



HAL
open science

Nitruration de verres conducteurs ioniques en couches minces

Yohann Hamon

► **To cite this version:**

Yohann Hamon. Nitruration de verres conducteurs ioniques en couches minces. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004. Français. NNT : 2004BOR12840 . tel-00007239

HAL Id: tel-00007239

<https://theses.hal.science/tel-00007239>

Submitted on 28 Oct 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N°d'ordre : 2840

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par Yohann HAMON

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la matière condensée

NITRURATION DE VERRES CONDUCTEURS IONIQUES
EN COUCHES MINCES

Soutenue le : 9 juillet 2004

Après avis de :

MM.	J.L. Souquet	Professeur	Rapporteurs
	T. Brousse	Maître de conférences	

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	C. Delmas	Directeur de recherche	Président
	J.L. Souquet	Professeur	Rapporteurs
	T. Brousse	Maître de conférences	
	A. Levasseur	Professeur	Examineurs
	P. Vinatier	Maître de conférences	
	F. Sabary	Ingénieur R&D CEA	
	M. Martin	Ingénieur R&D HEF	Invités
	P. Carles	Ingénieur R&D CEA	

Remerciements

Si ce que vous avez entre les mains est le résultat de mes efforts, je n'en suis pas le seul responsable. De nombreuses personnes y ont contribué, que ce soit d'un point de vue professionnel en m'apportant connaissances et savoir faire, ou personnel en faisant de moi ce que je suis aujourd'hui. Ces quelques lignes ont pour but de leur exprimer ici toute ma reconnaissance, sans eux je n'en serais pas là.

Tout d'abord je tiens à remercier les rapporteurs de mon manuscrit, Jean-Louis Souquet, professeur à l'institut national polytechnique de Grenoble, et Thierry Brousse, maître de conférences à l'école polytechnique de l'université de Nantes. Je leur suis sincèrement reconnaissant pour toutes leurs remarques avisées et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie Claude Delmas, directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance.

J'adresse également mes remerciements à Michel Martin, ingénieur de recherche dans l'entreprise HEF, qui m'a fait le plaisir de participer à ce jury de thèse, pour ces nombreuses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Laurent Olmédo pour m'avoir accueilli dans son unité au CEA Le Ripault, pour l'aide qu'il a su m'apporter, et pour les entretiens que nous avons eu ensemble.

Ma reconnaissance va également à mon directeur de thèse Alain Levasseur, professeur à l'école nationale supérieure de chimie et de physique de Bordeaux, pour son aide jusqu'à la fin de ma thèse et même au-delà.

Un grand merci à Philippe Vinatier qui m'a beaucoup appris, et de qui j'aurais aimé pouvoir en apprendre encore beaucoup plus.

Pour avoir accepté de m'encadrer au CEA et pour avoir ainsi eu la lourde tâche de m'accompagner jour après jour, je tiens à remercier Frédéric Sabary.

Pour avoir participé à mon jury de thèse, avoir supervisé mes travaux au CEA et avoir su manier les arcanes administratives, merci à Philippe Carles.

Parce qu'elles ont également participé à ces travaux à différents moments, j'exprime ici ma reconnaissance à Corinne Marcel et Brigitte Pecquenard.

Pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de la caractérisation des échantillons, j'adresse tout mes remerciements à Pascal Vissie, Jean-Louis Longuet, Evelyne Estrade, François Guillet, Vincent Frotte, Jean-Claude Birolleau et Michel Lahaye.

Pour m'avoir permis d'utiliser le matériel qui est à la base du banc de mesures que j'ai développé, je remercie Janick Bigarre; et pour m'avoir apporté de l'aide lors de la conception des portes échantillons, je tiens à remercier également Daniel Plessis.

Pour m'avoir transmis leurs savoir en PVD, tout mes remerciements Gérard Nouhaud et Pierre Hamel.

Pour le soutien financier qu'ils m'ont apporté durant ces travaux, je tiens à remercier le CEA et la région Aquitaine.

Pour avoir entrepris un jour le développement d'un système de rédaction de texte incomparablement plus puissant que les logiciels commerciaux actuels, également merci à Donald Knuth (TEX) et Leslie Lamport (LATEX), le petit effort nécessaire lors de la prise en main est mille fois récompensé par la facilité d'utilisation qui s'ensuit et la vision du résultat.

Durant ma thèse, j'ai eu la chance de participer à la vie de deux laboratoires, je voudrais ici en remercier les permanents pour leur bonne humeur et la vie en communauté agréable. Tout d'abord pour mon laboratoire du CEA : Daniel, Daniel, Éric, Éric, Hervé, Hervé, Pierre, Claude, Monique et Catherine. Puis l'équipe de l'ICMCB : Laurence, Sabine, Philippe, Cathy, Michel, Liliane et ... Isabelle.

La thèse est également une période qui permet de rencontrer d'autres intermittents de la sciences. En ayant vécu – bien que durant des périodes non égales en longueur – dans deux laboratoires, j'ai pu en rencontrer un nombre conséquent.

Un grand merci aux stagiaires, doctorants, post-doctorants et professeur, bordelais d'adoption : Ismaël, Astrid, Géraldine, Cédric, Nicolas, Magali, Myriame, Chakir, les Mav, Kazuyuki, Nabil, Gaël et Marc.

Un grand merci, toute ma gratitude, ma sincère reconnaissance et tout le reste à tous les membres du CBV, qui ont rendu les choses moins difficiles, qui m'ont apporté joie et bonne humeur, je nommerais d'abord : Clovis, Pat, Schonschon, Xavier. Hors CBV mais que je remercie également : Aurélie, Nicolas, Céline, Thomas, Aurélia. Retour au CBV avec ceux qui ont été avec moi depuis le départ, avec qui j'ai partagé tout ce temps. Hub (attention Monsieur est Docteur – mais il est où le taille haie ?) toujours là en cas de besoin et avec une grande pièce vide ... Olivier (tu me refais un mi-bémol ?) qui a toujours été présent, pour avoir partager avec moi cet endroit de réflexion, de détente, et de repos; et sans qui je serais sans doute passé à côté d'un bel analyseur de réseau ... Sophie, merci pour tout, pour la chaise dans le bureau, les guirlandes et tout le reste ... et mon Sam, finalement on a pas eu besoin de voiture, merci pour toutes ces journées et soirées, pour ces 10 cm en moins, pour cette cave. Á vous tous mes amis, merci.

Merci à un autre ami de presque toujours, parce qu'un simple regard est un flot de paroles incompréhensible aux autres, parce que sa rencontre coïncide pour moi avec un début.

Merci également à ma famille, si je suis ce que je suis c'est aussi grâce à elle.

Pour finir merci aux femmes merveilleuses qui ont veillé sur moi durant ces 3 ans et quelques, merci pour tout le bonheur que vous m'avez apporté.

Je ne pouvais pas finir autrement que comme cela :

« Tant qu'on n'a pas essayé, on sait pas si on sait. »

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
I Étude bibliographique	7
1 Les verres conducteurs ioniques	9
1.1 Présentation	10
1.2 Composition générale des verres conducteurs ioniques	11
1.3 Mécanisme de transport des ions	11
1.3.1 Approche statique : conductivité ionique et composition	12
1.3.2 Approche dynamique : conductivité en fonction de la fréquence	13
1.4 Stratégies pour augmenter la conductivité ionique	13
1.5 Utilisation des verres conducteurs ioniques dans des systèmes électrochimiques	14
1.5.1 Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques	14
1.5.2 Les microbatteries	15
1.5.3 Les systèmes électrochromes monolithiques	18
Bilan	19
2 Le LiPON	21
2.1 Les verres d'oxydes nitrurés	22
2.2 Découverte du LiPON	22
2.3 Structure des verres phosphates nitrurés	24
2.4 Stabilité électrochimique	25
2.5 Propriétés optiques	26
2.6 Conductivité électronique	26
2.7 Conductivité ionique	26
2.8 Développements récents	27
Bilan	29

II	Matériels et méthodes	31
3	Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron	33
3.1	Généralités	34
3.1.1	La pulvérisation cathodique en courant continu (dc)	34
3.1.2	La pulvérisation cathodique haute fréquence (rf)	35
3.1.3	Pulvérisation magnétron	35
3.1.4	La pulvérisation réactive	36
3.2	Appareillage	36
3.2.1	Description du bâti de pulvérisation	36
3.2.2	Cathode magnétron	37
3.2.3	Les générateurs	37
3.3	Réalisation des échantillons	38
3.4	Échantillons pour mesures de conductivité ionique	39
3.4.1	Type d'échantillon n°1	40
3.4.2	Type d'échantillon n°2	41
3.4.3	Type d'échantillon n°3	42
	Bilan	44
4	Réalisation d'un banc de mesures d'impédance complexe	45
4.1	L'enceinte	46
4.2	Choix de l'instrument de mesure	46
4.3	Première version du banc de mesures	48
4.3.1	Porte-échantillon n°1	48
4.3.2	Déplacements	49
4.3.3	Régulation de la température	49
4.3.4	Défaut de la première version du banc de mesures	50
4.4	Seconde version du banc de mesures	52
4.4.1	Porte-échantillon n°2	52
4.4.2	Régulation de la température	52
4.5	Automatisation du banc de mesures	54
4.5.1	Programmation du logiciel de pilotage	55
4.5.2	Utilisation du logiciel de pilotage	57
	Bilan	58
5	Exploitation des mesures d'impédance complexe	59
5.1	Généralités	60
5.1.1	Cellule de mesure d'impédance	60
5.1.2	Représentations d'une mesure d'impédance complexe	60
5.2	Détermination de la résistance de l'électrolyte	61
5.2.1	Méthode directe	61
5.2.2	Utilisation d'un circuit équivalent simplifié	62

5.2.3	Utilisation d'un circuit équivalent complet	63
5.3	Calcul de la conductivité ionique et de son incertitude	65
5.4	Calcul de l'énergie d'activation de la conductivité ionique et de son incertitude	66
5.4.1	Calcul de l'énergie d'activation E_a	66
5.4.2	Calcul de l'incertitude sur l'énergie d'activation ΔE_a	67
Bilan	69
III	Résultats expérimentaux	71
6	Le LiPON : étude préliminaire	73
6.1	Conditions expérimentales	74
6.1.1	Cible de pulvérisation	74
6.1.2	Amorçage du plasma	74
6.1.3	Entretien du plasma	74
6.1.4	Réalisation des premiers échantillons de LiPON	75
6.2	Méthodologie des plans d'expériences	75
6.3	Réalisation du plan factoriel complet	76
6.4	Réalisation du plan composite centré	78
Bilan	80
7	Le LiPON : caractérisations physico-chimiques	81
7.1	Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)	82
7.2	Détermination de la densité et du caractère amorphe des couches à l'aide des rayons X	82
7.3	Mesure de la conductivité électronique des couches minces de LiPON	83
7.4	Stabilité électrochimique des couches minces de LiPON	85
7.5	Mesure de la transmission	86
Bilan	88
8	Le LiPON : étude paramétrique	89
8.1	Préambule	90
8.2	Étude de la puissance de pulvérisation	90
8.2.1	Influence sur la vitesse de dépôt et la composition des couches minces	90
8.2.2	Influence sur la conductivité ionique et son énergie d'activation	91
8.2.3	Influence sur la transparence des dépôts	92
8.3	Étude de la pression de pulvérisation	93
8.3.1	Influence sur la vitesse de dépôt et la composition des couches minces	93
8.3.2	Influence sur la conductivité ionique et son énergie d'activation	94
8.3.3	Influence sur la transparence des dépôts	95
8.3.4	Remarque sur l'influence de la composition du gaz de pulvérisation	96
8.4	Étude de la distance cible–substrat	96

8.4.1	Influence sur la vitesse de dépôt et la composition des couches minces . . .	96
8.4.2	Influence sur la conductivité ionique et son énergie d'activation	97
8.4.3	Influence sur la transparence des dépôts	97
8.5	Étude de la densité apparente de la cible	99
8.5.1	Méthodes de fabrication des cibles	99
8.5.2	Influence sur la vitesse de dépôt et la composition des couches minces . .	99
8.5.3	Influence sur la conductivité ionique et son énergie d'activation	100
8.5.4	Influence sur la transparence des dépôts	100
8.6	Discussion	101
8.6.1	Sur le mécanisme d'incorporation de l'azote dans les couches minces . . .	101
8.6.2	Sur les relations entre le rapport N/P et la conductivité ionique	104
8.6.3	Sur la vitesse de dépôt et la densité des cibles	105
8.6.4	Sur les conditions opératoires à utiliser pour obtenir la meilleure conduc- tivité ionique	105
	Bilan	106
9	Essais de nitruration de verres borates	107
9.1	Présentation bibliographique	108
9.2	Les cibles de pulvérisation	108
9.3	Dépôts sous plasma Ar-O ₂	109
9.4	Dépôts sous plasma N ₂	111
	Bilan	112
	Conclusion	113
	Références bibliographiques	117

Introduction

Accompagnant le développement des techniques de dépôt de couches minces, l'intérêt porté aux systèmes électrochimiques tout solide en couches minces^{1} a considérablement augmenté. Parmi ces systèmes nous pouvons notamment citer les microbatteries [1] ou les micro-supercapaciteurs [2, 3]. En effet, la miniaturisation des systèmes électroniques et l'apparition de systèmes nomades de plus en plus nombreux et petits nécessitent la création de sources d'énergie à leur échelle. Avec la réalisation d'une machine pilote par la société française HEF, la production de microbatteries a atteint le stade de pré-développement industriel [4]. On peut également citer les systèmes électrochromes monolithiques. Généralement, les dispositifs électrochromes sont des systèmes laminés, c'est à dire obtenus par collage de deux demi-cellules à l'aide d'un polymère gel qui fait également office d'électrolyte. En terme de durabilité les systèmes monolithiques, uniquement constitués d'un empilement de couches minces, semblent une voie de recherche prometteuse [5]. Un des points communs à tous ces dispositifs, microbatteries, systèmes électrochromes et autres, est qu'ils ont besoin d'un électrolyte solide pour fonctionner. En vue d'une utilisation dans ces systèmes, un électrolyte solide en couches minces doit posséder les caractéristiques suivantes :

- une conductivité ionique élevée et isotrope.
- une faible énergie d'activation.
- une conductivité électronique négligeable.
- une stabilité chimique et électrochimique importante.
- une faible hygroscopicité (pour en faciliter la manipulation).

