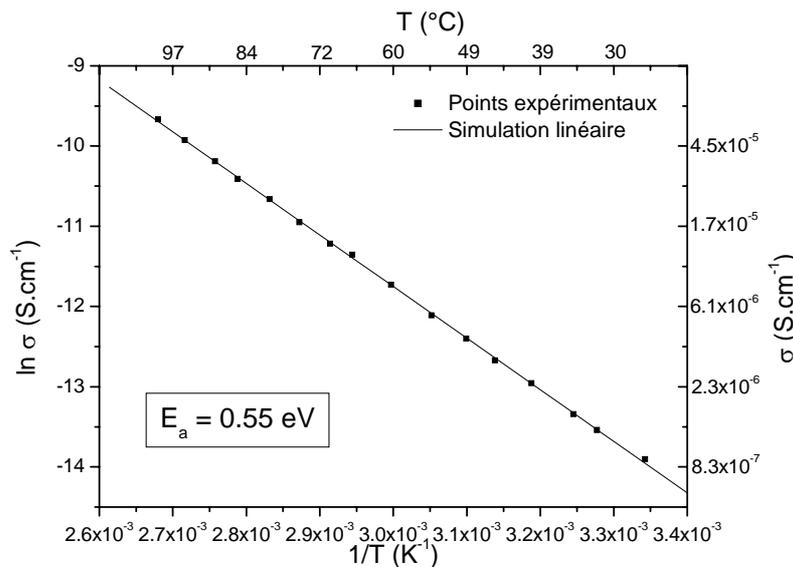
Composition du mélange des poudres	Eléments dosés	Pourcentage massique théorique	Pourcentage massique du matériau synthétisé
0.05B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.05Li <sub>3</sub> N-0.9Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li	13.0	14.5
	B	1.0	0.7
	N	0.7	0
	O	57.6	64.3
	S	27.7	20.5
0.1B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1Li <sub>3</sub> N-0.8Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li	13.4	14.8
	B	2.2	2.0
	N	1.4	0
	O	56.9	65.1
	S	26.1	18.1
0.15B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.15Li <sub>3</sub> N-0.7Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li	13.9	17.6
	B	3.5	3.3
	N	2.3	0
	O	56.1	65.7
	S	24.2	13.4
0.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2Li <sub>3</sub> N-0.6Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li	14.4	14.1
	B	5.0	5.0
	N	3.2	0
	O	55.3	68.6
	S	22.1	12.3
0.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.25Li <sub>3</sub> N-0.5Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li	15.0	20.5
	B	6.7	6.9
	N	4.2	0
	O	54.3	65.7
	S	19.8	6.9
0.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3Li <sub>3</sub> N-0.4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li	15.7	17.6
	B	8.6	8.0
	N	5.6	0
	O	53.1	60.2
	S	17.0	14.2
0.35B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.35Li <sub>3</sub> N-0.3Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li	16.5	19.5
	B	10.9	10.3
	N	7.0	0
	O	51.8	60.6
	S	13.8	9.6
0.4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.4Li <sub>3</sub> N-0.2Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li	17.4	19.9
	B	13.6	13.5
	N	8.8	0
	O	50.2	61.3
	S	10.0	5.3
0.45B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.45Li <sub>3</sub> N-0.1Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li	18.5	22.4
	B	16.8	16.3
	N	10.9	0
	O	48.3	59.2
	S	5.5	2.1

Les conductivités ioniques de ces matériaux ont été mesurées par spectroscopie d'impédance complexe. Les matériaux vitreux avec  $x \geq 0.25$  ont les meilleurs résultats en terme de conductivité ionique et d'énergie d'activation (Tableau V.8) et particulièrement le verre de composition initiale  $0.3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{Li}_3\text{N-}0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$  (Figure V.3 et Figure V.4).

$\text{B}_2\text{O}_3$  est donc choisi comme formateur de nos matériaux pour la suite de l'étude car il permet d'obtenir des matériaux amorphes, non friables et bons conducteurs ioniques contrairement aux deux autres composés  $\text{SiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**Tableau V.8 :** Valeurs de la conductivité ionique à 25°C et de l'énergie d'activation pour les matériaux synthétisés à partir de  $x\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Li}_3\text{N-}(1\text{-}2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$

Compositions de départ	$\sigma$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) à 25°C	$E_a$ (eV)
$0.05\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.05\text{Li}_3\text{N-}0.9\text{Li}_2\text{SO}_4$	$2.5 \times 10^{-9}$	0.62
$0.1\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{Li}_3\text{N-}0.8\text{Li}_2\text{SO}_4$	$2.8 \times 10^{-8}$	0.59
$0.15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.15\text{Li}_3\text{N-}0.7\text{Li}_2\text{SO}_4$	$5.8 \times 10^{-8}$	0.60
$0.2\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{Li}_3\text{N-}0.6\text{Li}_2\text{SO}_4$	$1.2 \times 10^{-7}$	0.60
$0.25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.25\text{Li}_3\text{N-}0.5\text{Li}_2\text{SO}_4$	$8.4 \times 10^{-7}$	0.52
$0.3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{Li}_3\text{N-}0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$	$9.2 \times 10^{-7}$	0.55
$0.35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.35\text{Li}_3\text{N-}0.3\text{Li}_2\text{SO}_4$	$5.9 \times 10^{-7}$	0.57
$0.45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.45\text{Li}_3\text{N-}0.1\text{Li}_2\text{SO}_4$	$5.4 \times 10^{-7}$	0.54



**Figure V.3 :** Diagramme d'Arrhenius obtenu pour le verre massif synthétisé à partir de  $0.3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{Li}_3\text{N-}0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$

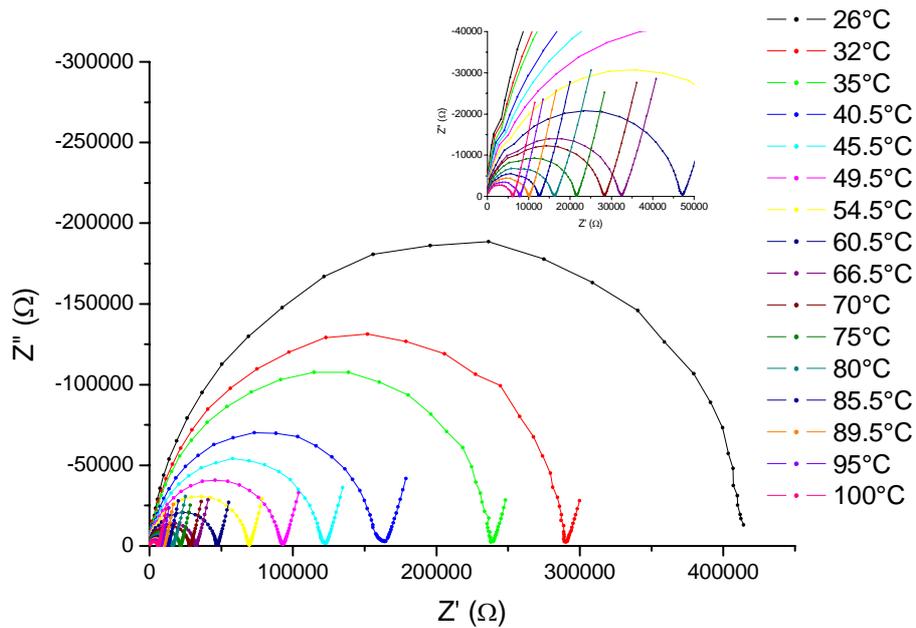


Figure V.4 : Diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le verre massif synthétisé à partir de  $0.3\text{B}_2\text{O}_3-0.3\text{Li}_3\text{N}-0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$

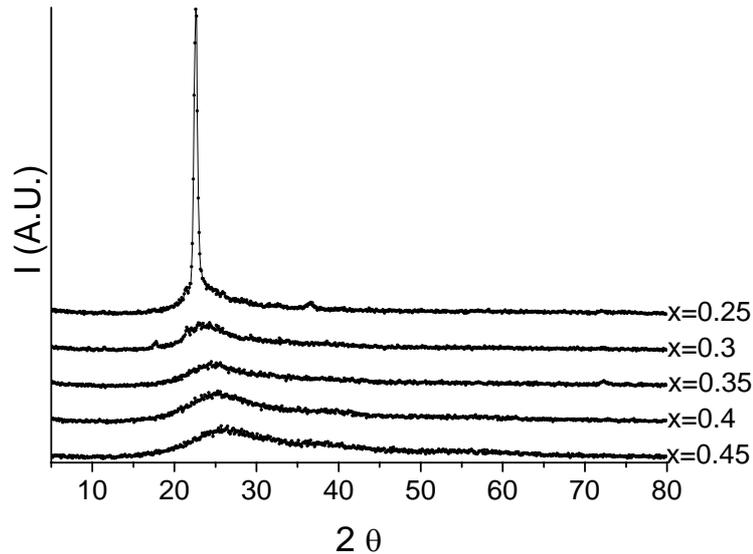
Nous allons à présent nous intéresser à ces verres ( $x \geq 0.25$ ) en ajoutant un modificateur afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques et thermiques. Les verres obtenus précédemment ne sont pas nitrurés mais une synthèse en tube scellé est difficilement envisageable en raison de la grande quantité de matériau nécessaire pour réaliser une cible. Toutefois, les valeurs des conductivités ioniques sont satisfaisantes pour des matériaux sans azote et la nitruration pourra alors être effectuée lors du dépôt des couches minces.

#### V.2.1.1.2. Choix du composé intermédiaire

Les deux composés intermédiaires choisis sont  $\text{AlN}$  et  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  en faible proportion (5% molaire) afin de diminuer le coefficient d'expansion thermique des matériaux tout en essayant de les nitrurer.

Les mélanges de poudre  $0.05\text{AlN}-(x-0.05)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$  avec  $x = 0.25$  à  $0.45$  ont été portés à  $900^\circ\text{C}$ , leur température de fusion. Après la trempe, ils donnent des matériaux transparents comme leurs homologues sans  $\text{AlN}$ . Ainsi, l'ajout d' $\text{AlN}$  ne modifie pas leur tendance à former un verre comme l'avait prédit l'indice de formation G (Tableau V.4). De plus, les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que le pic de la

phase  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  disparaît quand les quantités de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Li}_3\text{N}$  augmentent (Figure V.5). C'est la même évolution que pour les matériaux sans  $\text{AlN}$ . L'ajout d'un modificateur n'a donc pas d'influence sur l'amorphisation de ces matériaux. Les compositions des matériaux sont proches des compositions des mélanges de départ, à part l'absence d'azote et donc une plus grande quantité d'oxygène.



**Figure V.5 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus à partir du mélange des poudres  $0.05\text{AlN}-(x-0.05)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$

Les mélanges  $0.05\text{Mg}_3\text{N}_2-(x-0.05)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$  avec  $x = 0.25$  à  $0.45$ , après une fusion à  $950^\circ\text{C}$  suivie d'une trempe, donnent des matériaux avec des parties blanches et des parties transparentes. La température de fusion des matériaux avec  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  est plus élevée que celle des mélanges avec  $\text{AlN}$ . Les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes compositions montrent que les matériaux sont mieux cristallisés avec  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  qu'avec  $\text{AlN}$  (Figure V.6), ce qui explique que les matériaux obtenus après la trempe ne sont pas totalement transparents. La présence de magnésium dans le mélange semble favoriser la cristallisation contrairement à ce que prédit l'indice de formation G qui est plus important pour les matériaux contenant Mg que ceux avec l'aluminium (Tableau V.5). Comme pour les mélanges avec  $\text{AlN}$ , les matériaux avec  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  au départ ne contiennent pas d'azote.