D'autres propriétés particulières sont également nécessaires à leur utilisation dans certaines applications, par exemple la transparence dans le visible pour une intégration dans les systèmes électrochromes. Le champ d'application très vaste des conducteurs ioniques solides rend leur étude très attractive, en particulier celle des matériaux vitreux. En effet, la diversité des familles de verres et la multiplicité des compositions possibles ouvre un nombre important d'axes de recherches.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont le fruit d'une collaboration entre le Département Matériaux du CEA le Ripault et le groupe Ionique du Solide commun à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR 9048 CNRS) et à l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux. Depuis quelques années, le CEA mène des études sur des matériaux en couches minces utilisables comme électrodes de systèmes électrochromes, et a pour objectif de développer des dispositifs tout solide [6]. Le groupe Ionique du Solide mène depuis longtemps des recherches sur les conducteurs ioniques vitreux et participe activement au développement des microbatteries en collaboration avec HEF [1]. L'étude de conducteurs

{1} Systèmes dans lesquels l'épaisseur de chaque couche constitutive est de l'ordre du micromètre.

ioniques vitreux en couches minces s'inscrit donc naturellement dans le cadre d'une coopération entre ces deux équipes, permettant une mise en commun des compétences.

Malgré des progrès très importants durant les dernières décennies, la conductivité ionique des électrolytes solides utilisables dans des systèmes en couches minces reste relativement faible. Bien que le fait de les utiliser en couches minces diminue cet inconvénient, le développement de systèmes électrochimiques rapides nécessite de nouveaux électrolytes ayant des propriétés de conduction améliorées. À ce jour, parce qu'il représente le meilleur compromis entre stabilité et conductivité ionique, l'électrolyte le plus utilisé est un verre phosphate nitruré nommé LiPON [7] découvert par *J.B. Bates et al.* et qui a été breveté [8]. Il est obtenu par pulvérisation d'une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère d'azote, la nitruration résultante entraînant une forte augmentation de la conductivité ionique et de la stabilité de la couche mince déposée. Les conditions expérimentales utilisés par *J.B. Bates et al.* conduisent à une vitesse de dépôt de l'ordre de 1 nm.min^{-1} peu adaptée à une production industrielle. Bien que le LiPON ait été découvert depuis plus de 10 ans, la littérature donne très peu d'informations sur la relation paramètres de dépôt - propriétés des couches minces. De nombreuses questions se posent donc encore au sujet de ce matériau. De plus, l'évolution de la conductivité ionique lors de la nitruration d'autres familles de verres n'est pas connue. Notre étude a été entreprise pour essayer d'apporter quelques éléments de réponses.

Au début de nos travaux, deux objectifs avaient été définis. Le premier était d'étudier l'influence des différents paramètres de dépôt sur les propriétés des couches minces de LiPON dans le but de les optimiser pour une utilisation industrielle. Le second était d'essayer de nitrurer une autre famille de verres à base de borates de lithium, étudiée depuis longtemps à Bordeaux [9], pour déterminer si la nitruration avait, comme pour les verres phosphates, une influence favorable sur les valeurs de conductivité ionique.

La première partie de ce manuscrit rassemble des données bibliographiques permettant de faire le point sur l'état de l'art. Un premier chapitre est consacré aux verres conducteurs ioniques en couches minces et un second aux informations disponibles dans la littérature sur le LiPON.

La seconde partie du manuscrit décrit le matériel et les méthodes utilisées lors de ces travaux. Le chapitre 3 présente les techniques de dépôt par pulvérisation cathodique et la réalisation des échantillons. Le chapitre 4 détaille la mise au point d'un banc de mesures de la conductivité ionique et de son énergie d'activation. Puis le chapitre 5 expose la méthode employée pour déterminer la conductivité ionique des échantillons à partir des mesures expérimentales.

La troisième partie est consacrée à la présentation et à la discussion de données expérimentales obtenues durant ces travaux de thèse. Le chapitre 6 décrit les premiers essais de dépôt de LiPON ainsi qu'une première étude de l'influence de certains paramètres de dépôt sur la

conductivité ionique à l'aide d'un plan d'expériences. Le chapitre 7 présente les caractérisations physico-chimiques réalisées sur nos couches minces de LiPON. Le chapitre 8 expose l'étude paramétrique détaillée réalisée sur le dépôt de couches minces de LiPON. Enfin, le chapitre 9 présente les résultats obtenus lors des essais de dépôt de couches minces de verres borates nitrurés.

Première partie

Étude bibliographique

CHAPITRE 1

Les verres conducteurs ioniques

Dans ce premier chapitre, nous présentons les verres conducteurs ioniques en couches minces et leur composition générale. Ensuite nous donnons quelques éléments pour comprendre la nature du transport ionique dans ces matériaux. Enfin nous introduisons les systèmes électrochimiques dans lesquels ils peuvent être utilisés.

Sommaire

1.1	Présentation	10
1.2	Composition générale des verres conducteurs ioniques	11
1.3	Mécanisme de transport des ions	11
1.4	Stratégies pour augmenter la conductivité ionique	13
1.5	Utilisation des verres conducteurs ioniques dans des systèmes électrochimiques	14
Bilan		19

1.1 Présentation

Les verres sont des solides amorphes présentant un désordre à longue distance bien qu'ils soient ordonnés à courte distance. Ils sont obtenus lors du refroidissement rapide d'un liquide surfondu. En dessous de la température de transition vitreuse $T_g^{\{1\}}$, les atomes ne sont plus assez mobiles pour atteindre les sites thermodynamiquement stables de l'état cristallin entraînant la formation d'un verre. Les verres sont donc des matériaux métastables et hors équilibre thermodynamique.

Depuis quelques dizaines d'années, les verres conducteurs ioniques sont très étudiés en raison de leurs bonnes propriétés de transport ionique. Plus que pour une simple raison de conductivité ionique supérieure, leurs avantages par rapport aux matériaux cristallisés sont liés à leur nature désordonnée :

- isotropie de la conductivité.
- facilité d'obtention sous différentes tailles et formes.
- absence de joint de grain.
- possibilité de faire varier la composition sur un large domaine.

De plus, ils se déposent facilement sous forme de couches minces. Ces caractéristiques en font de bons candidats pour une utilisation comme électrolytes dans des systèmes électrochimiques tout solide en couches minces.

Il existe deux grandes classes de verres conducteurs ioniques du lithium :

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

Dans ce mémoire, ce sont des verres à base d'oxydes qui sont étudiés. En effet, dans les systèmes électrochimiques en couches minces auxquels nos verres sont destinés, la faible conductivité de l'électrolyte est en partie compensée par sa très faible épaisseur qui confère au système une faible chute ohmique. Le but est ensuite de parvenir à augmenter sa conductivité ionique tout en conservant un faible caractère hygroscopique, nécessité importante pour toute application industrielle à grande échelle.

^{1} Température à laquelle le matériau a une viscosité de $10^{12} Pa.s$ (10^{13} poise) [10].

1.2 Composition générale des verres conducteurs ioniques

Les verres sont composés d'un mélange complexe pouvant contenir jusqu'à quatre composants de base : un formateur de réseau, un modificateur, un composé intermédiaire et un sel dopant [11,12].

Les formateurs de réseau :

Ce sont des composés tels que les oxydes ou les chalcogénures de silicium, de bore, de phosphore, de germanium ou d'arsenic qui ont tendance à donner très facilement des verres par refroidissement rapide. Ils sont constitués d'unités structurales élémentaires liées entre elles en un réseau mono-, bi- ou tri-dimensionnel. Les unités structurales élémentaires sont constituées d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes.

Les modificateurs de réseau :

Ce sont des oxydes ou des chalcogénures alcalins, alcalino-terreux ou métalliques. Ils induisent, après dissociation du modificateur, des changements structuraux dans le réseau du formateur. Les anions du modificateur sont incorporés au réseau du formateur qui devient localement chargé négativement. Les cations sont accommodés interstitiellement dans la matrice vitreuse. Ce sont ces cations qui sont à l'origine de l'apparition du phénomène de conduction ionique.

Les composés intermédiaires :

Ces composés, habituellement des oxydes ou des chalcogénures, sont incorporés dans le réseau du formateur, modifiant ainsi sa structure tridimensionnelle. Ils peuvent jouer, suivant les situations, soit le rôle de formateur soit le rôle de modificateur de réseau.

Les sels dopants :

Ce sont par exemple des halogénures ou des sulfates contenant le même cation que le modificateur. Pour eux, la matrice vitreuse 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.

1.3 Mécanisme de transport des ions

Comprendre les phénomènes de transport ionique à l'échelle atomique est depuis longtemps un sujet de recherche soumis à controverse. Les premiers modèles tentaient d'expliquer les évolutions de la conductivité ionique en fonction de la composition des verres, les modèles actuels

essaient en plus de reproduire le comportement de la conductivité en fonction de la fréquence de mesure.

1.3.1 Approche statique : conductivité ionique et composition

Lorsque le phénomène de conduction ne concerne qu'un porteur de charge, la conductivité ionique peut être exprimée de la manière suivante :

$$\sigma_i = Zen\mu \quad (1.1)$$

où Ze est la charge portée par les ions, n le nombre de porteurs de charge et μ leur mobilité [13, 14]. Tant que le matériau reste vitreux, l'ajout de modificateur ou de sel dopant à un réseau augmente sa conductivité ionique. Les premiers modèles proposés dans la littérature tentaient de déterminer, parmi n et μ , le terme qui est modifié par cet ajout et provoque l'augmentation de la conductivité ionique.

Le modèle de *Anderson et Stuart* a été développé pour essayer de déterminer l'énergie d'activation^{2} de la conductivité ionique d'un verre en fonction de sa composition [15]. Il considère que tous les cations présents dans le verre sont équivalents et participent au phénomène de conduction. Pour qu'un cation se déplace d'un site à un autre équivalent, il doit franchir une barrière de potentiel^{3} comprenant deux termes énergétiques : un terme d'attraction électrostatique entre le cation et l'anion auquel il est lié (E_b) ; et un terme provenant de l'énergie nécessaire à la déformation temporaire du réseau pour passer d'un site à un autre (E_s). Ce modèle s'intéresse donc particulièrement aux variations de l'énergie d'activation, elles-même liées à la mobilité μ des porteurs de charge.

Dans le modèle de l'électrolyte faible (« weak electrolyte model ») qui a été proposé par *Ravaine et Souquet*, c'est la concentration en porteur de charge qui varie [16]. Par analogie avec ce qui est observé lors de la dissociation d'un sel dans un solvant, ce modèle est basé sur la dissociation partielle du modificateur de réseau dans le réseau du formateur. Les cations dissociés participent au mécanisme de conduction alors que ceux non dissociés sont immobiles. Dans l'équation 1.1, il faut remplacer n par la concentration en porteur de charge pouvant effectivement participer à la conduction n^* .

Ces deux modèles extrêmes, tous deux à même d'expliquer des phénomènes expérimentaux, traduisent bien la difficulté d'attribuer des différences de conductivité ionique soit à la mobilité soit à la concentration des ions. De plus, en redéfinissant certains termes, les différences entre ces deux modèles apparaissent comme étant plus des différences de conceptualisation du phénomène [17].

{2} Voir §5.4.1 pour une définition de l'énergie d'activation de la conductivité ionique.

{3} Équivalente à l'énergie d'activation

1.3.2 Approche dynamique : conductivité en fonction de la fréquence

Les modèles présentés à la section précédente ne prennent pas en compte les interactions entre les ions durant la conduction et la dynamique du phénomène lui-même. Les modèles développés pour essayer de comprendre ces mécanismes se basent sur les mesures de conductivité en fonction de la fréquence. Elles sont caractérisées par un comportement en loi en puissance (connu sous le nom de « Jonscher power-law » [18]) de la forme :

$$\sigma_{\omega} = \sigma_0 + A\omega^S \quad (1.2)$$

où σ_0 est la conductivité à fréquence nulle, ω la pulsation^{4} et A et S des constantes dépendantes de la température.

Parmi les modèles développés durant les années 1990, on peut citer le « dynamic structure model » [19] ou le « jump relaxation model » [20] mais il en existe d'autres [21,22,23]. Le dernier en date, lui-même basé sur les précédents, est nommé MIGRATION^{5} [24]. Tous ces modèles ont pour but de reproduire l'environnement réel d'un ion. C'est à dire les interactions, dépendantes du temps, des ions entre eux mais aussi des ions avec la matrice vitreuse. La conséquence de ces fluctuations d'interactions dans le temps est que chaque ion est sujet à un potentiel dynamique qui détermine ses futurs mouvements.

1.4 Stratégies pour augmenter la conductivité ionique

En accord avec l'équation 1.1, pour augmenter la conductivité ionique d'un verre, il faut soit augmenter le nombre de porteurs de charge libre soit accroître leur mobilité.

Pour augmenter le nombre de porteurs de charge il existe deux possibilités : accroître la proportion en modificateur ou ajouter un sel dopant. Cette approche a été beaucoup étudiée [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. L'augmentation de la conductivité ionique est constatée tant que le mélange reste dans le domaine vitreux. Si la proportion de formateur de réseau devient trop faible devant celle du modificateur et du sel dopant, il y a cristallisation partielle et baisse de la conductivité ionique (pour une mise en évidence d'un tel domaine cristallisé le lecteur pourra se reporter à la référence [33]). D'où l'importance de la vitesse de trempe lors de la fabrication du verre. Plus la vitesse de trempe sera importante plus la quantité de modificateur, et/ou de sel dopant, incorporable à la matrice vitreuse sera grande.

Pour augmenter la mobilité des porteurs de charge, il faut modifier la nature des interactions porteurs-réseau vitreux. Ceci peut par exemple être réalisé en remplaçant l'oxygène par de

^{4} $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence.