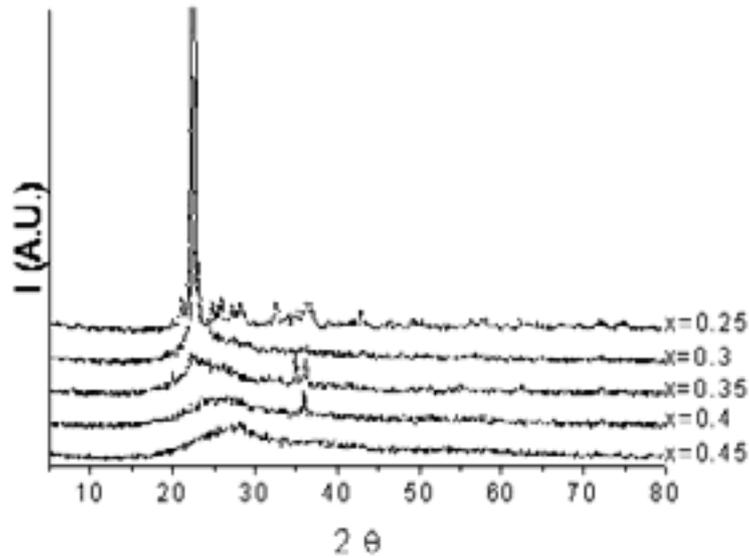


Figure V.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus à partir du mélange des poudres  $0.05\text{Mg}_3\text{N}_2-(x-0.05)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$

Les conductivités ioniques ainsi que les énergies d'activation ont été mesurées par spectroscopie d'impédance complexe pour chacun des verres et comparés avec celles des matériaux sans composé intermédiaire (Tableau V.9). L'ajout d'AlN dans les mélanges abaisse légèrement les valeurs des conductivités ioniques ; mais l'ordre de grandeur est conservé ( $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Les mélanges avec  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  ont des conductivités ioniques plus basses jusqu'à un ordre de grandeur. Les énergies d'activation mesurées sont similaires quel que soit le composé intermédiaire ajouté. Le verre, avec un composé intermédiaire, synthétisé à partir du mélange  $0.05\text{AlN}-0.25\text{B}_2\text{O}_3-0.3\text{Li}_3\text{N}-0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$ , a la meilleure conductivité ionique.

Tableau V.9 : Valeurs de la conductivité ionique à  $25^\circ\text{C}$  pour les verres formés à partir de a)  $x\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ , b)  $0.05\text{AlN}-(x-0.05)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$  et c)  $0.05\text{Mg}_3\text{N}_2-(x-0.05)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$

Compositions de départ	$\sigma (\text{S.cm}^{-1})$ à $25^\circ\text{C}$		
	a)	b) AlN	c) $\text{Mg}_3\text{N}_2$
$x = 0.25$	$8.4 \times 10^{-7}$	$4.0 \times 10^{-7}$	$6.9 \times 10^{-8}$
$x = 0.3$	$9.2 \times 10^{-7}$	$7.1 \times 10^{-7}$	$6.9 \times 10^{-8}$
$x = 0.35$	$5.9 \times 10^{-7}$	$4.4 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-7}$
$x = 0.4$	$6.2 \times 10^{-7}$	$4.4 \times 10^{-7}$	$3.2 \times 10^{-8}$
$x = 0.45$	$5.4 \times 10^{-7}$	$3.9 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-8}$

Afin de déterminer les propriétés mécaniques et thermiques des verres, des mesures de coefficients de dilatation thermique ou CTE (coefficient thermique d'expansion) ont été effectuées par J. Rocherullé à l'Institut de Chimie de l'Université Rennes 1. Un cylindre de verre massif est placé entre deux palpeurs qui mesurent la dilatation du cylindre selon sa longueur en fonction de la température entre 40°C et 200°C. Les résultats sont regroupés dans le Tableau V.10. Il confirme le fait que l'ajout d'un modificateur comme AlN ou mieux encore Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> dans un verre diminue son coefficient de dilatation thermique. Toutefois, la valeur du CTE reste supérieure d'un ordre de grandeur à celle du Pyrex ( $3.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

**Tableau V.10 :** Valeurs du coefficient de dilatation thermique pour des verres de notre étude

Matériau (composition de départ)	CTE (K <sup>-1</sup> )
0.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3Li <sub>3</sub> N-0.4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18.7x10 <sup>-6</sup>
0.05AlN-0.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3Li <sub>3</sub> N-0.4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18.2x10 <sup>-6</sup>
0.05Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> -0.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3Li <sub>3</sub> N-0.4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16.6x10 <sup>-6</sup>

Ainsi, le composé intermédiaire choisi est AlN. Il ne permet pas de nitrurer le verre (oxydation de l'azote sous une forme volatile), mais il ne modifie pas le caractère vitreux des matériaux et la valeur de leur conductivité ionique conserve le même ordre de grandeur. Le coefficient de dilatation thermique est légèrement réduit par rapport au verre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>3</sub>N-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, probablement grâce à la présence de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provenant de la décomposition de AlN.

#### V.2.1.1.3. Etude des verres par spectroscopie Raman

Les verres massifs de composition de départ 0.15B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.15Li<sub>3</sub>N-0.7Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3Li<sub>3</sub>N-0.4Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.05AlN-0.25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3Li<sub>3</sub>N-0.4Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été analysés à température ambiante par spectroscopie Raman (Figure V.7). Les spectres obtenus correspondent aux raies caractéristiques des anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Les raies caractéristiques des groupements SO<sub>4</sub>, dont l'intensité augmente avec la concentration de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sont mises en évidence à 440-470 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>2</sub>), 640-655 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>4</sub>), 1008 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>1</sub>) et 1089-1195 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>3</sub>) [28].

Les bandes observées à 524 et 834 cm<sup>-1</sup> sont attribuables aux vibrations de la matrice bore-oxygène [18, 29]. On ne détecte pas de bandes de vibration avec l'aluminium qui est en quantité faible par rapport aux anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Les bandes de vibration du groupement SO<sub>4</sub> prédominent toutes les autres qui ne sont pas ou peu visibles.

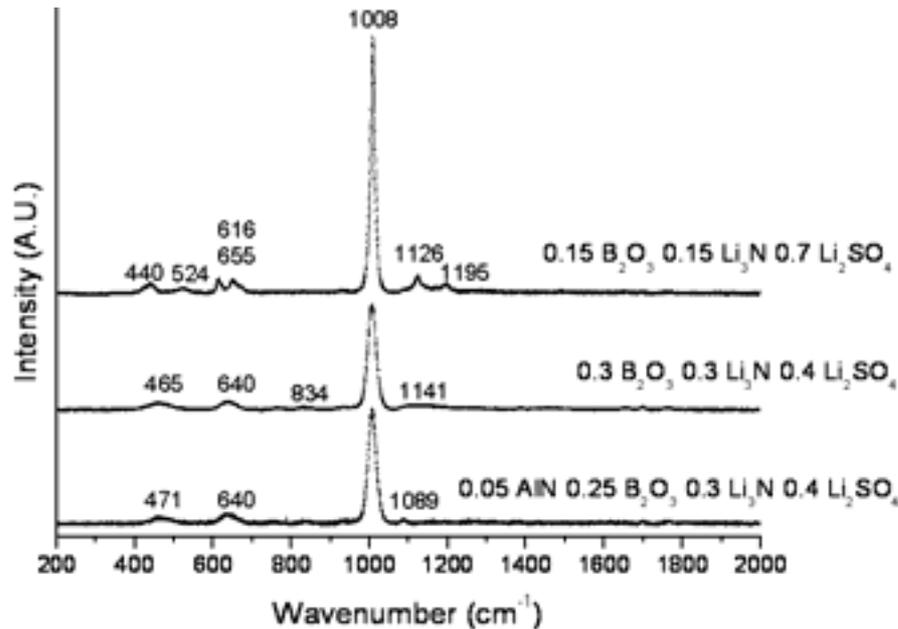


Figure V.7 : Spectres Raman des matériaux synthétisés à partir des mélanges de poudres  $x\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ , avec  $x = 0.15$  et  $0.3$  et  $0.05\text{AlN}-0.25\text{B}_2\text{O}_3-0.3\text{Li}_3\text{N}-0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$

#### V.2.1.2. Synthèse de verres massifs à partir de matériaux non nitrurés

La synthèse de verres massifs à partir de composés nitrurés par fusion sous air ne nous a pas permis d'obtenir des matériaux nitrurés. Nous synthétisons alors des verres sans azote afin d'en contrôler la composition et pour ensuite les déposer en couches minces par pulvérisation réactive sous azote.

Le système exploré est  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{LiBO}_2-(0.95-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Le composé  $\text{LiBO}_2$  correspond au mélange  $0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{Li}_2\text{O}$ . Le composé intermédiaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est utilisé pour améliorer le coefficient d'expansion thermique.

Les matériaux ont été synthétisés par fusion sous air suivie d'une trempe manuelle. Ils sont transparents et amorphes pour  $x \geq 0.65$  (Figure V.8), alors que l'indice de formation G prédisait des matériaux vitreux pour tous les mélanges (Tableau V.6). La zone vitreuse est donc plus petite que celle du système de verres massifs  $x\text{LiBO}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ , qui s'étend de  $x = 0.5$  à 1 [18]. Pour les matériaux cristallisés, les pics de leur diagramme de diffraction des rayons X correspondent bien aux phases de départ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiBO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . De plus, la composition des verres déterminée par spectroscopie d'émission pour le lithium et par microsonde correspond au mélange de départ, ce qui permet d'assurer la composition du verre à partir du mélange de poudre utilisé.

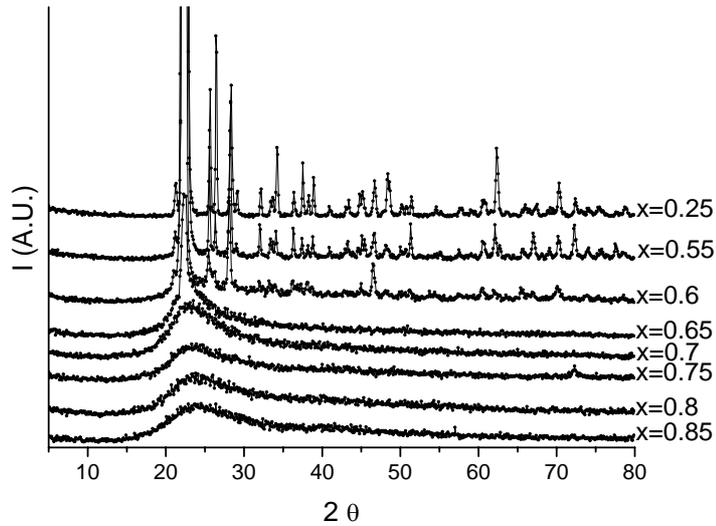


Figure V.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux du système  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{LiBO}_2\text{-(}0.95\text{-}x\text{)Li}_2\text{SO}_4$

Pour les matériaux vitreux, l'analyse thermique différentielle nous permet de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), ainsi que celle de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ). Pour le verre  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.85\text{LiBO}_2\text{-}0.1\text{Li}_2\text{SO}_4$ , la température  $T_g$  se situe à  $400^\circ\text{C}$ ,  $T_c$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $T_f$  à  $700^\circ\text{C}$  (Figure V.9).

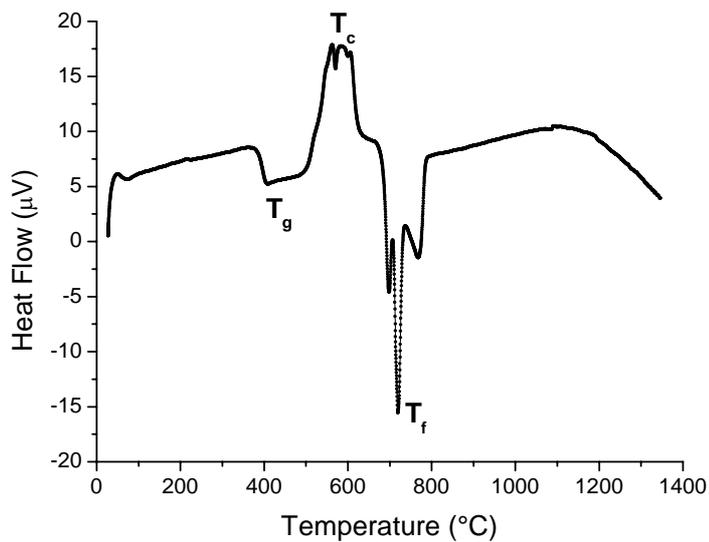
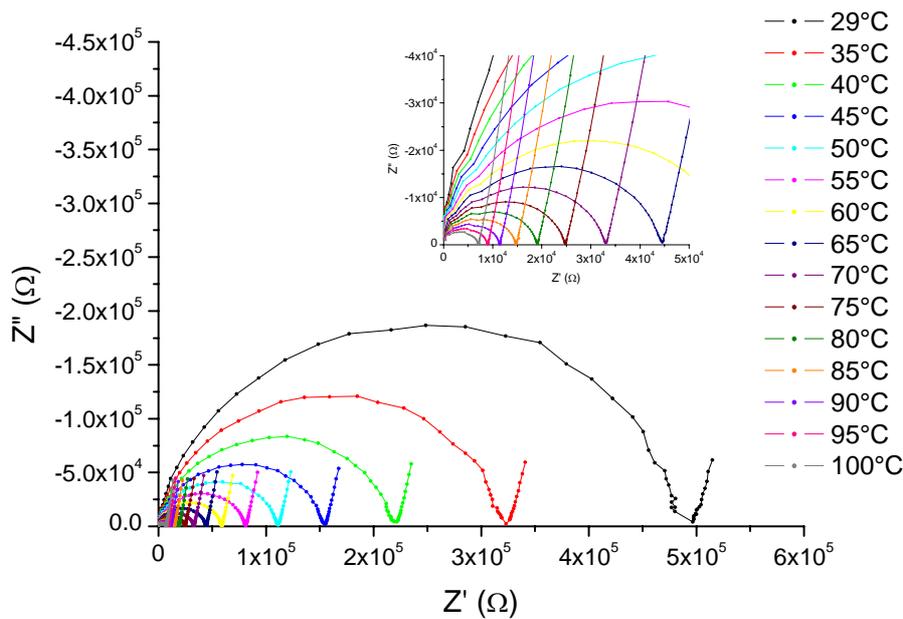


Figure V.9 : Analyse thermique différentielle du verre  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.85\text{LiBO}_2\text{-}0.1\text{Li}_2\text{SO}_4$

Les mesures de conductivité ionique ont été effectuées pour les verres avec  $x \geq 0.65$ , les pastilles de matériaux cristallisés étant trop difficiles à préparer. Les valeurs sont de l'ordre de  $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  (Tableau V.11). Les verres ne sont pas nitrurés et on peut espérer augmenter la conductivité ionique en déposant des couches minces du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LiBO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$  sous azote. Pour les verres massifs, le matériau  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{LiBO}_2\text{-}0.3\text{Li}_2\text{SO}_4$  est le meilleur conducteur ionique (Figure V.10).

**Tableau V.11 :** Valeurs de la conductivité ionique à 25°C et de l'énergie d'activation pour les matériaux du système  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{LiBO}_2\text{-}(0.95\text{-}x)\text{Li}_2\text{SO}_4$

Compositions de départ	$\sigma \text{ (S.cm}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (eV)}$
$0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{LiBO}_2\text{-}0.3\text{Li}_2\text{SO}_4$	$6.5 \times 10^{-7}$	0.58
$0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{LiBO}_2\text{-}0.2\text{Li}_2\text{SO}_4$	$4.5 \times 10^{-7}$	0.55
$0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.8\text{LiBO}_2\text{-}0.15\text{Li}_2\text{SO}_4$	$3.6 \times 10^{-7}$	0.56
$0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.85\text{LiBO}_2\text{-}0.1\text{Li}_2\text{SO}_4$	$3.3 \times 10^{-7}$	0.56



**Figure V.10 :** Diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le verre massif  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{LiBO}_2\text{-}0.3\text{Li}_2\text{SO}_4$

Ainsi, les verres du système  $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{LiBO}_2\text{-}(0.95\text{-}x)\text{Li}_2\text{SO}_4$  semblent de bons candidats pour une utilisation en couches minces. Les compositions sont conservées après la fusion et les valeurs de conductivité sont relativement élevées. Pour la synthèse en couches minces, le dépôt sous azote permettra de les nitrurer et d'améliorer la conductivité ionique.

### V.2.2. Fabrication des cibles

Nous testons deux méthodes de fabrication de cibles de diamètre 5 cm et de composition  $0.15\text{B}_2\text{O}_3-0.15\text{Li}_3\text{N}-0.7\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Le mélange des poudres de départ (20 g) a été pressé pour donner la première cible GH 20. Toutefois, cette pastille est trop fragile pour être manipulée et installée sur la cathode de l'enceinte de pulvérisation.

La deuxième cible GH 21 provient du mélange et du pastillage des produits de départ. Ensuite, elle a subi deux recuits de 24 h à  $400^\circ\text{C}$  afin d'améliorer sa tenue mécanique. Entre les deux recuits, la cible a été broyée et pressée une nouvelle fois.

Les observations faites sur les deux cibles fabriquées à partir du mélange de  $0.15\text{B}_2\text{O}_3-0.15\text{Li}_3\text{N}-0.7\text{Li}_2\text{SO}_4$  sont regroupées dans le Tableau V.12. La compacité de la cible varie peu selon les conditions de synthèse. Elle est fixée par les produits de départ, les cibles étant pastillées dans les mêmes conditions (30 tonnes pendant 3 minutes). La couleur marron est due à la présence de  $\text{Li}_3\text{N}$  dans le mélange de départ. Le recuit ou la fusion du mélange modifie la composition de la cible qui devient blanche.

L'analyse par diffraction des rayons X de la cible GH 21 entre et après les recuits montre que la cible perd l'azote dès le premier recuit car le diagramme de diffraction des rayons X ne présente pas de pics de phase nitrurée. Seule la cible GH 20 contient de l'azote, mais elle est trop friable pour être utilisée. La nitruration des couches minces se fera alors uniquement pendant le dépôt sous atmosphère d'azote.

Les couches minces synthétisées par la suite ont été préparées à partir de la cible provenant du pastillage des produits de départ suivi de deux recuits de 24h à  $400^\circ\text{C}$ . Toutefois, le composé  $\text{Li}_3\text{N}$  a réagi et devient  $\text{Li}_2\text{O}$ . Ainsi, une cible préparée à partir d'un mélange  $0.15\text{B}_2\text{O}_3-0.15\text{Li}_3\text{N}-0.7\text{Li}_2\text{SO}_4$  a donc une composition  $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$  qui ne forme pas un verre à l'état massif [18].

**Tableau V.12 :** Caractéristiques des deux cibles synthétisées à partir du mélange de départ  $0.15\text{B}_2\text{O}_3-0.15\text{Li}_3\text{N}-0.7\text{Li}_2\text{SO}_4$

<i>Référence de la cible</i>	<i>Synthèse</i>		<i>Couleur de la cible</i>	<i>Compacité</i>
GH 20	Produits de départ		marron	$1.57 \text{ g.cm}^{-3}$
GH 21	Produits de départ + 2 recuits	Avant recuit	marron	$1.56 \text{ g.cm}^{-3}$
		Après le premier recuit	blanche	$1.59 \text{ g.cm}^{-3}$
		Après le second recuit	blanche	$1.58 \text{ g.cm}^{-3}$

### V.2.3. Perspectives : synthèse de verres nitrurés par voie basse température

La fusion sous air d'un mélange de poudres nitrurées ne donne pas des verres nitrurés. Nous avons envisagé d'utiliser une méthode de synthèse à basse température des poudres pour cible : la mécanosynthèse. Les premiers essais sont présentés dans la suite.

Des verres massifs conducteurs ioniques ont déjà été obtenus par mécanosynthèse de composés sulfures [30, 31]. Nos essais de mécanosynthèse ont été effectués en collaboration avec J.L. Bobet et J.G. Roquefère du groupe 1 de l'ICMCB.

Le mélange de départ choisi est  $0.3\text{B}_2\text{O}_3-0.3\text{Li}_3\text{N}-0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$  car il est simple, c'est-à-dire ne contenant pas de composé intermédiaire pour ce premier essai, et a une conductivité ionique élevée pour le verre non nitruré synthétisé par fusion sous air. Les poudres sont introduites dans un broyeur de type « shaker » qui est une jarre en acier contenant douze billes. Le broyage, effectué sous atmosphère d'azote pendant des temps différents, est très énergétique et la température peut s'élever localement jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ . La poudre a été analysée par diffraction des rayons X (Figure V.11). Le mélange de poudres de départ correspond aux phases  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$  et  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Après broyage, le mélange semble s'amorphiser. Des pics supplémentaires apparaissent et peuvent correspondre à la cellule de mesure en aluminium ou à l'acier des billes. Le mélange est toujours marron après broyage, donc nous n'avons pas perdu d'azote comme après la fusion sous air.

La mécanosynthèse semble prometteuse pour synthétiser des matériaux nitrurés pour des cibles de pulvérisation. Même si le mélange n'est pas totalement amorphe, les couches minces pulvérisées pourront l'être. La suite des essais sera effectuée avec une jarre et des billes en agate pour éviter la contamination de l'acier. Il reste à savoir si le mélange pourra être pastillé facilement sans ajout d'un liant ou avec un liant non carboné et si la cible sans recuit sera assez résistante à l'augmentation locale de température lors de la pulvérisation de couches d'électrolyte solide.

Une autre méthode de synthèse de matériaux nitrurés est la réaction et/ou la fusion des matériaux sous atmosphère d'azote. Ces synthèses sont en cours d'expérimentation actuellement, avec la mécanosynthèse.