^{5} pour « Mismatch Generated Relaxation for the Accommodation and Transport of IONS »

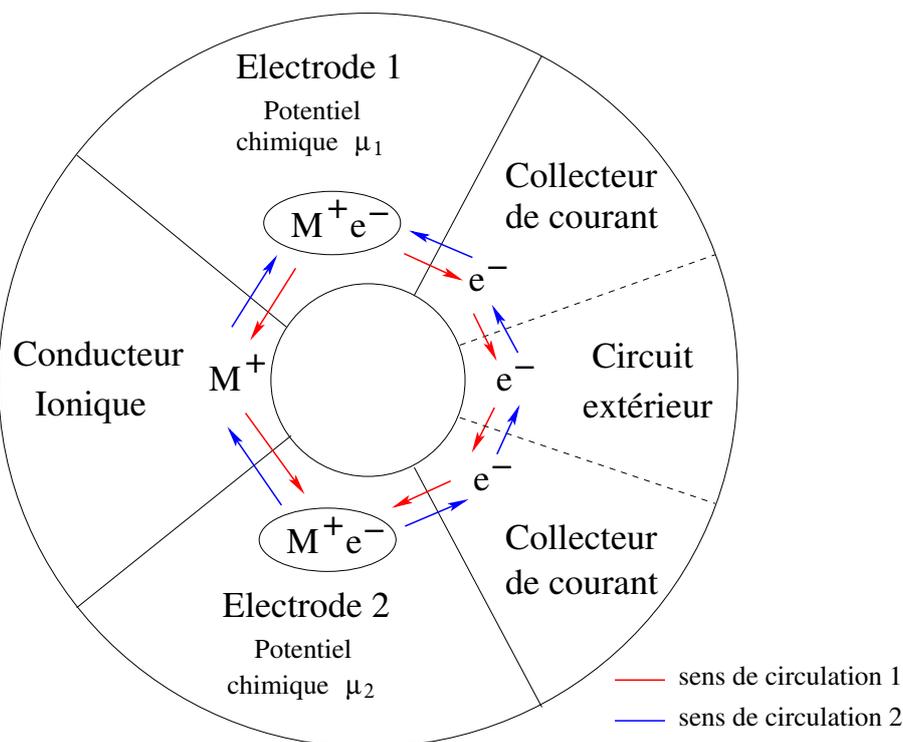


FIG. 1.1 – Principe de fonctionnement d'un système électrochimique réversible.

l'azote (voir chapitre 2) ou du soufre. La polarisabilité plus importante du soufre conduit à une augmentation de la mobilité des porteurs de charge [34, 35, 36].

Il faut néanmoins faire remarquer que ces différentes approches ne font pas intervenir uniquement soit le nombre de porteurs soit leur mobilité. Par exemple, augmenter la proportion en modificateur de réseau peut avoir une influence sur la réticulation du réseau vitreux et ne fait donc pas qu'accroître le nombre de porteur.

1.5 Utilisation des verres conducteurs ioniques dans des systèmes électrochimiques

1.5.1 Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques

Tout système électrochimique est constitué de 3 éléments de bases : 2 électrodes séparées par un milieu conducteur ionique appelé électrolyte. Le principe de fonctionnement d'un tel système est représenté à la figure 1.1. Les 2 électrodes ont des potentiels chimiques différents. C'est cette différence de potentiel chimique, initiale ou induite selon les systèmes, qui va être à l'origine du mouvement des espèces. Les flux ioniques et électroniques créés par les réactions rédox sont découplés : les ions migrent au travers de l'électrolyte alors que les électrons circulent via le conducteur électronique extérieur. Le rôle de l'électrolyte est d'assurer cette séparation entre les flux d'ions et d'électrons.

D'une manière générale, les verres conducteurs ioniques peuvent être utilisés dans de nombreux systèmes électrochimiques : microbatteries, systèmes électrochromes, détecteurs de gaz, micro-super-condensateurs [37,38]. Leur intégration dans les microbatteries est l'application qui a été la plus largement étudiée et fait l'objet de la prochaine section. Les systèmes électrochromes, dans lesquels l'utilisation de verres conducteurs ioniques est plus récente, sont présentés à la fin de ce chapitre.

1.5.2 Les microbatteries

Une microbatterie est un générateur électrochimique secondaire, c'est à dire un dispositif capable de transformer réversiblement l'énergie chimique en énergie électrique. Les microbatteries peuvent alternativement fournir ou stocker de l'énergie, à l'inverse des micropiles (générateurs primaires) qui une fois déchargées ne sont plus utilisables [1]. Constituées d'un empilement de couches minces, leur épaisseur totale est de l'ordre de quelques μm pour une surface allant de quelques mm^2 à quelques cm^2 .

Le concept de microbatterie est né durant les années 1950 [39]. En 1977, *J.H. Kennedy* a publié une synthèse des travaux réalisés sur les différents matériaux utilisables dans les microbatteries [40]. Les systèmes au lithium n'étaient pas alors les plus étudiés. Par la suite, et jusqu'à nos jours, les avantages du couple Li^+/Li {6} ont entraîné une forte augmentation de l'intérêt porté à ces systèmes comme le montrent les synthèses réalisées plus récemment par *C. Julien et al.* [41], *S.D. Jones et al.* [42] ou *J.B. Bates et al.* [43].

Quelques architectures

En respectant le schéma de la figure 1.1, de nombreux types de montages peuvent être envisagés pour réaliser une microbatterie. Par exemple, deux empilements différents sont présentés aux figures 1.2 et 1.3.

Il est possible de réaliser des systèmes regroupant plusieurs microbatteries reliées en série ou en parallèle (voir figure 1.4) [45]. De tels systèmes permettent d'alimenter des circuits ayant besoin d'une alimentation avec un fort potentiel ou délivrant des intensités importantes.

Utilisation des conducteurs ioniques vitreux

Sauf indication contraire, les microbatteries de cette section ont été réalisées à l'aide d'une anode en lithium. La première microbatterie complète, obtenue par dépôts successifs de couches minces, a été décrite par *K. Kanehori et al.* en 1983 [46]. La cathode était constituée de TiS_2

{6} Faible potentiel d'oxydoréduction, forte capacité massique et diffusion rapide du Li^+ dans les solides en raison de sa petite taille.

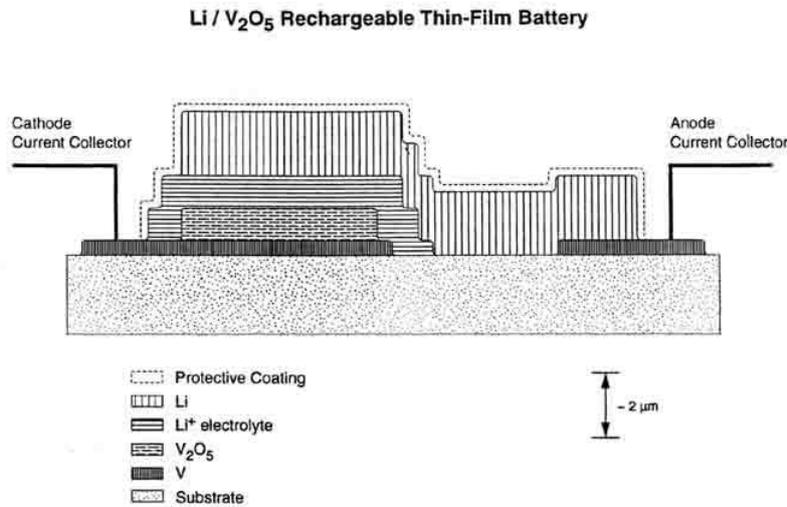


FIG. 1.2 – Vue en coupe d'une batterie lithium en couches minces (d'après [44]).

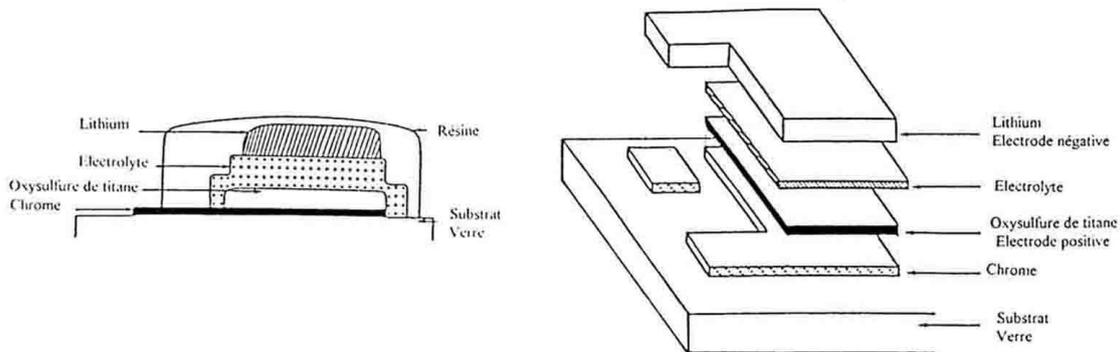


FIG. 1.3 – Empilement des différentes couches constituant une microbatterie (d'après [1]).

déposé par CVD et l'électrolyte $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ ($0,6\text{Li}_4\text{SiO}_4-0,4\text{Li}_3\text{PO}_4$) était déposé par pulvérisation haute fréquence. La conductivité ionique de l'électrolyte était de $5 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour une énergie d'activation de $0,52 \text{ eV}$. Après 2000 cycles de charge-décharge à $16 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et 20 % de la capacité totale utilisée, la perte de capacité était de 20 %. Durant la même période, A. Levasseur et al. [9] avaient réalisé une microbatterie en utilisant une pastille de TiS_2 de très faible épaisseur comme cathode et un électrolyte de type $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ déposé par pulvérisation haute fréquence. Cette microbatterie pouvait délivrer $10 \mu\text{A}$ pendant 30 h mais la réversibilité de la réaction était mauvaise.

En 1988, L. Jourdain et al. ont réalisé des microbatteries dont non seulement les électrolytes mais également les cathodes étaient des matériaux vitreux déposés par évaporation [47]. Avec un électrolyte et une cathode de composition respective $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ et $0,6\text{V}_2\text{O}_5-0,4\text{P}_2\text{O}_5$, des rythmes de décharge de quelques $\mu\text{A.cm}^{-2}$ avaient été atteints.

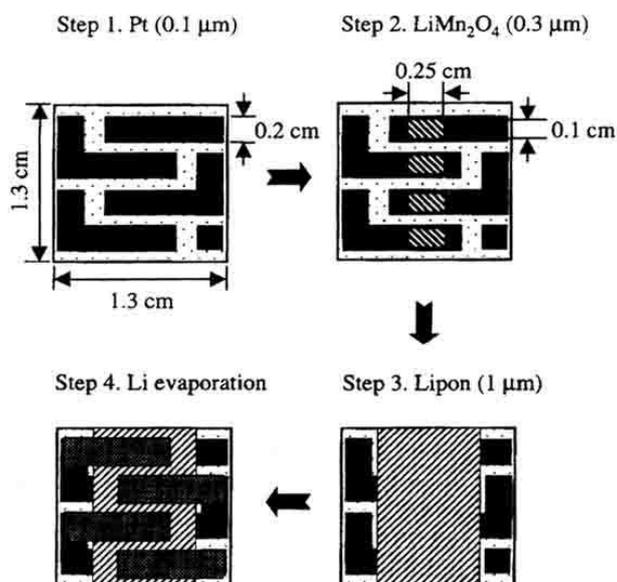


FIG. 1.4 – Représentation d'un système comportant plusieurs microbatteries connectées en série et sa séquence de déposition (d'après [45]).

Des microbatteries obtenues à l'aide de techniques d'évaporation (évaporation flash et évaporation par jet moléculaire) ont également été décrites par *M. Balkanski et al.* en 1989 [48,49]. Les cathodes étaient en InSe et In₂Se₃, donnant des potentiels en circuit ouvert pour la batterie allant de 1,2 à 2 V. Deux électrolytes ont été utilisés. Le premier de composition 0,56B₂O₃–0,44Li₂O avait une conductivité ionique de $10^{-9} S.cm^{-1}$. Le second, 0,63B₂O₃–0,31Li₂O–0,06Li₂SO₄, avait une conductivité de $10^{-8} S.cm^{-1}$. La résistivité importante des cathodes n'a pas permis d'obtenir des densités de courant supérieures à $0,1 \mu A.cm^{-2}$. De plus, les cathodes présentaient une mauvaise réversibilité à l'incorporation du lithium.

Également en 1989 et à l'aide du même type d'électrolyte, mais de composition optimisée (0,38B₂O₃–0,31Li₂O–0,31Li₂SO₄) et avec des dépôts obtenus par pulvérisation haute fréquence, *G. Meunier et al.* ont réalisé une microbatterie ayant de meilleures performances [50]. Excepté au premier cycle, aucune perte de capacité n'a été observée durant plus de 50 cycles lorsque la densité de courant était de $1 \mu A.cm^{-2}$. Le système pouvait être cyclé avec des densités de courant de $62 \mu A.cm^{-2}$, bien que la capacité soit alors environ le quart de celle obtenue lors de la première décharge à $1 \mu A.cm^{-2}$. Ces bonnes performances étaient en partie dues à la conductivité ionique relativement élevée de l'électrolyte ($3 \times 10^{-7} S.cm^{-1}$) et à sa bonne stabilité électrochimique ($>3,2 V$).

Encore en 1989, d'autres microbatteries ont été réalisées par *H. Ohtsuka et al.* [51]. La cathode de composition MoO_{3-x} et l'électrolyte de formulation 0,10SiO₂–0,08V₂O₅–0,82Li₂O étaient déposés par pulvérisation magnétron haute fréquence. La conductivité ionique relativement élevée de l'électrolyte ($1 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$) permettait d'utiliser de fortes densités de courant lors des

cyclages. Cependant, sa conductivité électronique importante ($2 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$) entraînait une forte autodécharge de la batterie.

Une autre microbatterie dont l'électrolyte et la cathode étaient déposés par pulvérisation magnétron haute fréquence a été réalisée par *J.B. Bates et al.* en 1993 [7]. L'électrolyte était le LiPON, qui fait l'objet du chapitre 2, et la cathode était en V_2O_5 . La microbatterie obtenue pouvait être déchargée à plus de $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et présentait de bonnes caractéristiques en cyclage.

Depuis, les propriétés du LiPON en ont fait l'électrolyte le plus utilisé lors de la réalisation de microbatteries. Il a été utilisé avec les cathodes habituelles des batteries lithium classiques telles que LiCoO_2 [52] ou LiMn_2O_4 [45]. Il a également été intégré à des systèmes dit « rocking chair » [53]. Toutefois, d'autres électrolytes, comme LiBO_2 [54] ou les borophosphates de lithium [42], sont également utilisés.

1.5.3 Les systèmes électrochromes monolithiques

Les systèmes électrochromes sont des dispositifs passant réversiblement d'un état incolore à un état coloré par application d'une tension électrique. Ils fonctionnent comme des générateurs électrochimiques, mais ce sont les propriétés optiques qui sont ici optimisées. Les dispositifs électrochromes peuvent être utilisés soit en transparence (exemple d'application : vitrage à transmission variable) soit en réflexion (exemple d'application : rétroviseur anti-éblouissement). Deux techniques d'assemblages existent :

- Dispositif monolithique : empilement des différentes couches constitutives sur un substrat unique.
- Dispositif laminé : l'empilement est réalisé par assemblage de deux demi-cellules à l'aide d'un électrolyte polymère servant à la fois de colle et de conducteur ionique.

En terme de durabilité, les systèmes monolithiques semblent préférables aux systèmes laminés.