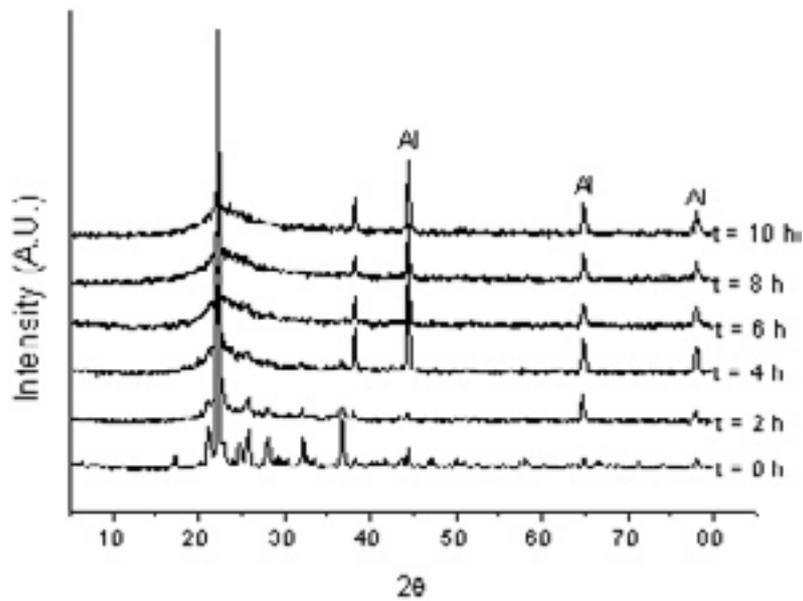


Figure V.11 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X du mélange de poudre  $0.3\text{B}_2\text{O}_3-0.3\text{Li}_3\text{N}-0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$  et après plusieurs temps de broyage

### V.3. Synthèse de verres nitrurés en couches minces

#### V.3.1. Etude des couches minces nitrurées déposées à partir d'une cible $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$ fabriquée au laboratoire

Les conditions de synthèse des différentes couches minces sont regroupées dans le Tableau V.13. La pression totale est fixée à 0.7 Pa et la distance cible-substrat à 6 cm. Le débit de l'argon est de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et celui de l'azote  $9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pour l'azote, c'est le débit maximal imposé par le débitmètre. La pression est alors ajustée avec la vanne de laminage. Un décapage de la cible a été effectué pendant une heure de pré-pulvérisation. Les couches ont été pulvérisées sous une atmosphère d'argon ou d'azote et une densité de puissance de 2 ou  $2.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Tableau V.13 : Les différentes conditions de synthèse des couches minces déposées avec une cible  $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$

<i>N° d'échantillon</i>	<i>Densité de puissance (<math>\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}</math>)</i>	<i>Gaz de décharge</i>
114 à 118	2.5	Ar
119 à 123	2.5	N <sub>2</sub>
124 à 128	2	Ar
129 à 133	2	N <sub>2</sub>

Les couches minces ont été déposées sur silicium et analysées par diffraction des rayons X dans une cellule sous argon (Figure V.12). Seules les couches déposées sous argon et à  $2.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  présentent quelques pics peu intenses. En effet, une densité de puissance plus élevée et donc un échauffement local peut favoriser une cristallisation. Pour les couches déposées sous azote, l'ionisation de l'azote est plus difficile que celle de l'argon. Ainsi, le flux incident sur la cible est plus faible et par conséquent la vitesse de dépôt sur le substrat. Même pour une densité de puissance de  $2.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la couche mince déposée sous azote ne cristallise pas. Le matériau massif synthétisé à partir du mélange de poudres  $0.15\text{B}_2\text{O}_3-0.15\text{Li}_3\text{N}-0.7\text{Li}_2\text{SO}_4$  n'était pas vitreux (§V.2.1.2.3). Mais lors de la pulvérisation, la trempe est beaucoup plus rapide ( $10^{12} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) que la trempe manuelle ( $10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et permet d'obtenir des couches minces vitreuses. De plus, une étude du système  $x\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$  a montré que la zone vitreuse s'étend jusqu'à  $x=0.15$  lorsque les matériaux sont pulvérisés [27].

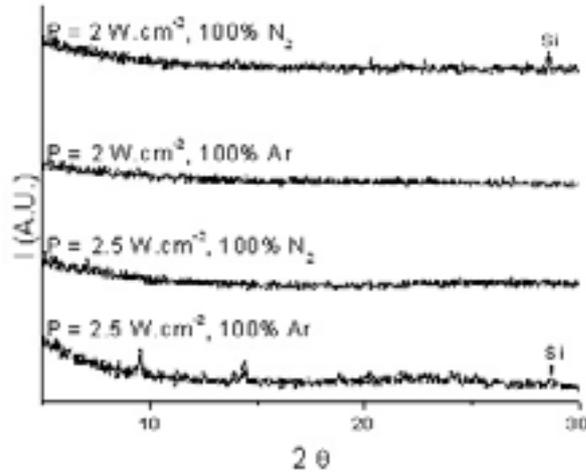


Figure V.12 : Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces déposées avec une cible  $0.14B_2O_3-0.21Li_2O-0.65Li_2SO_4$

Les compositions ont été déterminées par spectroscopie d'émission pour le lithium et par microsonde pour les autres éléments. Dans le Tableau V.14, nous comparons les valeurs théoriques du mélange  $0.14B_2O_3-0.21Li_2O-0.65Li_2SO_4$  avec les compositions mesurées sur les couches minces. Pour le bore, l'analyse par microsonde s'est révélée erronée pour nos matériaux massifs (§V.2.1.2). Un dosage chimique par volumétrie nous a montré que le bore correspondait bien aux quantités attendues. Pour les couches minces, la masse obtenue est trop faible pour être dosée par cette méthode chimique, mais nous pouvons raisonnablement supposer que les quantités de bore sont proches de la proportion théorique. Pour le soufre, la sous-stœchiométrie peut également être un problème de mesure. Le passage à l'air des couches pour les analyses par microsonde s'accompagne probablement d'une dégradation des couches minces (odeur d' $H_2S$ ). L'azote est absent des couches minces déposées sous argon, ce qui était attendu. La nitruration des couches est faible pour les pulvérisations sous atmosphère d'azote. Pour la couche 124, une grande incertitude sur sa masse ne nous a pas permis de mesurer correctement son taux de lithium par spectroscopie d'émission.

Tableau V.14 : Compositions des couches minces déposées avec une cible de composition  $0.14B_2O_3-0.21Li_2O-0.65Li_2SO_4$

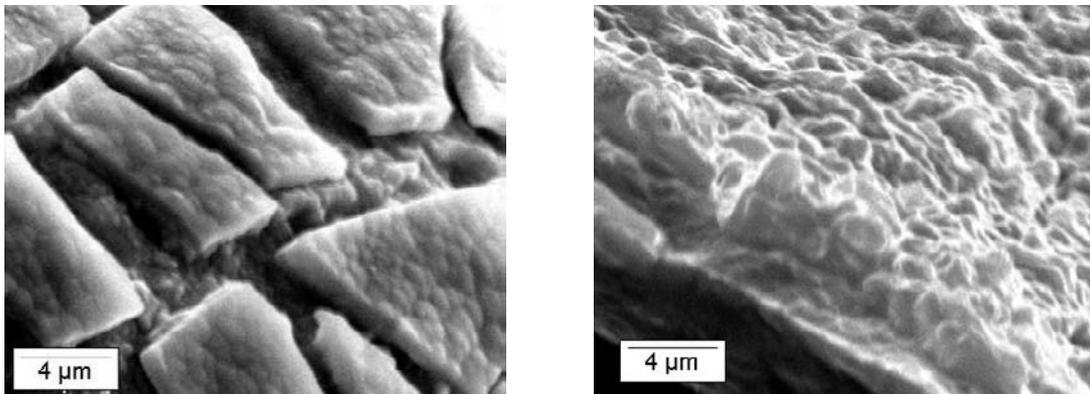
Échantillons	$0.13B_2O_3-0.26Li_2O-0.61Li_2SO_4$	N°114 $D_{N_2} = 0 \text{ mL.min}^{-1}$	N°119 $D_{N_2} = 9 \text{ mL.min}^{-1}$	N°129 $D_{N_2} = 9 \text{ mL.min}^{-1}$
N/Li	0	0	0.003	0.01
O/Li	4.1	3.5	2.3	2.5
S/Li	1.6	0.4	0.1	0.2

La mesure des épaisseurs permet d'estimer la vitesse de dépôt des couches minces (Tableau V.15). Les couches minces 119 et 124 réagissant à l'air, la mesure de l'épaisseur par profilométrie a donc été faussée. Elle a été effectuée lors de l'observation au MEB pour laquelle les couches sont métallisées dans la boîte à gant et donc protégées de l'air. Les vitesses de dépôt sont du même ordre de grandeur et le dépôt sous azote ne la ralentit pas systématiquement.

**Tableau V.15 :** Vitesses de dépôt des couches minces déposées avec une cible de composition  $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$

<i>Densité de puissance (<math>\text{W.cm}^{-2}</math>)</i>	<i>Gaz de décharge</i>	<i>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Vitesse de dépôt (<math>\text{nm.h}^{-1}</math>)</i>
2.5	Ar	1.1	360
2.5	N <sub>2</sub>	2.2	430
2	Ar	2.1	594
2	N <sub>2</sub>	2.9	356

Les couches minces ont toutes des morphologies granulaires quelles que soient les conditions de dépôt (Figure V.13). Elles semblent homogènes.



a)  $P = 2.5 \text{ W.cm}^{-2}$ , sous Ar

b)  $P = 2 \text{ W.cm}^{-2}$ , sous N<sub>2</sub>

**Figure V.13 :** Images MEB des couches minces déposées avec une cible de composition  $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$

Les mesures de la conductivité ionique se sont avérées difficiles pour ces couches minces. Nous n'obtenons souvent qu'une ébauche de demi-cercle et il semble y avoir des problèmes de court-circuit causé par des trous dans la couche vitreuse. Seules deux types de couches ont donné un résultat cohérent (Tableau V.16). Comme pour le LiPON [13], la conductivité ionique est plus élevée pour la couche d'électrolyte solide déposée sous azote.

Toutefois, les énergies d'activation sont relativement élevées ce qui impliquera des valeurs de conductivité ionique très différentes en fonction de la température.

**Tableau V.16 :** Conductivité ionique à 25°C et énergie d'activation des couches minces déposées avec une cible  $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$

<i>Densité de puissance (<math>\text{W.cm}^{-2}</math>)</i>	<i>Gaz de décharge</i>	$\sigma$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
2.5	N <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-6}$	0.79
2	Ar	$1.0 \times 10^{-6}$	0.64

Les couches minces du système  $0.13\text{B}_2\text{O}_3-0.26\text{Li}_2\text{O}-0.61\text{Li}_2\text{SO}_4$  ont une valeur de conductivité ionique satisfaisante car proche du LiPON. Toutefois, il faut déposer des couches minces assez épaisses (1.5  $\mu\text{m}$ ) pour qu'elles soient homogènes et éviter des courts-circuits, ce qui est aussi le cas pour le LiPON. D'autres essais seront à envisager avec des cibles dont la composition est contrôlée et contenant un composé intermédiaire afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la cible, comme pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{LiBO}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

### V.3.2. Etude du LiPON déposé dans la machine pilote HEF

Des couches de LiPON ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  déposé sous azote), utilisées par HEF, ont été déposées sur différents substrats et sur des couches d'oxysulfure de titane avec différentes densités de puissance. Les caractéristiques de la couche mince d'électrolyte sont étudiées en fonction de ses paramètres de dépôt et de la morphologie de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ . L'objectif est d'obtenir des couches amorphes avec une bonne conductivité ionique pour l'utilisation en microbatterie complète.

#### V.3.2.1. Bibliographie des analyses par diffraction des rayons X du LiPON

K. Chung et al. ont étudié une couche de LiPON déposée sur le matériau d'électrode négative [32]. Elle est utilisée comme couche de protection du matériau anodique vis-à-vis de la couche de passivation qui se forme suite à la décomposition de l'électrolyte liquide. La couche mince de LiPON est déposée par pulvérisation radiofréquence magnétron sous une pression de 0.67 Pa d'azote. Elle est homogène et fait 0.95  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le spectre de diffraction des rayons X ne montre aucun pic fin et intense, mais un pic large et diffus (Figure V.14). La couche de LiPON est donc amorphe.

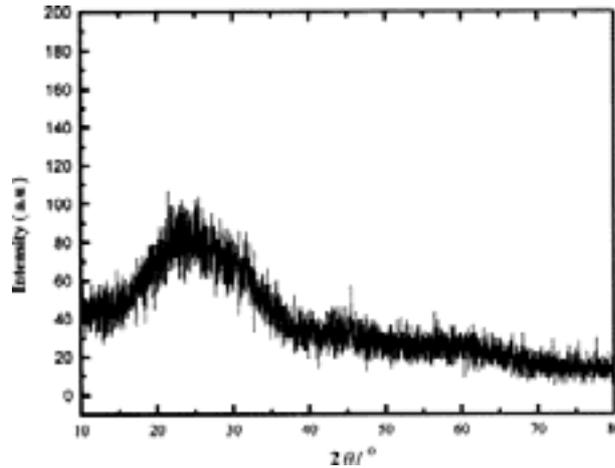


Figure V.14 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de LiPON [32]

S. Zhao et al. ont préparé un film de LiPON par ablation laser avec une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sous une pression d'azote de 200 mTorr [33]. La Figure V.15 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de la cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et des films de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  déposés sous  $\text{O}_2$  et sous  $\text{N}_2$ . Le dépôt sous azote permet d'obtenir une couche de LiPON amorphe avec une épaisseur de 2.4  $\mu\text{m}$ .

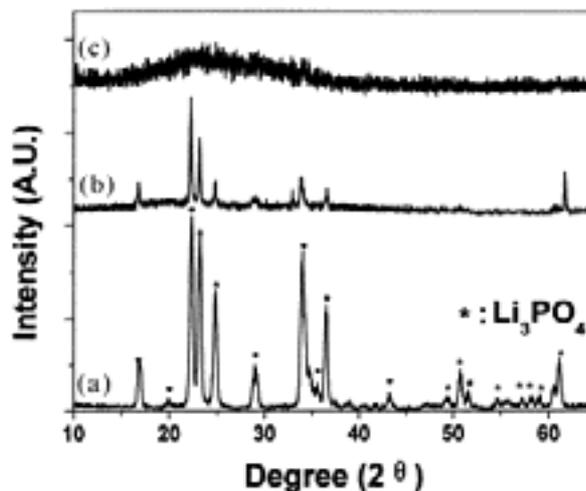


Figure V.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X (a) de la cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , (b) d'un film de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  déposé sous  $\text{O}_2$  et (c) d'un film de LiPON déposé sous  $\text{N}_2$  [33]

Les couches de LiPON ont été très étudiées par l'équipe de J.B. Bates, mais les différents articles ne mentionnent pas les diagrammes de diffraction des rayons X.

### V.3.2.2. Influence de la densité de puissance de dépôt

Des couches de LiPON ont été déposées dans la machine pilote HEF avec deux densités de puissance différentes :  $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$ . Nous nous intéressons à l'influence de la densité de puissance sur la cristallinité de la couche d'électrolyte. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été tracés entre  $2\theta = 0$  à  $30^\circ$  avec un temps d'acquisition lent. Au-delà, seuls les pics intenses du substrat en silicium et de la cellule de mesure en aluminium sont observés.

La Figure V.16 regroupe les diagrammes de diffraction des rayons X des couches de LiPON pulvérisée avec une densité de puissance de  $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$  et de  $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$  sur un substrat en silicium. Les couches sont mal cristallisées et présentent des pics de faible intensité caractéristiques de la phase  $\text{Li}_3\text{P}_7$ . Aucun pic d'une phase nitrurée n'est observé. La couche mince de LiPON est mieux cristallisée quand elle est déposée à une densité de puissance de  $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$  qu'à  $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$ . En effet, à  $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$ , la densité de puissance plus élevée provoque un échauffement local du substrat et donc une trempe moins efficace. La cristallisation est alors favorisée. Toutefois, un pic large vers  $\theta = 20^\circ$  est observé quelle que soit la densité de puissance, comme pour les couches de LiPON de K. Chung [32] et de S. Zhao [33].

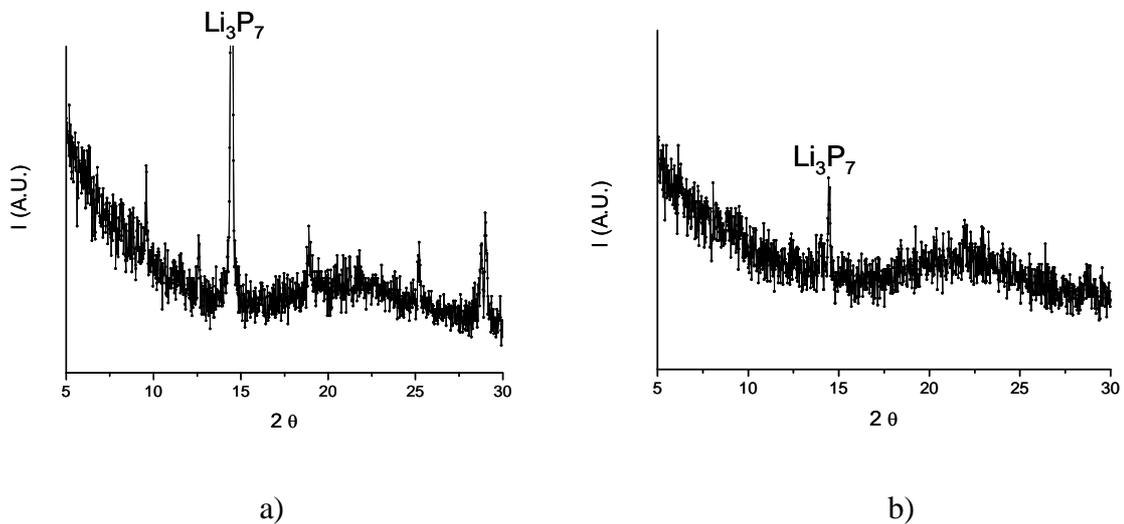


Figure V.16 : Diagrammes de diffraction des rayons X du LiPON sur un substrat en silicium  
a)  $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$ , b)  $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$

Ainsi, pour obtenir une couche mince amorphe de LiPON, il faut la pulvériser avec une densité de puissance faible  $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$ . Il est aussi possible de refroidir le substrat pendant le dépôt afin de diminuer sa température et avoir une trempe plus efficace.

### *V.3.2.3. Influence de la morphologie de la couche mince de $\text{TiO}_y\text{S}_z$ sur celle du LiPON*

Les couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont été déposées avec deux densités de puissance différentes :  $2.2 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $4.4 \text{ W.cm}^{-2}$  et les couches de LiPON déposées par-dessus à  $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$ .

Les couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  sont denses quand elles sont déposées sous  $2.2 \text{ W.cm}^{-2}$  et poreuses et rugueuses sous  $4.4 \text{ W.cm}^{-2}$ . A  $4.4 \text{ W.cm}^{-2}$ , la pression d'argon imposée dans le plasma est plus élevée qu'à  $2.2 \text{ W.cm}^{-2}$ . Ainsi, les particules éjectées du plasma subissent plus de chocs avant d'arriver sur le substrat et ont une énergie plus faible que pour une densité de puissance de pulvérisation de  $2.2 \text{ W.cm}^{-2}$ . Elles ont une mobilité moins importante sur le substrat et donne alors des couches moins denses [34].

La morphologie du LiPON semble être plus influencée par sa densité de puissance de dépôt que par la morphologie et la structure de la couche de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  inférieure. La surface du LiPON est lisse s'il est déposé à  $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$  et rugueuse si déposé à  $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$  (Figure V.17). De la même façon que pour les couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ , la pression étant plus élevée pour une puissance de dépôt de  $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$ , les particules de LiPON arrivant sur le substrat sont moins mobiles et donnent des couches plus rugueuses. Les couches de LiPON sont granulaires (Figure V.18). K.M. Song et al. ont déjà observé des grains dans des couches minces de LiPON qui pourraient être caractéristique d'une cristallisation partielle ou d'une séparation de phase [35].

Les couches minces de LiPON déposées à  $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$  sont amorphes et denses. Elles pourront être choisies comme couche d'électrolyte solide dans la microbatterie tout solide.

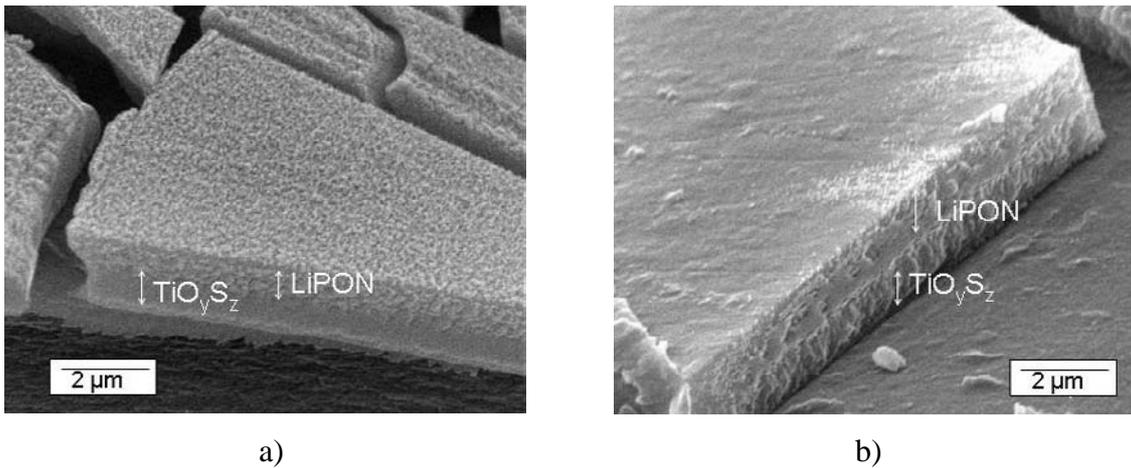


Figure V.17 : Images MEB d'une couche de LiPON déposée sous  $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$  sur une couche de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  déposée a) sous  $2.2 \text{ W.cm}^{-2}$  et b) sous  $4.4 \text{ W.cm}^{-2}$

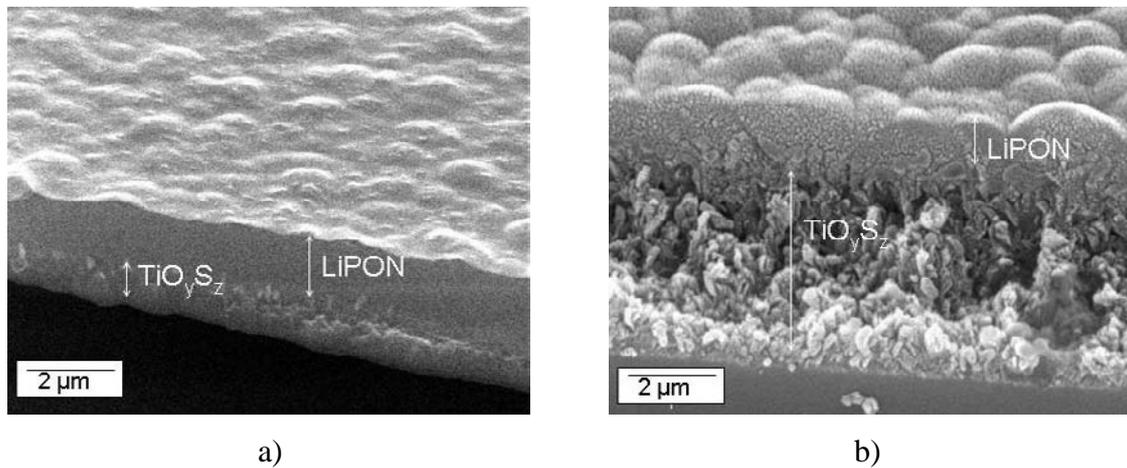


Figure V.18 : Images MEB d'une couche de LiPON déposée sous  $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$  sur une couche de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  déposée a) sous  $2.2 \text{ W.cm}^{-2}$  et b) sous  $4.4 \text{ W.cm}^{-2}$

## Conclusion

La synthèse de cibles de verres nitrurés n'est pas envisageable avec un procédé de type fusion sous air suivie d'une trempe manuelle. Les nitrures se décomposent avant la réaction avec la matrice vitreuse et donnent des oxydes. D'autres voies sont à explorer, mais n'ont pas pu être développées dans le cadre de ce travail par manque de temps. Pour la préparation des verres nitrurés, la mécanosynthèse et des synthèses sous azote sont à étudier. Pour la préparation de cibles, l'utilisation de liant non carboné semble être une voie attractive pour éviter un recuit de la cible, sans oublier l'utilisation potentielle de ces cibles à une échelle industrielle. Le système de verres massifs  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LiBO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$  donne de bons résultats en terme de conductivité ionique et de contrôle de composition et pourra être utilisé pour déposer des couches minces sous azote. De plus, l'aluminium améliore la résistance mécanique et thermique de la cible.