Par rapport aux systèmes fonctionnant à l'aide d'ions H^+ , les systèmes utilisant les ions Li^+ présentent une stabilité électrochimique et thermique plus importante. Ces systèmes monolithiques au lithium nécessitent l'utilisation d'électrolytes solides en couches minces, rôle que peuvent jouer les conducteurs ioniques vitreux. La réalisation de tels systèmes est encore récente mais des dispositifs utilisant des couches minces de LiPON ont déjà été fabriqués par *A. Gerouki et al.* [55].

Bilan

Ce chapitre nous a permis de présenter les verres conducteurs ioniques vitreux. Nous avons donné quelques éléments sur leur nature, leur composition, le mécanisme de transport des ions et les stratégies d'améliorations possibles. Enfin, nous avons présenté un historique de leur utilisation dans les microbatteries et les systèmes électrochromes.

Publications clefs

- A. Bunde, K Funke et M.D. Ingram, « Ionic Glasses : History and challenges » , *Solid State Ionics*, **105**, p. 1-13, (1998).
- A. Pradel et M. Ribes, « Ionic Conductive Glasses » , *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, **3**, p. 45-56, (1989).
- O. Tillement, « Solid state ionics electrochemical devices » , *Solid State Ionics*, **68**, p. 9-33, (1994).
- C. Julien, B. Yebka et J.P. Guesdon, « Solid-State Lithium Microbatteries » , *Ionics*, **1**, p. 316-327, (1995).

CHAPITRE 2

Le LiPON

Ce chapitre réunit les informations disponibles dans la littérature sur le LiPON. Il débute par une brève introduction sur les verres d'oxydes nitrurés. Ensuite, l'histoire de la découverte du LiPON au travers des publications de *J.B. Bates et al.* est présentée. Suivent des données recueillies sur la structure, la stabilité, les propriétés optiques, la conductivité électronique et la conductivité ionique des couches minces de LiPON. Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée à l'état des dernières avancées portant sur ce matériau.

Sommaire

2.1	Les verres d'oxydes nitrurés	22
2.2	Découverte du LiPON	22
2.3	Structure des verres phosphates nitrurés	24
2.4	Stabilité électrochimique	25
2.5	Propriétés optiques	26
2.6	Conductivité électronique	26
2.7	Conductivité ionique	26
2.8	Développements récents	27
Bilan		29

2.1 Les verres d'oxydes nitrurés

Il est depuis longtemps connu que l'incorporation d'azote dans la structure d'oxydes vitreux peut modifier certaines propriétés de ces verres [57]. Parmi ces propriétés citons la dureté, la température de transition vitreuse, l'étendue du domaine vitreux et la stabilité chimique. Dans la plupart des cas, les verres oxynitrurés sont préparés en faisant fondre des mélanges d'oxydes et de nitrures sous atmosphère d'argon ou d'azote [58]. Dans le réseau vitreux, l'azote se substitue à l'oxygène. L'azote pouvant accepter trois liaisons avec ces voisins, son addition augmente la réticulation entre les différentes unités constitutives du réseau. C'est cette augmentation de la compacité du réseau qui est supposée être à l'origine des modifications de propriétés des verres oxynitrurés.

H. Unuma et al. ont montré que l'addition d'azote dans les verres silicates massifs augmentait également légèrement leur conductivité ionique [56] (voir figure 2.1). De la même manière, l'introduction d'azote dans des couches minces de Li_3PO_4 ^{1} par *J.B. Bates et al.* a conduit à la découverte du matériau depuis appelé LiPON [59].

2.2 Découverte du LiPON

En 1992, *J.B. Bates et al.* annoncent l'augmentation de plus d'un ordre de grandeur de la conductivité ionique de couches minces de verres phosphates lors de l'addition d'azote au réseau vitreux [59]. Des valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation pour des couches minces de phosphates, avec ou sans azote, et pour un verre phosphate massif sans azote sont données dans le tableau suivant :

	Composition	Conductivité ionique en $S.cm^{-1}$ à 25 °C	Ea en eV
Couches minces [59]	$\text{Li}_{2,7}\text{PO}_{3,9}$	7×10^{-8}	0,67
	$\text{Li}_{3,3}\text{PO}_{3,9}\text{N}_{0,17}$	220×10^{-8}	0,56
Massif [60]	$0,7\text{Li}_2\text{O}-0,3\text{P}_2\text{O}_5 \approx \text{Li}_{2,3}\text{PO}_{3,7}$	30×10^{-8}	0,57

Le verre massif de composition $0,7\text{Li}_2\text{O}-0,3\text{P}_2\text{O}_5$ correspond à la proportion maximale de Li_2O incorporable par la technique de refroidissement rapide (« fast quenching ») puisqu'il y a un début de cristallisation [60]. L'utilisation de la pulvérisation cathodique, que l'on peut assimiler à une trempe encore plus rapide, permet d'obtenir des verres de composition proche de Li_3PO_4 .

{1} Pour mettre en évidence respectivement le modificateur et le formateur de réseau, cette formule chimique peut être notée de la manière suivante : $0,75\text{Li}_2\text{O}-0,25\text{P}_2\text{O}_5$

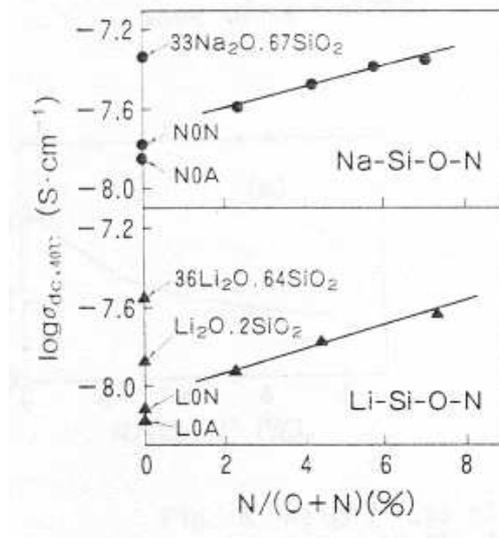


FIG. 2.1 – Évolution de la conductivité ionique de verres Na-Si-O-N et Li-Si-O-N à 40 °C en fonction de la quantité d'azote dans le réseau vitreux (d'après [56]).

En raison de son nom anglais, « lithium phosphorous oxynitride », ou de sa formule chimique, ce verre phosphate nitruré a été dénommé LiPON [59]. Les couches minces de LiPON sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron haute fréquence d'une cible de Li_3PO_4 à l'aide d'un gaz de décharge composé à 100 % de N_2 . Des essais ont été réalisés à l'aide de mélanges Ar- N_2 mais les couches minces obtenues ont une conductivité ionique plus faible [59]. Dans une autre publication, *J.B. Bates et al.* donnent les paramètres de dépôt typiques qu'ils utilisent pour déposer une couche mince de LiPON [44] :

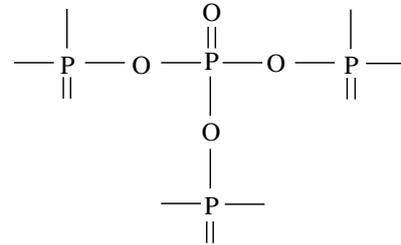
- Distance cible substrat : 5 cm
- Pression : 20 mTorr (2,66 Pa)
- Puissance : 2 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$

Ils ne précisent pas les paramètres qu'ils ont fait varier pour obtenir des couches de LiPON de conductivité ionique différente. La conductivité ionique la plus importante donnée par *J.B. Bates et al.* est de $3,3 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour une énergie d'activation de 0,54 eV et une composition $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ [7]. Cela correspond également au pourcentage d'azote maximal qu'ils arrivent à incorporer au réseau vitreux. Comme nous le verrons plus loin, les propriétés électrochimiques et la stabilité du LiPON en font un excellent candidat pour une utilisation dans des systèmes électrochimiques tout solide. C'est pourquoi *J.B. Bates et al.* ont déposé des brevets portant sur le LiPON lui-même [8, 61] et sur les systèmes dans lesquels il peut être intégré : batteries [62], microbatteries [63, 64], systèmes électrochromes [65].

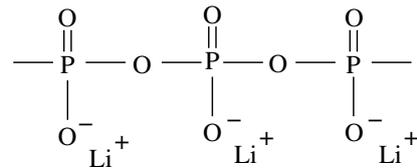
Depuis sa découverte, le LiPON a déjà été utilisé en tant qu'électrolyte dans des microbatteries [66, 53, 45], des systèmes électrochromes [55], des détecteurs de gaz [67] et des micro-supercapacités [2, 68].

2.3 Structure des verres phosphates nitrurés

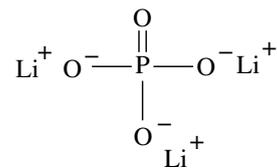
L'élément structural de base du verre P_2O_5 est un tétraèdre PO_4 avec 3 oxygènes pontants liés à d'autres unités PO_4 et un atome d'oxygène lié au phosphore par une double liaison [69] :



En ajoutant le modificateur de réseau Li_2O pour obtenir la composition $0,5Li_2O-0,5P_2O_5$ ($LiPO_3$), chaque atome de phosphore perd sa liaison avec un des trois tétraèdres voisins par transformation d'un atome d'oxygène pontant en oxygène non pontant. La structure résultante est donc composée de longues chaînes d'unités de base $(PO_3)^-Li^+$ [70] :



Ajouter encore du Li_2O conduit à l'obtention du Li_3PO_4 composé d'anions PO_4^{3-} entourés d'ions lithium :



En substituant de l'oxygène par de l'azote dans le réseau vitreux, les atomes de phosphore et d'azote se lient selon deux configurations [71] :



L'existence de ces deux types de liaison a été démontrée par des mesures XPS [7, 72] (voir figure 2.2). La création de liaisons entre 3 atomes de phosphore par l'intermédiaire d'atomes d'azote est à l'origine d'une tridimensionalisation du réseau vitreux. Le pic correspondant à une énergie de 404 eV a été attribué à la présence de liaisons $O-N=O$.

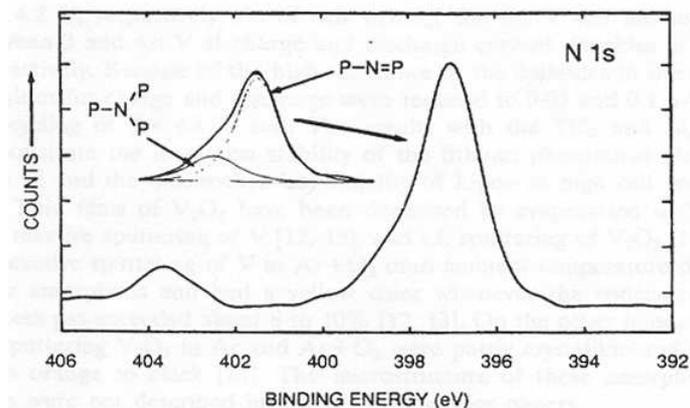


FIG. 2.2 – Spectre XPS de l'azote d'une couche mince de LiPON d'après [7].

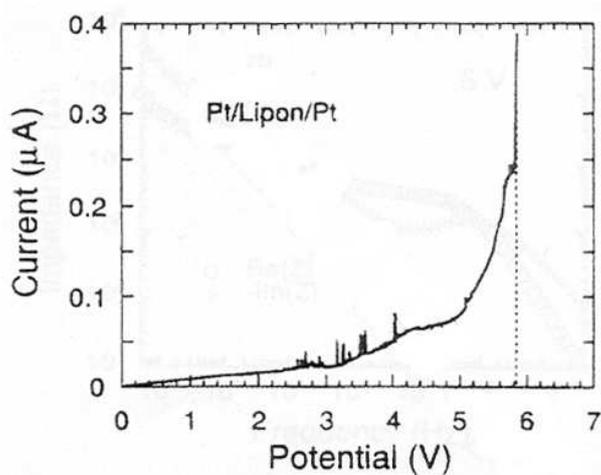


FIG. 2.3 – Courbe courant potentiel d'une couche mince de LiPON entre deux électrodes de platine (d'après [73]).

2.4 Stabilité électrochimique

Le LiPON est stable au contact du lithium. Ceci a pu être vérifié par *J.B. Bates et al.* en réalisant un empilement Li/LiPON/Pt dont l'impédance mesurée est la même que celle d'un empilement Pt/LiPON/Pt [73].

La figure 2.3 présente le courant traversant une cellule Pt/LiPON/Pt en fonction du potentiel appliqué à l'empilement. D'après cette courbe, la fenêtre de stabilité en potentiel du LiPON a été estimée par *J.B. Bates* à une valeur de l'ordre de 5,8 V. À titre de comparaison, celle du Li_3PO_4 est de 3,6 V [73]. À partir de 5,5 V, les courbes d'impédance de la cellule Pt/LiPON/Pt présentent des modifications imputables à la formation d'une couche de dégradation à l'interface LiPON/Pt. Une augmentation de la résistance de cette couche de dégradation, avec l'augmentation du potentiel appliqué à l'empilement, a pu être mise en évidence par modélisation des diagrammes d'impédance complexe.

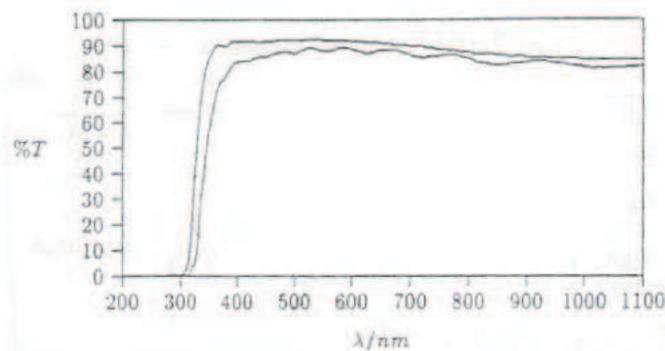


FIG. 2.4 – Spectres UV-Visible d'une couche mince de LiPON de $1,4 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur substrat de verre et du substrat de verre seul (d'après [74]).

Une étude menée par *P. Birke et al.* a montré que le LiPON n'est pas stable au contact de l'humidité de l'air [74]. Cependant, il faut plusieurs jours de contact pour détruire les couches minces et un contact non prolongé n'influence pas leurs propriétés. D'après les auteurs de cette étude, il se dégagerait du PH_3 .

2.5 Propriétés optiques

Le spectre de transmission d'une couche mince de LiPON de $1,4 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur substrat de verre est présenté à la figure 2.4. La faible différence de transmission entre le substrat seul et l'empilement LiPON/substrat, dans le domaine 400 à 800 nm , fait du LiPON un électrolyte utilisable pour la réalisation de systèmes électrochromes tout solide.