Ainsi, dans le cadre de cette étude, après avoir essayé de préparer des verres massifs nitrurés par un procédé simple, les couches minces ont été pulvérisées sous atmosphère d'azote afin de les nitrurer. Les couches minces déposées ont une conductivité ionique satisfaisante comparable à celle du LiPON ( $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ).

D'autres essais de dépôt de couches minces sous azote sont à effectuer. Lorsque le matériau d'électrolyte sera choisi en adéquation avec le cahier des charges, des tests en microbatterie tout solide seront nécessaires afin de valider nos résultats.

## Références bibliographiques du chapitre V

- [1] S.J. Lee, J.H. Bae, H.W. Lee, H.K. Baik and S.M. Lee, *J. Power Sources*, **123**, 61 (2003)
- [2] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury and C.F. Luck, *Solid State Ionics*, **53-56**, 647 (1992)
- [3] E.C. Sullivan and W.C. Taylor, **Patent US1304623** (1919)
- [4] Sceram, Pyrex, <http://www.sceram.com/pyrex.html>.
- [5] R. E. Loehman, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 123 (1983)
- [6] J. Phalippou, *Techniques de l'ingénieur*, **AF 3 (600)**, 1 (2001)
- [7] P. Verdier, R. Pastuszak and Y. Laurent, *Verres Réfract.*, **36**, 547 (1982)
- [8] R. W. Larson and D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **88**, 97 (1986)
- [9] D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 7 (1989)
- [10] R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 173 (1983)
- [11] L. Boukbir and R. Marchand, *Revue de Chimie Minérale*, **23**, 343 (1986)
- [12] R. Abramovici and M. Ish-Shalom, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 586 (1985)
- [13] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck and J.D. Robertson, *J. Power Sources*, **43**, 103 (1993)
- [14] N. J. Dudney and M.L. Jenson, *Properties of vacuum deposited thin films of lithium phosphorous oxynitride (Lipon) with an expanded composition range*. 2003, CRADA Final Report.
- [15] U.v. Alpen, *J. Solid State Chem.*, **29**, 379 (1979)
- [16] B. A. Boukamp and R. A. Huggins, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 23 (1978)
- [17] A. Rabenau, *Solid State Ionics*, **6**, 277 (1982)
- [18] A. Levasseur, M. Kbala, J.C. Brethous, J.M. Réau and P. Hagenmuller, *Solid State Com.*, **32**, 839 (1979)
- [19] P. W. McMillan, "Glass-Ceramics, 2nd Edition", ed. Academic Press Inc, London, New York, San Francisco (1979)
- [20] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck and J.D. Robertson, *Sixth international meetings on lithium batteries*, Münster, Germany, 1 (1992)
- [21] M.J. Fairweather, J.A. Topping and M.K. Murthy, *J. Am. Cer. Soc.*, **58**, 260 (1975)

- [22] A. A. Omar, A. A. W. El-Shennawi and A. R. El-Ghannam, *Journal of Materials Science*, **26**, 6049 (1991)
- [23] E. Demirkesen and E. Maytalman, *Ceram. Int.*, **27**, 99 (2001)
- [24] W. Paszkowicz, M. Knapp, J. Z. Domagala, G. Kamler and S. Podsiadlo, *Journal of Alloys and Compounds*, **328**, 272 (2001)
- [25] M. R. Reidmeyer and D. E. Day, *J. Am. Cer. Soc.*, **68**, C188 (1985)
- [26] M. Rajaram and D. E. Day, *J. Am. Cer. Soc.*, **69**, 400 (1986)
- [27] K.H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur and H.J. Sohn, *Solid State Ionics*, **160**, 51 (2003)
- [28] K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", ed. J. Wiley and Sons, **111**, New York (1979)
- [29] M. Irion, M. Couzi, A. Levasseur, J. M. Reau and J. C. Brethous, *J. Solid State Chem.*, **31**, 285 (1980)
- [30] M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **175**, 13 (2004)
- [31] N. Machida, H. Yamamoto, S. Asano and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **176**, 473 (2005)
- [32] K. Chung, W. S. Kim and Y. K. Choi, *J. Electroanal. Chem.*, **566**, 263 (2004)
- [33] S. Zhao, Z. Fu and Q. Qin, *Thin Solid Films*, **415**, 108 (2002)
- [34] M. H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P. E. Petit and G. Ouvrard, *Thin Solid Films*, **484**, 113 (2005)
- [35] K-M. Song, K-S. Ahn and H-J. Ahn, *ECS/ISE joint Meeting*, San Francisco, 289 (2001)

## Fiches JCPDS des phases détectées par diffraction des rayons X

$\text{Al}_2\text{O}_3$	JCPDS 01-088-0826
$\text{B}_2\text{O}$	JCPDS 01-088-2485
$\text{B}_2\text{O}_3$	JCPDS 00-013-0570
$\text{LiBO}_2$	JCPDS 01-084-0118
$\text{Li}_3\text{N}$	JCPDS 01-076-0822
$\text{LiNO}_2$	JCPDS 00-012-0543
$\text{Li}_3\text{P}_7$	JCPDS 01-077-2425
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	JCPDS 01-072-1963
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	JCPDS 01-070-0330
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	JCPDS 01-073-125
$\text{P}_2\text{O}_5$	JCPDS 01-087-0952
$\text{SiO}_2$	JCPDS 01-082-1565
$\text{S}_3\text{O}_9$	JCPDS 01-072-0081



---

## Conclusion

---



L'émergence croissante de microsystèmes électroniques a pour conséquence une forte demande en nouvelles microsources d'énergie. Cette avancée technologique a conduit au développement des microbatteries au lithium rechargeables. En 1988, le groupe Ionique du Solide a déposé un brevet sur les microbatteries du type lithium/verre à base de borate de lithium/ $\text{TiO}_y\text{S}_z$ . Grâce à son savoir-faire, ses investissements matériels et humains et une collaboration de 20 ans avec le laboratoire, la société HEF a développé une machine pilote permettant de fabriquer jusqu'à 300 microbatteries par jour. Les travaux menés dans le cadre de cette thèse avec la société HEF avaient pour objectifs d'améliorer les performances électrochimiques des microbatteries au lithium. Ils portent sur l'étude du matériau d'électrode positive sous forme de couches minces  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  et sur le développement de nouveaux matériaux pour l'électrolyte solide vitreux.

Les couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  étudiées dans ce travail ont été déposées par pulvérisation diode à tension continue (d. c.) pulsée dans la machine pilote HEF à partir d'une cible de titane métallique sous  $\text{H}_2\text{S}$  ou par pulvérisation radiofréquence (r. f.) dans la machine de l'ICMCB à partir d'une cible de  $\text{TiS}_2$  sous argon. Différentes conditions de dépôt ont été utilisées afin d'étudier leurs influences sur les propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques des couches minces. La composition et la morphologie des couches  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  dépendent de la nature des gaz dans l'enceinte de pulvérisation et de leur débit. Les couches sont d'autant plus oxygénées que le débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation est important. Les couches denses sont obtenues pour des pulvérisations avec une faible vitesse de dépôt. Le mode de pulvérisation d. c., pour lequel le substrat est chauffé, permet d'obtenir des couches cristallisées qui s'orientent selon leur épaisseur et la température du substrat. Le mode de pulvérisation r. f. donne des couches amorphes quelles que soient les conditions de synthèse, le substrat n'étant pas chauffé pendant le dépôt.

L'objectif était, dans un premier temps, de définir des méthodes de caractérisation peu nombreuses et fiables pour le transfert du procédé au niveau industriel. L'analyse par diffraction des rayons X et la spectroscopie Auger nous ont permis de caractériser le matériau d'électrode positive  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ . L'avantage de ces deux techniques est de pouvoir analyser des échantillons représentatifs, en épaisseur et en nature de substrat (silicium), des couches minces utilisées dans les microbatteries. La diffraction des rayons X indique la cristallinité des couches et leur orientation préférentielle. L'analyse Auger d'une couche  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  protégée par une couche « HMDSO » donne à la fois la composition et la porosité de la couche mince

selon la diffusion de la couche de protection dans le matériau cathodique. Ces trois paramètres, à savoir la cristallinité, la composition et la masse volumique macroscopique, s'avèrent par la suite très importants pour le choix des couches en fonction de leurs performances électrochimiques. La spectroscopie Raman a été utilisée pour une étude plus fondamentale de la microstructure de la couche  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ . Nous avons vérifié la présence de microdomaines  $\text{TiS}_2$ , «  $\text{TiOS}$  » et  $\text{TiO}_2$  dont la proportion évolue avec la composition de la couche. Ces microdomaines avaient déjà été observés par les spectroscopies de photoélectrons X (XPS) et d'absorption X (XAS) au seuil K du soufre dans une étude précédente.

L'autre objectif était de comprendre l'influence des caractéristiques des couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  sur les performances électrochimiques qui peuvent être évidentes pour des matériaux massifs, mais pas sous forme de couches minces. Elles ont été cyclées avec un électrolyte liquide et avec un électrolyte solide. Ce sont les couches denses et épaisses qui donnent les meilleurs résultats de capacité. Plus la masse volumique macroscopique des couches minces d'oxysulfure de titane est élevée, plus la masse active est importante et plus un grand nombre d'ions lithium est inséré. De même, le nombre d'ions lithium inséré est proportionnel à l'épaisseur du matériau  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  d'électrode positive, ce qui n'est pas toujours le cas pour d'autres matériaux. De plus, les couches possédant un type de microdomaines ( $\text{TiS}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ ) qui percolent donnent de meilleures capacités de cyclage car l'insertion des ions lithium est favorisée dans toute l'épaisseur de la couche mince. Cependant, il faut aussi prendre en compte la résistance interne de la microbatterie qui, si elle est trop élevée, limite son utilisation à fort courant. Cette résistance augmente lorsque les couches d'électrode positive sont déposées sous un débit d'oxygène important, c'est-à-dire pour des couches très oxygénées. Ainsi, les couches très soufrées sont plus adaptées à un cyclage à fort courant.

Un aspect plus théorique de ces travaux de thèse concerne le rappel de la définition et de l'utilisation d'un indice pour prédire la formation d'une phase amorphe. Le calcul de cet indice se base sur les énergies de liaison des composés à l'état solide, leur structure et la viscosité du mélange fondu. L'échelle établie indique si le matériau peut former un verre. Une autre utilisation de cet indice est ensuite proposée pour prédire le comportement d'un matériau d'électrode lors de l'insertion d'un grand nombre d'ions lithium. Si le matériau a un indice élevé, il aura tendance à s'amorphiser ; alors que si l'indice est faible, le matériau d'électrode réagira en formant des agrégats métalliques et une phase lithiée.