2.6 Conductivité électronique

En observant la chute de potentiel lors du stockage prolongé d'une microbatterie, et en imputant cette chute à la conductivité électronique de l'électrolyte, *J.B. Bates et al.* ont estimé cette dernière à $10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ [7]. *P. Birke et al.* ont mesuré la conductivité électronique d'une couche mince de LiPON par la méthode de Hebb–Wagner [75] en utilisant un empilement Li/LiPON/Pt. Ils ont obtenu une valeur $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$ [76].

2.7 Conductivité ionique

Le tableau 2.1 regroupe les résultats obtenus par différentes équipes lors d'études portant sur des couches minces de LiPON déposées par pulvérisation magnétron haute fréquence. Lorsqu'ils sont donnés par les auteurs, les paramètres de dépôt sont indiqués.

L'influence de la puissance de pulvérisation sur la conductivité ionique des couches de LiPON est clairement visible. Cependant, dans l'étude de *N.-S. Roh et al.*, conductivité ionique et

Équipe		Composition	%at. N	σ_i $S.cm^{-1}$	Ea eV
<i>J.B. Bates et al.</i> [73]		$Li_{3,1}PO_{3,8}N_{0,16}$	2	$2,00 \times 10^{-6}$	0,57
		$Li_{3,3}PO_{3,8}N_{0,22}$	3	$2,40 \times 10^{-6}$	0,56
		$Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,46}$	6	$3,30 \times 10^{-6}$	0,54
<i>N.-S. Roh et al.</i> [77]	$2 W.cm^{-2}$	$Li_{2,07}PO_yN_z$	1,7	$0,29 \times 10^{-6}$	
	$3 W.cm^{-2}$	$Li_{2,11}PO_yN_z$	2,0	$0,50 \times 10^{-6}$	
	$4 W.cm^{-2}$	$Li_{2,18}PO_yN_z$	2,2	$0,60 \times 10^{-6}$	
	$5 W.cm^{-2}$	$Li_{2,13}PO_yN_z$	2,6	$1,00 \times 10^{-6}$	
<i>C.H. Choi et al.</i> [78]	$1,0 W.cm^{-2}$	$Li_{2,971}PO_{1,875}N_{1,250}$	17,6	$1,67 \times 10^{-6}$	0,492
	$1,2 W.cm^{-2}$	$Li_{2,410}PO_{2,651}N_{0,909}$	13,0	$0,62 \times 10^{-6}$	0,499
	$1,5 W.cm^{-2}$	$Li_{2,795}PO_{2,670}N_{0,750}$	10,4	$0,75 \times 10^{-6}$	0,551
	$1,7 W.cm^{-2}$	$Li_{2,708}PO_{2,920}N_{0,420}$	5,96	$0,28 \times 10^{-6}$	0,551
	$2,0 W.cm^{-2}$	$Li_{2,854}PO_{2,931}N_{0,400}$	5,57	$0,21 \times 10^{-6}$	0,594

TAB. 2.1 – Quelques données de la littérature sur la conductivité ionique à 25 °C et l'énergie d'activation de couches minces de LiPON en fonction de leurs compositions (les quantités d'oxygène et d'azote dans les couches minces, ainsi que la température précise des mesures de conductivité ionique, ne sont pas précisées dans l'article de *N.-S. Roh et al.*).

puissance de pulvérisation évoluent dans le même sens alors qu'elles évoluent dans des sens opposés dans l'étude de *C.H. Choi et al.*. Nous reparlerons de ce comportement au §8.6.

Dans leur publication, *N.-S. Roh et al.* précisent qu'ils n'ont pas observé d'influence de la pression d'azote sur la conductivité ionique des films déposés dans la gamme 0,7 à 2,7 Pa [77].

Individuellement, chaque étude montre une augmentation de la conductivité ionique avec l'augmentation de la quantité d'azote dans les couches minces. Cependant, d'une étude à l'autre, un échantillon avec une même proportion d'azote peut présenter des conductivités ioniques différentes. Ce phénomène sera également discuté au §8.6.

Pour expliquer l'augmentation de la conductivité ionique avec le rapport N/P, il a été proposé que la formation de liaisons P–N <math>< P</math> pouvait être à l'origine d'une augmentation de la mobilité des ions lithium [7]. De plus, les variations d'énergie électrostatique lors du remplacement des liaisons P–O par des liaisons P–N plus covalentes provoqueraient une diminution de l'énergie d'activation de la conductivité ionique [71].

2.8 Développements récents

De par toutes les propriétés précédemment citées, le LiPON a paru être jusqu'à présent le matériau présentant le meilleur compromis entre stabilité et conductivité ionique. Pour une

utilisation industrielle, les faibles vitesses de dépôt obtenues en pulvérisation magnétron haute fréquence, de l'ordre de quelques $nm.min^{-1}$, sont un inconvénient majeur. Des auteurs ont essayé de déposer des couches minces de LiPON à l'aide de procédés plus rapides.

Par évaporation thermique à l'aide d'un canon à électron, *J.B. Birke et al.* ont obtenu des couches présentant des courts-circuits [76]. Des courts-circuits ont également été observés par *F. Vereda et al.* lors du dépôt de couches de LiPON en évaporation thermique par effet Joule assistée par canon à ions (ions N^+) [79]. Ils sont toutefois parvenus à obtenir des couches minces présentant une conductivité ionique à 25 °C de $1,6 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ avec une vitesse de dépôt de $66 nm.min^{-1}$ [80].

$1,6 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ (à 25 °C) est également la conductivité ionique obtenue par *S. Zhao et al.* lors du dépôt de couches de LiPON par ablation laser (Pulsed Laser Deposition : PLD) [81]. Cet échantillon a été déposé à une vitesse de $40 nm.min^{-1}$ et contient 2,5 %at. d'atomes d'azote.

En remarquant que la conductivité ionique augmente avec la concentration en azote dans les couches, d'autres auteurs ont réalisé des essais d'implantation ionique d'atomes d'azote dans des couches minces de LiPON déposées par pulvérisation magnétron haute fréquence [82]. Dans les mêmes conditions opératoires d'implantation, les échantillons présentent aléatoirement soit une augmentation soit une diminution de leur conductivité ionique par rapport à la couche mince d'origine. Le meilleur résultat est obtenu pour une couche dont la conductivité ionique après implantation de 2 %at. d'azote est de $2,8 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ (à 25 °C).

Très récemment, *S.-J. Lee et al.* ont annoncé l'obtention de couches minces d'un électrolyte de composition générale $Li_tSi_uPO_yN_z$ [83, 84]. Ces couches minces sont déposées par pulvérisation magnétron haute fréquence sous atmosphère d'azote de cibles de composition $(1-x)Li_3PO_4-xLi_2SiO_3$. La conductivité ionique la plus élevée est de $12,4 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ avec une énergie d'activation de 0,46 eV pour la composition $Li_{2,9}Si_{0,45}PO_{1,6}N_{1,3}$. La fenêtre de stabilité en potentiel de ces films est d'au moins 5,5 V. Les auteurs attribuent ces propriétés exceptionnelles à une combinaison des bénéfices de deux facteurs [83] :

- présence d'azote [59].
- mélange des formateurs de réseau (« mixed former effect ») P_2O_5 et SiO_2 [85, 59, 86].

Bilan

Ce chapitre a fait le point sur les connaissances acquises sur le LiPON depuis sa découverte en 1992 [59]. Ce matériau est stable au contact du lithium et a une fenêtre de stabilité en potentiel de l'ordre de 5,8 V. La conductivité ionique habituelle est de l'ordre de $2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une énergie d'activation de 0,56 eV et la conductivité électronique est de $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$. Il peut être obtenu par ablation laser ou par évaporation avec des vitesses de dépôt plus importantes qu'en pulvérisation magnétron haute fréquence mais des problèmes de courts-circuits sont apparus.

Très récemment, des couches minces de composition $\text{Li}_t\text{Si}_u\text{PO}_y\text{N}_z$ ayant des conductivités ioniques environ 5 fois supérieures à celle du LiPON, et présentant une stabilité identique, ont été obtenues [83].

Publications clefs

- S. Sakka, « Oxynitride Glasses », *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16**, p. 26-46, (1986).
- X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison and F.X. Hart, « A stable thin film lithium electrolyte : lithium sputtered $\text{Li}_{3\pm x}\text{PO}_{4\pm y}$ and $\text{Li}_{3\pm x}\text{PO}_{4\pm y}\text{N}_z$ », *J. Electrochem. Soc.*, **144(2)**, p. 524-532, (1997).
- C.H. Choi, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Kim, Y.S. Yoon and Y.S. Tak, « Radio-Frequency Magnetron Sputtering Power Effect on the Ionic Conductivities of LiPON Films », *Electrochem. Solid St.*, **5(1)**, p. A14-A17, (2002).
- S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik and S.-M. Lee, « Electrical conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride thin-films », *J. Power Sources*, **123**, p. 61-64, (2003).

Deuxième partie

Matériels et méthodes

CHAPITRE 3

Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron

Ce chapitre débute par une brève présentation des techniques de pulvérisation que nous avons employées. Ensuite notre bâti de pulvérisation, ainsi que son système de pompage et les appareils dont il est équipé, est décrit. La fin du chapitre est consacrée à la présentation des échantillons qui ont été réalisés pour les caractérisations et, en particulier, les échantillons utilisés pour mesurer la conductivité ionique des matériaux.

Sommaire

3.1 Généralités	34
3.2 Appareillage	36
3.3 Réalisation des échantillons	38
3.4 Échantillons pour mesures de conductivité ionique	39
Bilan	44

3.1 Généralités

Le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852 par Grove [87]. Dans un tube à décharge, il observe la création d'un dépôt du métal constituant les électrodes sur les parois du tube. Pour des raisons technologiques, l'utilisation intensive de la pulvérisation comme moyen de production de couches minces date seulement des années 50.

La pulvérisation repose sur un principe simple : l'éjection d'atomes d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés. Une partie des atomes éjectés se dépose à la surface d'un substrat sur lequel croît une couche mince. Dans la technique de pulvérisation cathodique, les ions proviennent d'un plasma créé par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Le gaz utilisé pour la création du plasma est appelé gaz plasmagène ou gaz de décharge. Généralement c'est un gaz neutre, le plus souvent de l'argon pour les raisons suivantes :

- Faible énergie d'ionisation (facilité d'amorçage du plasma).
- Masse moyenne des atomes d'argon (le transfert d'énergie entre atomes lors d'une collision est maximal si les masses des atomes sont proches).
- Très faible réactivité chimique
- Faible prix.

3.1.1 La pulvérisation cathodique en courant continu (dc)

Technique la plus simple, elle permet de déposer des couches minces de matériaux conducteurs. Le plasma est créé par décharge lumineuse entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel. Le mécanisme est le suivant : les premiers électrons libres contenus dans le gaz, provenant de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou cosmiques ambiants, sont accélérés par le champ électrique appliqué entre deux électrodes. Ils vont percuter des atomes ou des molécules de gaz et les ioniser lors du choc. Les ions positifs ainsi créés, accélérés par le champ électrique, pulvérisent la cible qui est positionnée sur la cathode du dispositif. L'impact des ions sur la cible provoque l'éjection d'atomes ou de molécules de la cible. Il est également à l'origine de l'émission d'électrons secondaires qui contribuent à l'entretien du plasma. Lors de l'impact, les ions du plasma se neutralisent. La cible récupère les électrons manquant par l'intermédiaire du circuit extérieur et ne développe donc pas de charge positive à sa surface.

Dans le cas d'une cible isolante, la charge créée à sa surface, et non compensée par l'apport d'électrons du circuit extérieur, est à l'origine du blocage du processus de pulvérisation par répulsion des ions. Pour pulvériser des cibles isolantes, la technique de pulvérisation haute fréquence est utilisée, son principe est décrit dans la section suivante.

La pulvérisation cathodique en courant continu a été employée dans notre étude lors du dépôt de couches métalliques conductrices utilisées comme électrodes.

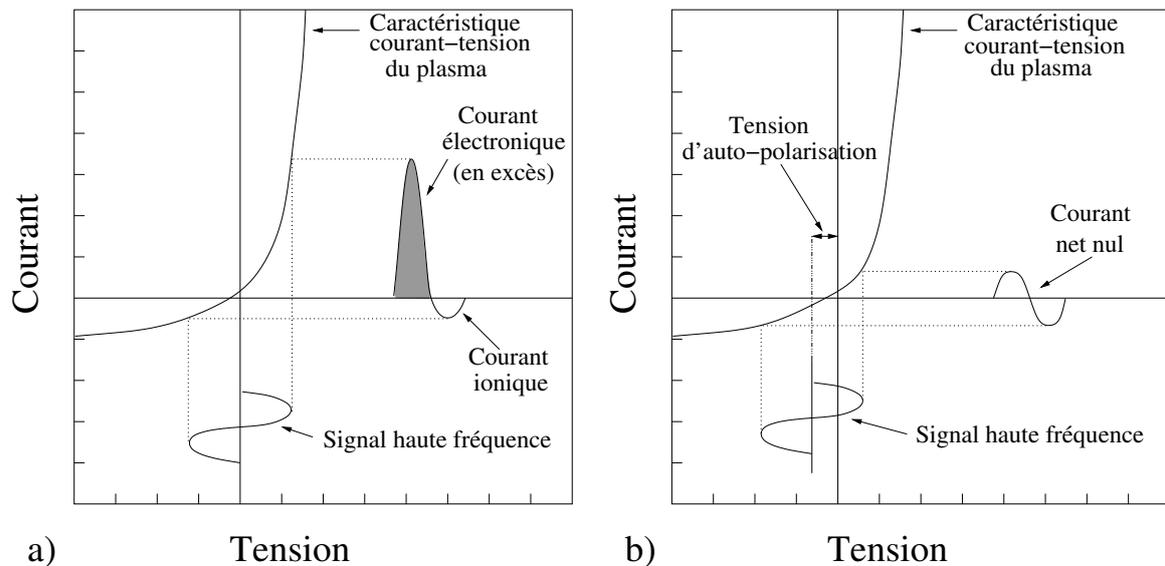


FIG. 3.1 – Mécanisme de création d'une auto-polarisation négative [88] : a) régime transitoire, et b) régime permanent.

3.1.2 La pulvérisation cathodique haute fréquence (rf)

Dans cette technique, le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique alternatif à haute fréquence (13,56 MHz). Son fonctionnement repose sur la différence de mobilité des électrons et des ions dans un champ électrique haute fréquence. Sous l'action du champ électrique une polarisation négative de la cible, couplée de manière capacitive à un générateur haute fréquence, est créée. L'apparition de cette polarisation peut être expliquée à l'aide de la figure 3.1. Durant les premières oscillations du champ haute fréquence, en raison de la différence de mobilité, le courant électronique est bien supérieur au courant ionique. Il s'ensuit une polarisation négative de la surface de la cible. Au bout de quelques alternances, les courants ionique et électronique s'équilibrent et une tension négative appelée tension d'auto-polarisation s'est développée au niveau de la cible. Leur mobilité étant faible, les ions sont pratiquement immobiles dans le champ haute fréquence et ne sont sensibles qu'à la présence de la tension d'auto-polarisation. C'est cette tension qui est à l'origine du bombardement de la cible par les ions du plasma.

Nous avons employé cette technique pour le dépôt de toutes les couches de conducteurs ioniques.

3.1.3 Pulvérisation magnétron

L'ajout d'aimants permanents sous la cathode, appelée alors cathode magnétron, sert à créer des lignes de champ magnétique perpendiculaires au champ électrique au-dessus des cibles (voir figure 3.2). L'effet combiné de ces champs permet de concentrer les électrons secondaires dans

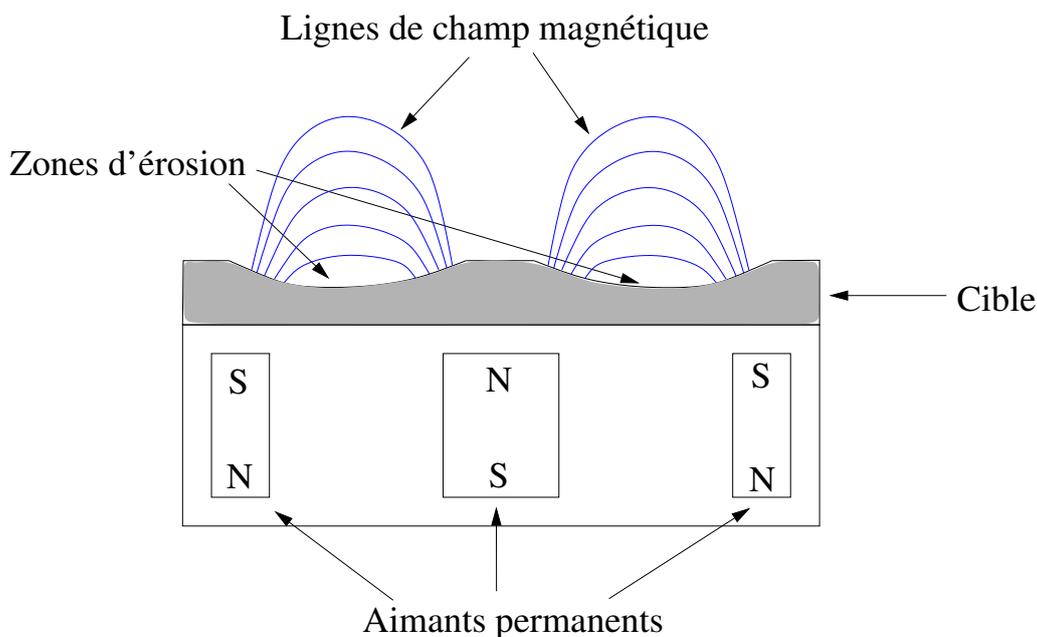


FIG. 3.2 – Lignes de champ magnétique au-dessus d'une cathode magnétron.

un espace proche de la cible sur une trajectoire cycloïdale. Le nombre d'ionisations induites par les électrons est augmenté et la vitesse de croissance des couches minces croît considérablement (d'un facteur 10 à 50). Cependant, le confinement des électrons dans certaines zones a pour inconvénient de provoquer une érosion non uniforme de la surface des cibles (voir figure 3.2).

Tous nos dépôts ont été réalisés à l'aide d'une cathode magnétron décrite au §3.2.2.

3.1.4 La pulvérisation réactive

Dans cette variante de la technique de pulvérisation, le gaz neutre est remplacé, tout ou en partie, par un gaz réactif. Les couches minces obtenues sont composées d'une combinaison des atomes de la cible et des atomes du gaz réactif. Par exemple, un oxyde peut être obtenu par pulvérisation d'une cible métallique si de l'oxygène est ajouté au gaz de décharge.

Notre étude portant sur les effets de la nitruration de conducteurs ioniques en couches minces, nous avons employé cette technique pour nos dépôts d'électrolytes, le gaz de décharge étant alors composé à 100 % d'azote.

3.2 Appareillage

3.2.1 Description du bâti de pulvérisation

Les couches minces de notre étude ont été déposées à l'aide d'un bâti de pulvérisation Balzers BAK 550. La représentation schématique du bâti et de son groupe de pompage est présentée à la

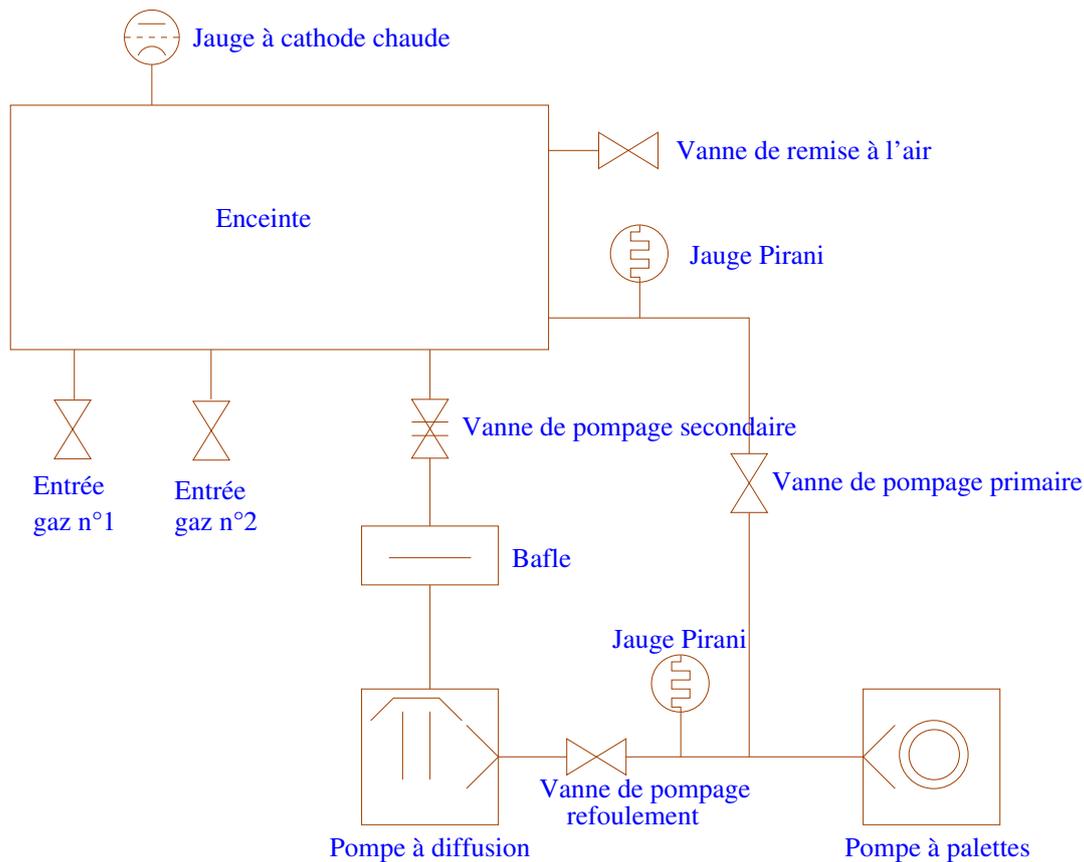


FIG. 3.3 – Représentation schématique du bâti de pulvérisation Balzers BAK 550.

figure 3.3. Il est constitué d'une enceinte de travail d'environ $0,25 \text{ m}^3$ dont les parois comprennent un système de circulation d'eau. La pompe primaire est une pompe à palettes bi-étage de type E2M175 (Edwards). La pompe secondaire est une pompe à diffusion d'huile DIF 320 (Balzers). Le vide primaire est mesuré à l'aide d'une jauge Pirani (TPR 010 Balzers) et le vide secondaire par une jauge à cathode chaude (IMR 110 Balzers). Le vide limite qui peut être obtenu est d'environ $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

3.2.2 Cathode magnétron

La cathode qui a été utilisée lors de nos travaux est une cathode magnétron circulaire SW75 (Gencoa). Une photographie de la cathode installée dans le bâti de pulvérisation est présentée à la figure 3.4. Pour être utilisées avec cette cathode, les cibles doivent avoir un diamètre de $75 \pm 0.5 \text{ mm}$ pour une épaisseur comprise entre 3 et 6 mm.

3.2.3 Les générateurs

Deux générateurs ont été utilisés lors de notre étude :

- Un générateur de courant continu, Pinnacle 6 (Advanced Energy), pour les dépôts d'électrodes métalliques.
- Un générateur RF, PFG 5000 RF (Hünttinger), pour les dépôts d'électrolytes solides.

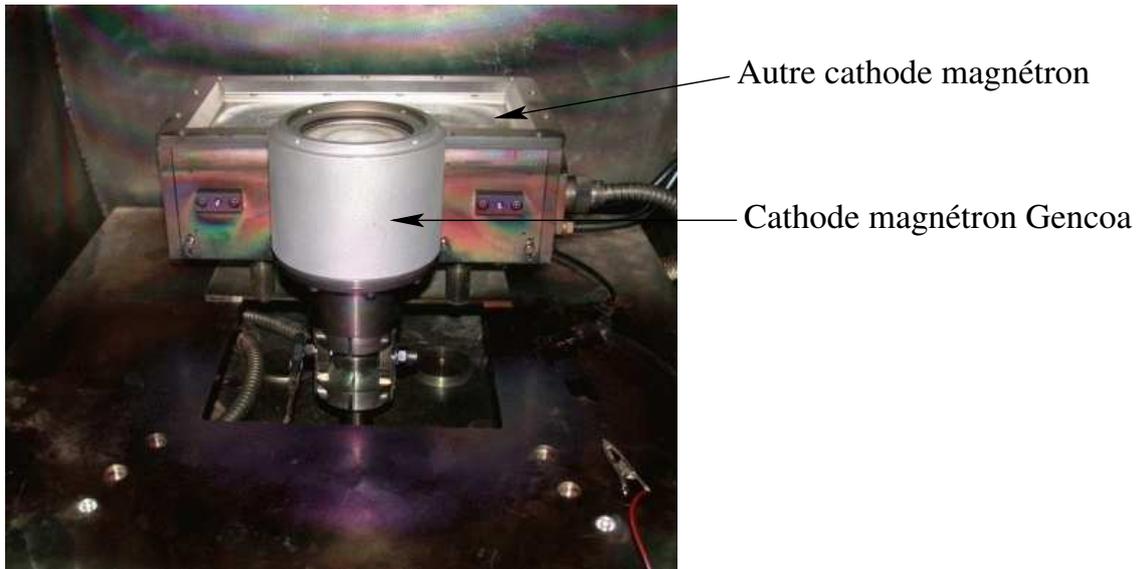


FIG. 3.4 – Photographie de la cathode magnétron.

3.3 Réalisation des échantillons

Les échantillons réalisés pour les différentes caractérisations ont été obtenus en dépôt statique ; c'est-à-dire que durant le dépôt de la couche mince le substrat est immobile au-dessus de la cible. Dans ces conditions, l'épaisseur du dépôt peut varier d'un point à un autre d'un même substrat. Sur la figure 3.5 est présenté le profil d'épaisseur d'un dépôt, c'est à dire son épaisseur en fonction de la distance à un point situé à la verticale du centre de la cible. L'épaisseur varie peu dans un rayon de 2 cm autour du point central. En conséquence, pour obtenir des couches minces d'épaisseur relativement homogène lors des dépôts, les substrats ont été placés à l'intérieur du cercle de 2 cm de rayon entourant le point central.

Préalablement à chaque dépôt, une pré-pulvérisation de la cible est effectuée. Elle sert, d'une part, à nettoyer la surface des cibles, et d'autre part à stabiliser le taux de pulvérisation des différentes espèces de la cible. Après la pré-pulvérisation, un système de translation est utilisé pour amener le porte substrat à la verticale de la cible.

Selon les caractérisations à effectuer, différents substrats ont été utilisés. La nature des substrats suivant le type de caractérisation est présentée ci-dessous. Les échantillons réalisés pour les mesures de conductivité ionique sont décrits dans la section suivante (§3.4). Avant installation dans le bâti, les substrats étaient nettoyés à l'eau distillée puis à l'éthanol.

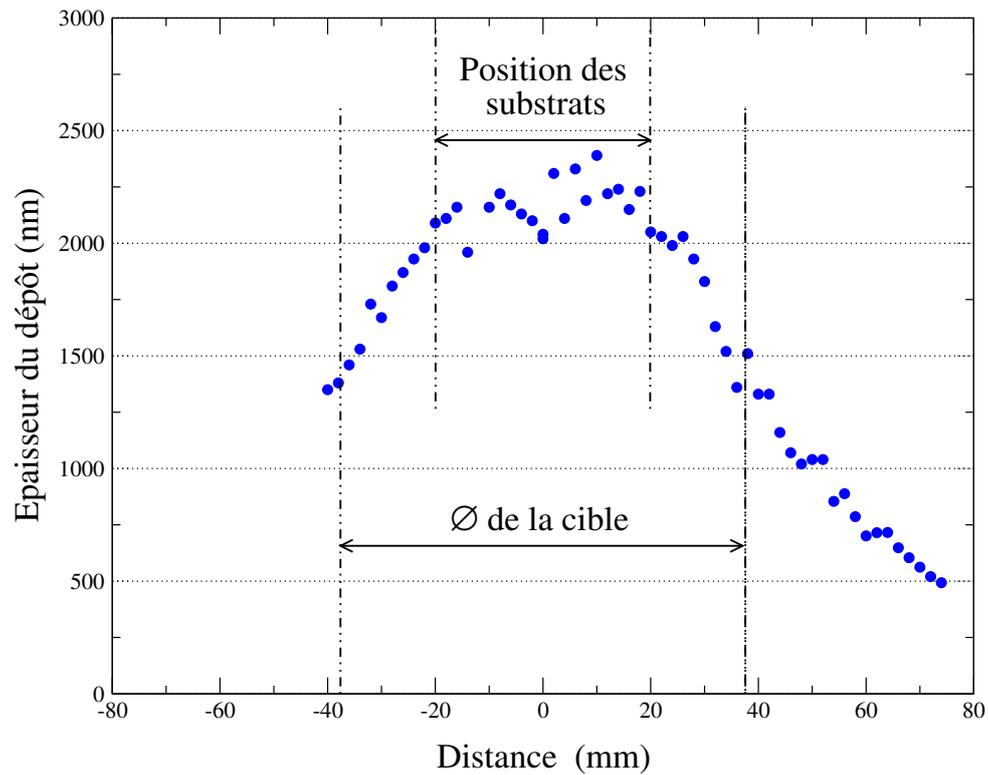


FIG. 3.5 – Profil d'épaisseur d'un dépôt réalisé en position statique (la distance est celle entre le point de mesure de l'épaisseur et le point situé à la verticale du centre de la cible).