Toujours dans le souci d'améliorer les performances des microbatteries, nous avons cherché à développer un nouvel électrolyte solide. Le matériau le plus utilisé, mais aussi breveté, est le LiPON qui est pulvérisé sous azote à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . L'objectif était donc de trouver un matériau vitreux avec une conductivité ionique supérieure à celle du LiPON ( $\sigma = 2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) et de préparer une cible de pulvérisation ayant une bonne résistance mécanique et thermique afin d'améliorer la vitesse de dépôt de l'électrolyte. L'électrolyte nitruré peut être obtenu en le pulvérisant à partir d'une cible déjà nitrurée et/ou sous atmosphère d'azote. Nous avons donc cherché à synthétiser des cibles nitrurées à partir de verres ou du pastillage de poudres. Mais, la fusion des verres ou le recuit de la cible sous air n'a pas permis d'atteindre cet objectif. Les nitrures des produits de départ se décomposent, donnant des oxydes. Toutefois, le système de verres massifs  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LiBO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$  donne de bons résultats en terme de conductivité ionique et de contrôle de composition et l'aluminium améliore la résistance mécanique et thermique du matériau. Ce système pourra alors être utilisé pour déposer des couches minces sous azote. Par ailleurs, les couches minces, préparées par pulvérisation sous azote, présentent une conductivité ionique satisfaisante.

D'autres voies de synthèse et de nitruration seront à explorer lors d'un prochain travail. Pour la préparation de verres nitrurés, la mécanosynthèse ou la fusion sous flux d'azote sont à développer. Pour la préparation des cibles, l'utilisation d'un liant non carboné semble également être une voie attractive.

Grâce à des travaux de recherche fondamentale, cette thèse contribue ainsi à apporter des réponses aux problèmes industriels concernant l'amélioration des performances électrochimiques des microbatteries. Les caractéristiques des couches minces d'électrode positive définies permettent d'optimiser le procédé d'élaboration utilisé dans la machine pilote d'HEF. Pour l'électrolyte solide, de futurs travaux permettront aussi de déterminer un matériau et ses propriétés, en réponse au cahier des charges, pour une utilisation optimale.



## Table des figures

Figure I.1: Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium.....	20
Figure I.2 : Capacité de stockage de l'énergie pour différents types de batteries [3].....	21
Figure I.3 : Courbe de décharge d'un matériau hôte entre 2 et 2.8 V/Li à des densités de courant différents ( $I_3 > I_2 > I_1$ ).....	23
Figure I.4 : Six microbatteries déposées sur un substrat souple.....	24
Figure I.5 : Schéma d'une microbatterie avec les différentes couches minces empilées.....	24
Figure I.6 : Capacité massique en fonction du potentiel pour les matériaux d'électrode des batteries au lithium massives (figure adaptée [3]).....	26
Figure I.7 : Intégration d'une microbatterie sur une carte à puce.....	35
Figure I.8 : Utilisation d'une microbatterie lors d'une ablation d'une tumeur sur le nerf auditif.....	35
Figure I.9 : Structure de $TiS_2$ massif : réseau hexagonal compact de $S^{2-}$ dont la moitié des sites octaédriques sont occupés par les ions $Ti^{4+}$ .....	38
Figure I.10 : Structure de $TiS_2$ avec les feuillets d'octaèdres $TiS_6$ .....	38
Figure I.11 : Représentation schématique en deux dimensions d'un verre à base de $SiO_2$ , un formateur de réseau [139].....	43
Figure I.12 : Représentation schématique en deux dimensions d'un verre à base de $SiO_2$ , le formateur de réseau et d'un modificateur $Li_2O$ [139]......	44
Figure I.13 : Hypertrempe par la méthode du marteau et de l'enclume.....	45
Figure I.14 : Hypertrempe par la méthode des rouleaux.....	45
Figure II.1 : Méthodes générales de dépôt de couches minces en phase vapeur sous vide [1].....	61
Figure II.2 : Schéma simplifié d'un évaporateur.....	63
Figure II.3 : Principe de la pulvérisation diode à tension continue d. c. ....	65
Figure II.4 : Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence.....	66
Figure II.5 : Schéma d'une cathode magnétron.....	67
Figure II.6 : Schéma du dispositif de pulvérisation utilisé dans le groupe 2 de l'ICMCB.....	68
Figure II.7 : Enceinte de pulvérisation Plassys reliée à une boîte à gants.....	69

Figure II.8 : Vue de dessus de la machine pilote HEF montrant les différentes étapes de l'élaboration d'une microbatterie au lithium .....	71
Figure II.9 : Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford. ....	76
Figure II.10 : Spectre RBS théorique d'une couche mince constituée d'un seul élément.....	76
Figure II.11 : Spectre RBS expérimental d'une couche mince de composition $TiO_{0.7}S_{1.5}$ (points) et sa simulation (trait plein).....	77
Figure II.12 : Spectre Raman d'une couche mince amorphe $TiO_yS_z$ a) sous un faisceau incident filtré, b) sous un faisceau incident non filtré.....	79
Figure II.13 : Schéma de diffusion des ions lithium dans l'électrode positive en fonction de la taille des électrodes a) $TiO_yS_z > Li$ et b) $TiO_yS_z < Li$ .....	80
Figure II.14 : Schéma d'une batterie pour tester les performances électrochimiques des couches minces en électrolyte liquide.....	81
Figure II.15 : Empilement des différentes couches de la microbatterie cyclée dans notre étude.....	81
Figure II.16 : Courbe de cyclage entre 1.6-2.8 V/Li à une densité de courant de $11.3 \mu A.cm^{-2}$ de a) Li/électrolyte liquide/ $TiO_yS_z$ HEF 2 et de b) Li/électrolyte solide/ $TiO_yS_z$ HEF 2 .....	83
Figure II.17 : Capacité volumique en décharge des cellules : a) Li/électrolyte liquide/ $TiO_yS_z$ HEF 2 et de b) Li/électrolyte solide/ $TiO_yS_z$ HEF 2 .....	83
Figure II.18 : Diagrammes de Bode (a) et de Nyquist (b) pour différents exemples [14].....	86
Figure II.19 : Schéma du circuit équivalent du système : électrode bloquante/verre/électrode bloquante .....	87
Figure II.20 : Courbe d'impédance type d'un échantillon, ici verre massif synthétisé à partir de $0.2B_2O_3-0.2Li_3N-0.6Li_2SO_4$ à $70^\circ C$ et courbe modélisée à l'aide du circuit équivalent.....	87
Figure II.21 : Diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le verre massif synthétisé à partir du mélange $0.2B_2O_3-0.2Li_3N-0.6Li_2SO_4$ .....	88
Figure II.22 : Diagramme d'Arrhenius obtenu pour le verre massif synthétisé à partir de $0.2B_2O_3-0.2Li_3N-0.6Li_2SO_4$ .....	89
Figure III.1 : Profil Auger d'une couche $TiO_{0.6}S_{0.9}$ (HEF 21, $e = 1.5 \mu m$ ), protégée par une couche « HMDSO », montrant l'homogénéité en composition dans l'épaisseur .....	97
Figure III.2 : Evolution du taux d'oxygène dans les couches minces $TiO_yS_z$ HEF en fonction du débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation .....	98

Figure III.3 : Evolution de la vitesse de dépôt dans les couches minces $TiO_yS_z$ HEF en fonction du débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation et des paramètres de dépôt .....	99
Figure III.4 : Profil Auger de la couche P167 $TiO_{0.4}S_{1.7}$ ( $e = 0.67 \mu m$ ) .....	100
Figure III.5 : Profil Auger de la poudre $TiS_2$ Aldrich .....	100
Figure III.6 : Spectre RBS d'une couche $TiO_{0.8}S_8$ pulvérisée au laboratoire ICMCB avec une densité de puissance de $2.5 W.cm^{-2}$ .....	101
Figure III.7 : Images MEB des couches minces $TiO_yS_z$ a) HEF 2 ( $e = 4.8 \mu m$ ): colonnaire, b) HEF 15 ( $e = 7 \mu m$ ) : « rose des sables », c) HEF 4 ( $e = 2.8 \mu m$ ): « chou-fleur », d) HEF 22 ( $e = 3.2 \mu m$ ) : très dense (la couche est fracturée pour une meilleure observation).....	103
Figure III.8 : Evolution de la densité des couches minces $TiO_yS_z$ HEF en fonction de la vitesse de dépôt.....	104
Figure III.9 : Images MEB de la couche mince P167 $TiO_{0.4}S_{1.7}$ ( $e = 0.67 \mu m$ ) (la couche est fracturée pour une meilleure observation).....	104
Figure III.10 : Profil Auger de la couche HEF 2 $TiO_{0.6}S_{1.6}$ ( $e = 4.8 \mu m$ ) avec une morphologie colonnaire.....	105
Figure III.11 : Profil Auger de la couche HEF 4 $TiO_{0.1}S_{1.8}$ ( $e = 2.8 \mu m$ ) (morphologie « chou-fleur ») .....	106
Figure III.12 : Profil Auger de la couche HEF 21 $TiO_{0.6}S_{0.9}$ ( $e = 1.5 \mu m$ ) avec une morphologie très dense.....	106
Figure III.13 : Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces a) HEF 22 $TiO_{0.5}S_{1.1}$ ( $e = 3.2 \mu m$ ), b) HEF 3 $TiO_{0.2}S_{1.9}$ ( $e = 7.2 \mu m$ ) et c) HEF 20 $TiO_{0.5}S_{1.1}$ ( $e = 3.2 \mu m$ ) (Si : substrat, Al : porte-échantillon) .....	107
Figure III.14 : Evolution du rapport de l'intensité du pic (110) caractéristique d'une orientation perpendiculaire des feuillets sur celle du pic (101) par rapport au $TiS_2$ (JCPDS 74-1141) en fonction de l'épaisseur des couches.....	109
Figure III.15 : Diagramme de diffraction des rayons X de la couche mince P167 $TiO_{0.4}S_{1.7}$ ( $e = 0.67 \mu m$ ) (Si : substrat, Al : porte-échantillon) .....	110
Figure III.16 : Spectre Raman de la poudre $TiS_2$ (Aldrich).....	112
Figure III.17 : Spectre Raman de la couche mince $TiO_{0.1}S_{1.8}$ déposée par pulvérisation d. c.....	113
Figure III.18 : Spectre Raman de la couche mince $TiO_{0.6}S_{1.8}$ déposée par pulvérisation d. c.....	113
Figure III.19 : Spectre Raman de la couche mince $TiO_{0.3}S_{1.4}$ déposée par pulvérisation r. f.....	114

Figure III.20 : Spectre Raman de la couche mince $\text{TiO}_{0.5}\text{S}_{1.5}$ déposée par pulvérisation r. f. ....	115
Figure III.21 : Evolution de la somme des intensités des pics Raman $\text{TiS}_2$ et $\text{TiO}_2$ en fonction de la teneur en oxygène des couches minces $\text{TiO}_y\text{S}_z$ .....	116
Figure III.22 : Courbe de cyclage de la cellule $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$ (HEF 2)/ $\text{LiPF}_6$ 1 M (EC:DEC 1:1)/Li avec $j = 11.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , dans une fenêtre de potentiel [1.6-2.8 V/Li] et à C/35.....	118
Figure III.23 : Evolution de la capacité massique en décharge en fonction du nombre de cycle de la cellule $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$ (HEF 2)/ $\text{LiPF}_6$ 1 M (EC:DEC 1:1)/Li avec $j = 11.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et dans la fenêtre de potentiel [1.6-2.8 V/Li).....	119
Figure III.24 : Evolution de la capacité massique en décharge après dix cycles décharge-charge en fonction de l'intensité du pic (110) caractéristique d'une orientation perpendiculaire des feuillets par rapport au substrat.....	120
Figure III.25 : Evolution de la capacité volumique en décharge après dix cycles décharge-charge en fonction de l'intensité du pic (110).....	120
Figure III.26 : Evolution de la capacité surfacique après 10 cycles décharge-charge en fonction de l'épaisseur de la couche mince $\text{TiO}_y\text{S}_z$ .....	122
Figure III.27 : Evolution de la capacité volumique en décharge après 10 cycles en fonction de la masse volumique macroscopique des couches minces $\text{TiO}_y\text{S}_z$ .....	123
Figure III.28 : Evolution de la capacité volumique des couches minces $\text{TiO}_y\text{S}_z$ après 100 cycles en fonction du débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation.....	124
Figure III.29 : Evolution de la résistance interne des couches minces de $\text{TiO}_y\text{S}_z$ cyclées à 10 et à $300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en fonction du débit d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation.....	124
Figure III.30 : Evolution de la capacité volumique avec le rapport oxygène/soufre des couches minces $\text{TiO}_y\text{S}_z$ déposées par pulvérisation d. c. (HEF).....	126
Figure III.31 : Evolution de la capacité volumique avec le rapport oxygène/soufre des couches minces $\text{TiO}_y\text{S}_z$ déposées par pulvérisation r. f. (ICMCB).....	126
Figure III.32 : Schéma du passage des ions lithium à travers différents microdomaines. ....	127
Figure III.33 : Représentation possible de deux types de microdomaines $\text{TiS}_2$ et $\text{TiO}_2$ dans l'épaisseur de la couche mince $\text{TiO}_y\text{S}_z$ a) percolation des microdomaines de $\text{TiS}_2$ , b) pas de percolation et c) percolation des microdomaines de $\text{TiO}_2$ .....	128
Figure III.34 : Schéma de la diffusion des ions lithium dans un microdomaine de $\text{TiS}_2$ .....	129
Figure III.35 : Cyclage d'une microbatterie tout solide avec la couche $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$ HEF 2 (O/S = 0.38) : évolution du potentiel en fonction a) du temps, b) du taux x de lithium inséré.....	130

Figure V.1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus à partir des mélanges $x(2\text{SiO}_2)\text{-}x\text{Li}_3\text{N}\text{-}(1\text{-}2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	163
Figure V.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus à partir des mélanges de poudre $x\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Li}_3\text{N}\text{-}(1\text{-}2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	165
Figure V.3 : Diagramme d'Arrhenius obtenu pour le verre massif synthétisé à partir de $0.3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{Li}_3\text{N}\text{-}0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	167
Figure V.4 : Diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le verre massif synthétisé à partir de $0.3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{Li}_3\text{N}\text{-}0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	168
Figure V.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus à partir du mélange des poudres $0.05\text{AlN}\text{-}(x\text{-}0.05)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Li}_3\text{N}\text{-}(1\text{-}2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	169
Figure V.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus à partir du mélange des poudres $0.05\text{Mg}_3\text{N}_2\text{-}(x\text{-}0.05)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Li}_3\text{N}\text{-}(1\text{-}2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	170
Figure V.7 : Spectres Raman des matériaux synthétisés à partir des mélanges de poudres $x\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Li}_3\text{N}\text{-}(1\text{-}2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ , avec $x = 0.15$ et $0.3$ et $0.05\text{AlN}\text{-}0.25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{Li}_3\text{N}\text{-}0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	172
Figure V.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux du système $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{LiBO}_2\text{-}(0.95\text{-}x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	173
Figure V.9 : Analyse thermique différentielle du verre $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.85\text{LiBO}_2\text{-}0.1\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	173
Figure V.10 : Diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le verre massif $0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{LiBO}_2\text{-}0.3\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	174
Figure V.11 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X du mélange de poudre $0.3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{Li}_3\text{N}\text{-}0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$ et après plusieurs temps de broyage .....	177
Figure V.12 : Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces déposées avec une cible $0.14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.21\text{Li}_2\text{O}\text{-}0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	179
Figure V.13 : Images MEB des couches minces déposées avec une cible de composition $0.14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.21\text{Li}_2\text{O}\text{-}0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	180
Figure V.14 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de LiPON [32] .....	182
Figure V.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X (a) de la cible de $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , (b) d'un film de $\text{Li}_3\text{PO}_4$ déposé sous $\text{O}_2$ et (c) d'un film de LiPON déposé sous $\text{N}_2$ [33] .....	182
Figure V.16 : Diagrammes de diffraction des rayons X du LiPON sur un substrat en silicium a) $1.5\text{ W.cm}^{-2}$ , b) $0.75\text{ W.cm}^{-2}$ .....	183

---

Figure V.17 : Images MEB d'une couche de LiPON déposée sous $0.75 \text{ W.cm}^{-2}$ sur une couche de $\text{TiO}_y\text{S}_z$ déposée a) sous $2.2 \text{ W.cm}^{-2}$ et b) sous $4.4 \text{ W.cm}^{-2}$ .....	185
Figure V.18 : Images MEB d'une couche de LiPON déposée sous $1.5 \text{ W.cm}^{-2}$ sur une couche de $\text{TiO}_y\text{S}_z$ déposée a) sous $2.2 \text{ W.cm}^{-2}$ et b) sous $4.4 \text{ W.cm}^{-2}$ .....	185

## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Récapitulatif des principales microbatteries au lithium étudiées .....	31
Tableau II.1 : Ensemble des techniques utilisées ainsi que les informations obtenues.....	74
Tableau III.1 : Influence des paramètres de dépôt sur la composition des couches minces déposées dans la machine HEF et sur la vitesse de dépôt.....	3
Tableau III.2 : Influence des paramètres de dépôt sur sa vitesse et sur la composition des couches minces $TiO_yS_z$ déposées à l'ICMCB par pulvérisation r. f.....	96
Tableau III.3 : Influence de l'épaisseur des couches minces $TiO_yS_z$ sur l'orientation préférentielle de leurs feuillets .....	108
Tableau III.4 : Influence du chauffage du substrat pendant le dépôt sur l'orientation préférentielle des couches minces de $TiO_yS_z$ HEF .....	110
Tableau III.5 : Résultats de cyclage avec un électrolyte solide des couches déposées par pulvérisation d. c. avec des compositions et des microdomaines différents .....	130
Tableau IV.1 : Valeurs de l'indice G pour différentes classes de matériaux .....	142
Tableau IV.2 : Valeurs de l'indice pour des matériaux multi-composés .....	143
Tableau IV.3 : Matériaux d'électrode pour batteries au lithium avec leur indice G et leur comportement lors de l'insertion d'un grand nombre de lithium.....	148
Tableau V.1 : Indice de formation d'un verre pour le système $x(2SiO_2)-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$ .....	160
Tableau V.2 : Indice de formation d'un verre pour le système $xP_2O_5-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$ .....	160
Tableau V.3 : Indice de formation d'un verre pour le système $xB_2O_3-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$ .....	160
Tableau V.4 : Indice de formation d'un verre pour $yAlN-(x-y)B_2O_3-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$ .....	161
Tableau V.5 : Indice de formation d'un verre pour $yMg_3N_2-(x-y)B_2O_3-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$ .....	161
Tableau V.6 : Indice de formation d'un verre pour le système $yAl_2O_3-(x-y)LiBO_2-(1-x)Li_2SO_4$ .....	161
Tableau V.7 : Pourcentages massiques des mélanges de départ $xB_2O_3-xLi_3N-(1-2x)Li_2SO_4$ et des matériaux après fusion.....	166

---

Tableau V.8 : Valeurs de la conductivité ionique à 25°C et de l'énergie d'activation pour les matériaux synthétisés à partir de $x\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	167
Tableau V.9 : Valeurs de la conductivité ionique à 25°C pour les verres formés à partir de a) $x\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ , b) $0.05\text{AlN}-(x-0.05)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ et c) $0.05\text{Mg}_3\text{N}_2-(x-0.05)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_3\text{N}-(1-2x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	170
Tableau V.10 : Valeurs du coefficient de dilatation thermique pour des verres de notre étude.....	171
Tableau V.11 : Valeurs de la conductivité ionique à 25°C et de l'énergie d'activation pour les matériaux du système $0.05\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{LiBO}_2-(0.95-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	174
Tableau V.12 : Caractéristiques des deux cibles synthétisées à partir du mélange de départ $0.15\text{B}_2\text{O}_3-0.15\text{Li}_3\text{N}-0.7\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	176
Tableau V.13 : Les différentes conditions de synthèse des couches minces déposées avec une cible $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	178
Tableau V.14 : Compositions des couches minces déposées avec une cible de composition $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	179
Tableau V.15 : Vitesses de dépôt des couches minces déposées avec une cible de composition $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	180
Tableau V.16 : Conductivité ionique à 25°C et énergie d'activation des couches minces déposées avec une cible $0.14\text{B}_2\text{O}_3-0.21\text{Li}_2\text{O}-0.65\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	181

**Résumé :**

La miniaturisation des composants électroniques implique une forte demande en microsources d'énergie. Les microbatteries au lithium sont tout à fait adaptées à ces applications. Cette étude porte sur des matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide pour une utilisation dans des microbatteries au lithium développées par la société HEF. Les couches minces ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron. L'étude de ces couches minces  $TiO_yS_z$  par diffraction des rayons X et par spectroscopies Auger et Raman ont permis d'établir l'influence des conditions de dépôt sur leurs propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques. Ce sont les couches épaisses, denses et très soufrées qui présentent les meilleures capacités de cyclage. Ces travaux pourront permettre un transfert du procédé de dépôt au niveau industriel. Un aspect plus théorique concerne l'utilisation d'un indice de formation d'une phase amorphe pour prédire le comportement d'un matériau d'électrode lors de l'insertion d'un grand nombre d'ions lithium. Enfin, des couches minces vitreuses ont été déposées sous atmosphère d'azote afin de les nitrurer et de développer un nouvel électrolyte solide pour les microbatteries tout solide.

**Mots clés :**

Couches minces	Pulvérisation cathodique magnétron
Oxysulfures de titane	Spectroscopie Raman
Spectroscopie d'électron Auger	Microbatteries au lithium
Matériaux amorphes	Verre conducteur ionique

**Abstract :**

The miniaturisation of electronic components involves a strong demand in power microsources. Lithium microbatteries are well adapted to these applications. This study concerns positive electrode and solid electrolyte materials used in lithium microbatteries developed by the company HEF. Thin films were prepared by magnetron sputtering. X-ray diffraction, Auger and Raman spectroscopies studies of  $TiO_yS_z$  films allowed to determine the effect of the sputtering conditions on their structure, morphology and electrochemical properties. Thick, dense and high sulphur content thin films exhibit the best cycling capacities. This work would allow to transfer the synthesis process from the laboratory to the industrial scale. A more theoretical subject concerns the use of a glass forming tendency index to predict the behaviour of electrode materials during a lot of lithium ions insertion. Finally, vitreous thin films were sputtered under nitrogen atmosphere in order to nitride them and to develop a new solid electrolyte for all solid state microbatteries.

**Keywords:**

Thin films	Magnetron sputtering
Titanium oxysulfides	Raman spectroscopy
Auger electron spectroscopy	Lithium microbatteries
Amorphous materials	Lithium ion conducting glass