Échantillons pour les analyses de compositions :

Trois types de substrats ont été utilisés, correspondant aux trois méthodes d'analyses effectuées :

- Microsonde électronique : substrat en silicium.
- Spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP–AES) : substrat en verre.
- Spectroscopie de rétro-diffusion de Rutherford (RBS) : substrat en carbone vitreux.

Échantillons pour les mesures optiques :

- Spectres de transmission visible : substrat en verre.

3.4 Échantillons pour mesures de conductivité ionique

Au cours de cette étude, les mesures de conductivité ionique ont été réalisées sur 3 types d'échantillons différents. Les changements ont toujours eu pour but d'améliorer la qualité des mesures. Dans cette section seront décrites ces différentes structures d'échantillons dans l'ordre

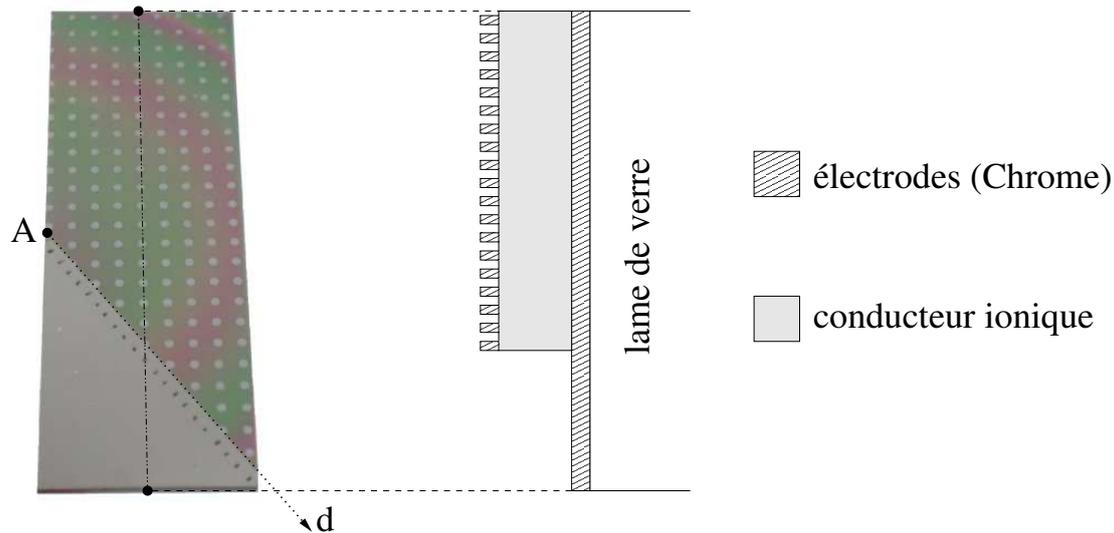


FIG. 3.6 – Photographie d'un échantillon de type n°1 et vue en coupe de l'empilement. Durant le dépôt, le point A est situé à la verticale du centre de la cible.

chronologique de leurs conceptions. Pour mesurer la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance, nos échantillons doivent remplir deux critères :

- Être constitués d'un empilement électrode/conducteur ionique/électrode.
- Les électrodes doivent être inertes chimiquement par rapport au lithium.

C'est l'impédance de la couche située entre les deux électrodes qui est mesurée. Tous les échantillons ont été conçus en utilisant une plaque de verre (type microscope : longueur = 76 mm ; largeur = 26 mm ; épaisseur = 1 mm) comme substrat.

3.4.1 Type d'échantillon n°1

Une photographie et un schéma représentant un échantillon de type n°1 vu en coupe sont présentés sur la figure 3.6. Une première couche de chrome d'environ 200 nm est déposée sur toute la surface du substrat de verre par pulvérisation magnétron dc. Avant le dépôt du conducteur ionique, un cache plastique est positionné sur une partie du substrat pour permettre la prise de contact sur la couche de chrome lors de la mesure. Ensuite, le dépôt du conducteur ionique est réalisé par pulvérisation magnétron rf. Enfin, une seconde couche de chrome est déposée selon le motif imposé par le masque présenté à la figure 3.7.a. L'utilisation de ce masque permet d'obtenir un grand nombre de plots sur l'échantillon. Chacun de ces plots a une surface de $S = 7,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ (1 mm de diamètre). Une mesure de la conductivité ionique peut être réalisée sur chacun de ces plots.

L'incertitude sur la surface des plots obtenus est due à l'incertitude sur le diamètre des trous du cache et à la présence d'un phénomène d'ombrage^{1}. L'incertitude provenant des

{1} Les masques n'adhèrent pas parfaitement aux substrats, la couche peut se déposer sur une surface légèrement supérieure à la surface ajourée des masques.

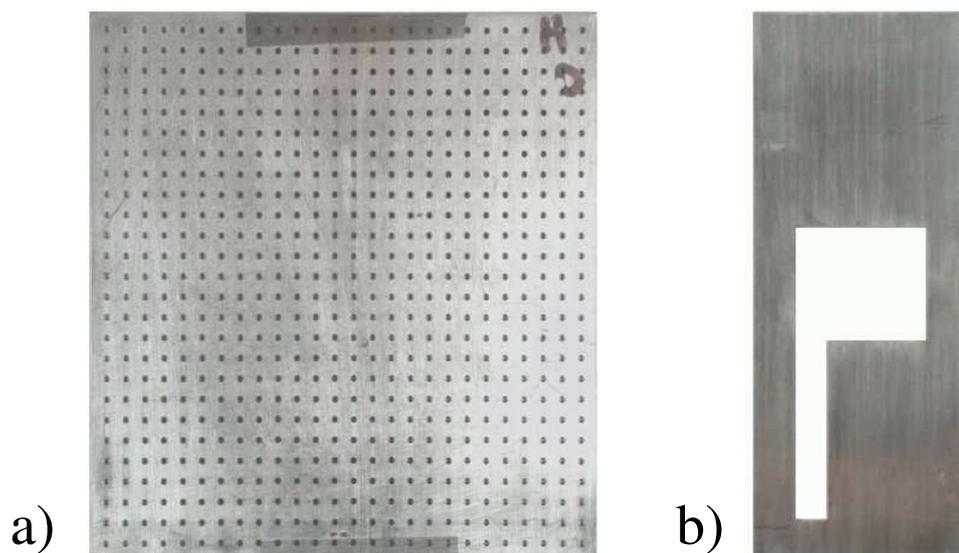


FIG. 3.7 – Photographies des masques en acier inoxydable utilisés pour la réalisation a) des échantillons de type n°1 et b) des échantillons de type n°2 et n°3.

phénomènes d'ombrage est plus importante que celle sur le diamètre des trous du cache, mais elle est difficilement quantifiable. Nous avons estimé que l'incertitude sur la surface des plots est de : $\frac{\Delta S}{S} = 10\%$.

Comme il a été montré à la figure 3.5, l'épaisseur de la couche mince n'est pas la même sur toute la surface de l'échantillon. Ceci est confirmé par les irisations en forme d'arcs de cercle observables sur l'échantillon de la figure 3.6. En conséquence, l'épaisseur d'électrolyte au niveau de chaque plot n'est pas la même. Pour obtenir une valeur de l'épaisseur pour chaque plot, le point A du substrat est positionné à la verticale du centre de la cible. À l'aide d'un profilomètre DEKTAK, l'épaisseur d'électrolyte en fonction de la distance à ce point A est mesurée le long de la droite d. Ensuite, une estimation de l'épaisseur d'électrolyte au niveau d'un plot peut être faite en mesurant la distance du plot au point A. Pour prendre en compte l'incertitude de la méthode et de la mesure, nous avons utilisé : $\frac{\Delta e}{e} = 10\%$.

3.4.2 Type d'échantillon n°2

Lors de la réalisation de systèmes électrochimiques en couches minces, les surfaces mises en jeu peuvent aller de quelques mm^2 à quelques dizaines de cm^2 . L'utilisation de petits plots est donc éloignée de certaines applications industrielles. Pour s'en rapprocher, un nouveau masque de pulvérisation a été utilisé (voire figure 3.7.b). La réalisation de ce type d'échantillon est un peu différente de celle du type n°1. La première couche de chrome est déposée à l'aide du masque de pulvérisation placé sur le substrat dans sa position « d »^{2}. Après positionnement d'un film

{2} Comme il peut être observé sur la figure 3.7b, la partie évidée du cache ressemble, soit à un p, soit à un d si une rotation de 180° dans le plan est réalisée.

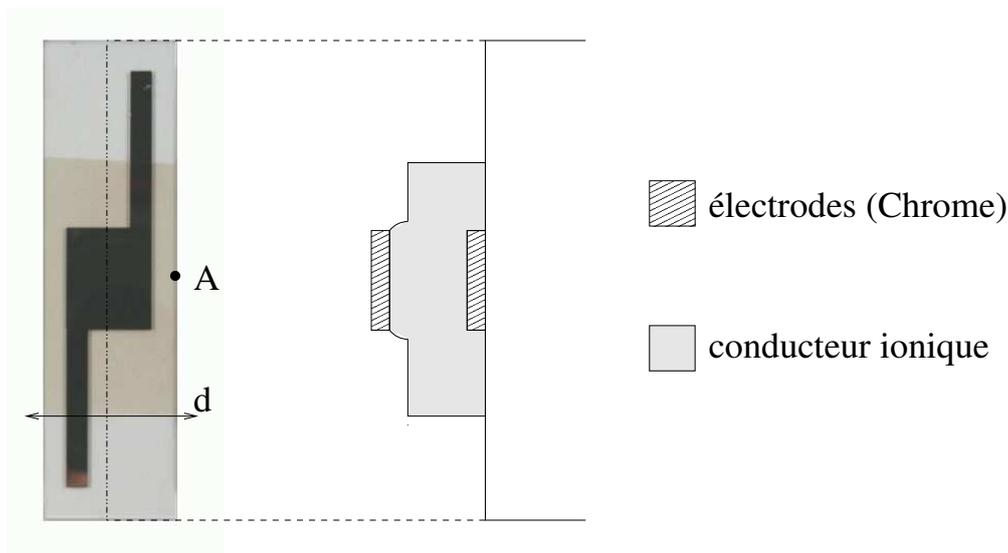


FIG. 3.8 – Photographie d'un échantillon de type n°2 et vue en coupe de l'empilement. Durant le dépôt, le point A est situé à la verticale du centre de la cible.

plastique pour conserver une partie de l'électrode inférieure à nu, le dépôt du conducteur ionique est réalisé. Pour finir, la seconde couche de chrome est déposée avec le masque de pulvérisation retourné en position « p ». Une photographie et une vue en coupe d'un échantillon de type n°2 sont présentés à la figure 3.8. La surface utile lors de la mesure est celle des carrés en vis à vis des motifs d et p. La surface de ces carrés est de $S = 2,6 \text{ cm}^2$ (1,6 cm de côté).

La réalisation de plots de taille plus importante permet également de réduire l'erreur faite sur la détermination de la surface active causée par le phénomène d'ombrage lors de l'utilisation des caches.

L'incertitude sur la surface des plots obtenus a pour origine principale l'incertitude sur l'alignement des figures d et p. En ne prenant en compte que l'erreur due à l'alignement, nous considérons avoir une incertitude sur la valeur du côté du carré de 0,05 cm. En conséquence, l'incertitude sur la surface est la suivante : $\frac{\Delta S}{S} = 2 \times \frac{0,05}{1,6} = 6 \%$.

Sur la photographie de la figure 3.8, le point situé à la verticale du centre de la cible est le point A. Connaissant la position de ce point et l'épaisseur de la couche d'électrolyte le long de la droite d, une estimation de l'épaisseur moyenne de l'électrolyte au niveau du plot d'analyse peut être réalisée. Avec cette méthode, nous avons estimé avoir une incertitude sur les valeurs d'épaisseur de : $\frac{\Delta e}{e} = 10 \%$.

3.4.3 Type d'échantillon n°3

La seule différence existante entre les échantillons de type n°2 et ceux de type n°3 est la nature des électrodes bloquantes. Les électrodes en chrome n'ont pas toujours été assez inertes face au

lithium pour permettre la réalisation de mesures de qualité. C'est pourquoi des échantillons ont été réalisés avec des électrodes bloquantes en acier inoxydable. Les dépôts d'acier inoxydable ont été réalisés par pulvérisation magnétron dc.

Bilan

À l'issue de ce chapitre, les techniques et le matériel de pulvérisation ont été présentés. La méthodologie utilisée lors des dépôts a été expliquée. La nature des substrats en fonction de la caractérisation à effectuer a été donnée. Enfin, la réalisation des échantillons pour les mesures de conductivité ionique a été présentée. Les grandeurs caractéristiques de ces échantillons sont les suivantes :

- Type n°1 : $S = 7,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, $\frac{\Delta S}{S} = 10 \%$ et $\frac{\Delta e}{e} = 10 \%$.
- Type n°2 et 3 : $S = 2,6 \text{ cm}^2$, $\frac{\Delta S}{S} = 6 \%$ et $\frac{\Delta e}{e} = 10 \%$.

CHAPITRE 4

Réalisation d'un banc de mesures d'impédance complexe

La conductivité ionique d'un échantillon se détermine à l'aide d'une mesure de son impédance complexe. En réalisant cette mesure à plusieurs températures, son énergie d'activation peut être calculée. L'étude de conducteurs ioniques en couches minces étant nouvelle au CEA le Ripault, aucun banc de mesures ayant les particularités requises n'était présent au commencement de ces travaux. Le cahier des charges simplifié du banc de mesures nécessaire était le suivant :

- Utilisation d'un appareil de mesure de l'impédance en fonction de la fréquence.
- Connectique appareil de mesure – échantillon permettant la caractérisation de couches minces.
- Possibilité de régulation de la température de l'échantillon.
- Contrôle de l'atmosphère lors de la mesure.

La mise au point du banc de mesures est présentée dans ce chapitre.

Sommaire

4.1	L'enceinte	46
4.2	Choix de l'instrument de mesure	46
4.3	Première version du banc de mesures	48
4.4	Seconde version du banc de mesures	52
4.5	Automatisation du banc de mesures	54
	Bilan	58

4.1 L'enceinte

Les mesures ont été réalisées sous vide afin de protéger les échantillons de l'humidité de l'air. Pour cela, l'enceinte présentée à la figure 4.1 a été utilisée. Le vide secondaire est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes (pompe primaire) et d'une pompe turbomoléculaire (pompe secondaire). La pression dans l'enceinte lors des mesures est de l'ordre de 10^{-4} Pa.

Étant métallique, cette enceinte présente également l'avantage d'être une cage de Faraday. La perturbation des mesures par les ondes électromagnétiques ambiantes est ainsi évitée.

4.2 Choix de l'instrument de mesure

Des mesures de nombreuses propriétés électriques de matériaux sont effectuées au CEA Le Ripault : constante diélectrique, perméabilité, conductivité ionique de membranes. La mesure de l'impédance complexe en fonction de la fréquence est à la base de toutes ces caractérisations. En conséquence, un grand nombre d'appareils permettant la détermination de l'impédance étaient disponibles. Trois instruments de mesure pouvaient, de par leurs caractéristiques, potentiellement permettre de réaliser nos mesures :

- Impédancemètre HP4284A. Domaine de fréquences : 20 Hz – 1 MHz.
- Analyseur de réponse en fréquence Solartron 1255. Domaine de fréquences : 10 μ Hz – 20 MHz.
- Analyseur de réseau HP8751A. Domaine de fréquences : 5 Hz – 500 MHz.

L'impédance complexe d'un échantillon de LiPON de type n°1 (voir §3.4.1 page 40) a été mesurée à l'aide de ces trois instruments, les courbes obtenues sont présentées à la figure 4.2. Pour déduire de ces courbes la conductivité ionique de l'échantillon, un ajustement à un modèle est réalisé (le détail de la méthode est présenté au §5.2.2 page 62).

Pour les fréquences supérieures à 300 kHz, les points expérimentaux recueillis par le HP4284A sont aberrants. Cette fréquence maximale est trop faible pour permettre d'obtenir un nombre suffisant de points expérimentaux aux hautes fréquences.

Des fréquences suffisantes sont atteintes par le Solartron 1255. Cependant son principe de fonctionnement provoque une discontinuité de la courbe (visible sur la figure 4.2 aux coordonnées approximatives (4500 Ω , -3500 Ω)). Avant de mesurer un point expérimental, le Solartron 1255 mesure l'impédance d'un circuit interne pour obtenir une valeur de référence. La nature de ce circuit interne varie selon la gamme de fréquences. Le changement de circuit interne de référence en fonction de la fréquence conduit à une discontinuité des valeurs.



FIG. 4.1 – Enceinte utilisée pour les mesures de conductivité ionique en fonction de la température.

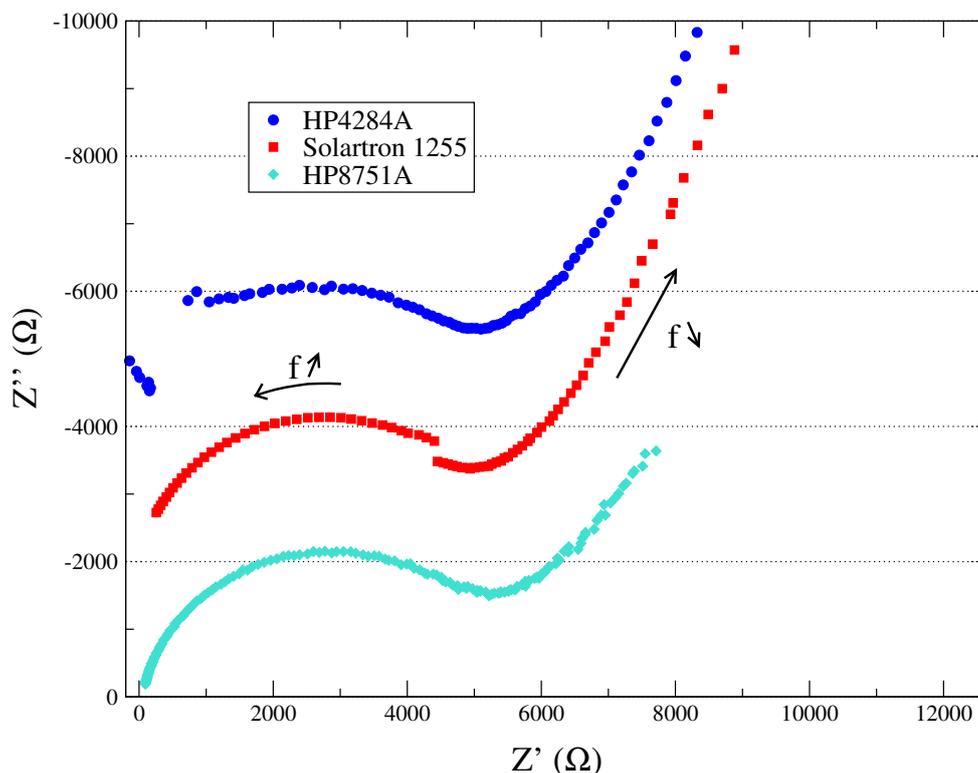


FIG. 4.2 – Diagrammes d'impédance complexe d'un échantillon de LiPON de type n°1 mesuré à l'aide de 3 instruments. Pour éviter les recouvrements masquant les caractéristiques de chaque appareil, un décalage vertical de -2000Ω et de -4000Ω a été effectué sur les courbes obtenues à partir du Solartron 1255 et du HP8751A.

La courbe recueillie à l'aide du HP8751A ne présente aucune discontinuité et les mesures effectuées aux hautes fréquences semblent de bonne qualité.

C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser le HP8751A comme instrument de mesure de l'impédance lors de la réalisation de notre banc de mesures de la conductivité ionique.

4.3 Première version du banc de mesures

Cette version du banc de mesures a été utilisée uniquement lors de la caractérisation d'échantillons de type n°1 (voir §3.4.1 page 40). Le passage à la seconde version du banc de mesures s'est accompagné du passage aux autres types d'échantillons.

4.3.1 Porte-échantillon n°1

Une photographie du porte-échantillon n°1 est présentée à la figure 4.3.c. Il est constitué d'une plaque d'aluminium (figure 4.3.a) fixée sur un support chauffant (figure 4.3.b). Ce support chauffant est un bloc de cuivre (Oxford Instrument) percé de deux trous comme le montre la photographie de la figure 4.3.b. Ces trous sont destinés à recevoir une résistance chauffante et une sonde de température visibles en bas de la photographie.

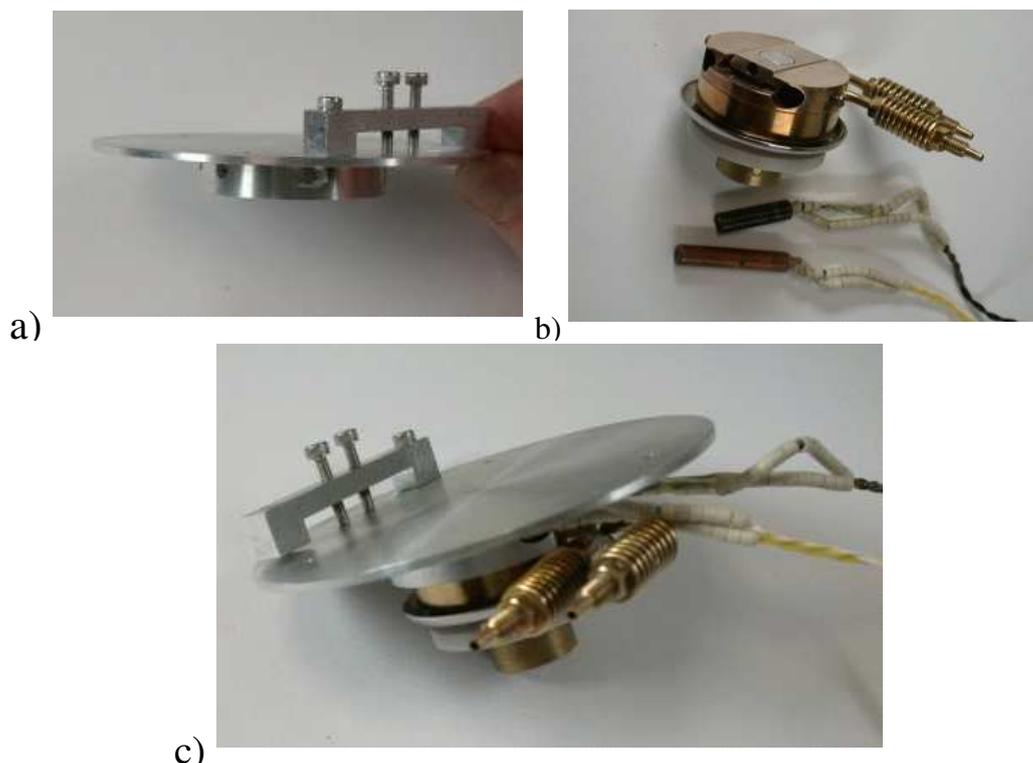


FIG. 4.3 – Éléments constitutifs du porte-échantillon n°1 : a) plaque d'aluminium, b) support chauffant et c) porte-échantillon assemblé.

Un échantillon de type n°1 positionné sur ce porte-échantillon est présenté sur la figure 4.4. L'échantillon est fixé à la plaque d'aluminium à l'aide de deux vis. Par l'intermédiaire de ces vis, l'électrode inférieure de l'échantillon est reliée à la masse de l'analyseur de réseau. Le contact sur les plots de l'échantillon est réalisé à l'aide d'une pointe de touche.

4.3.2 Déplacements

Le porte-échantillon est monté sur 3 platines motorisées (Micro-contrôle) permettant son déplacement dans les trois directions de l'espace. Le contrôleur des platines motorisées est un ITL09 (Micro-contrôle). Les mouvements nécessaires au positionnement de la pointe de touche sur les plots d'un échantillon sont réalisés à l'aide des platines motorisées. Un programme gérant le déplacement entre les plots et l'acquisition des mesures d'impédance a été réalisé. Ainsi, une fois la phase de préparation effectuée, la mesure de tous les plots d'un échantillon de type n°1 peut être réalisée sans l'intervention d'un opérateur.

4.3.3 Régulation de la température

La régulation de la température est réalisée par un contrôleur de température ITC502 (Oxford Instrument). La sonde de température, placée dans le premier orifice du porte-échantillon,

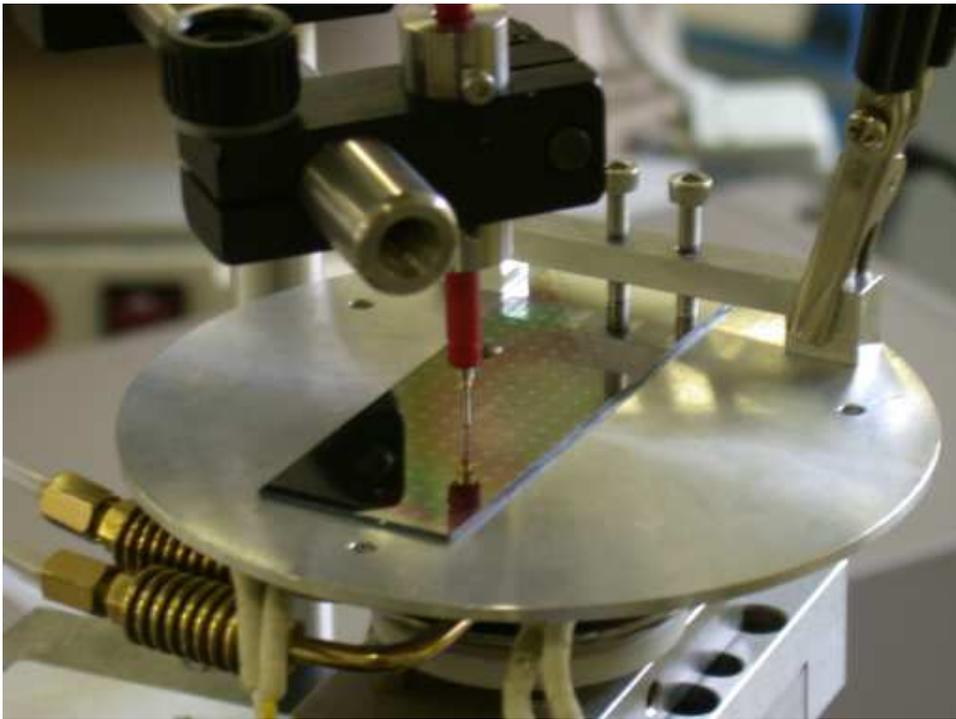


FIG. 4.4 – Photographie d'un échantillon de type n°1 sur le porte-échantillon n°1.

est utilisée comme référence. La résistance chauffante, placée dans le second orifice du porte-échantillon, est la source de chaleur. L'ITC502 régule le courant délivré à la résistance chauffante en fonction de l'écart entre la température de consigne et la température mesurée par la sonde.

4.3.4 Défaut de la première version du banc de mesures

Du point de vue de la mesure de l'impédance complexe, cette version du banc de mesures a été pleinement satisfaisante. Des valeurs de conductivités ioniques à température ambiante comparables à celles données dans la littérature ont été obtenues. Cependant, les énergies d'activation étaient comprises entre 0,2 et 0,3 eV. Dans la littérature, les énergies d'activation mesurées pour les verres d'oxydes sont généralement de l'ordre de 0,5 eV. Afin d'expliquer cet écart, deux hypothèses ont été émises :

- Soit la température enregistrée par la sonde de température du support chauffant n'est pas la même que celle de l'échantillon.
- Soit nos échantillons sont différents de ceux mesurés dans la littérature.

Pour tester la première hypothèse, des thermocouples ont été positionnés sur un échantillon et sur la plaque d'aluminium pour enregistrer leurs températures lors de la régulation. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.5. Il peut être observé sur ces courbes que les températures enregistrées par la sonde du support chauffant sont très différentes de celles de l'échantillon. L'exploitation des mesures, en considérant les températures de la sonde comme étant égales à celles des échantillons, a donc conduit à de fausses déterminations de l'énergie d'activation.

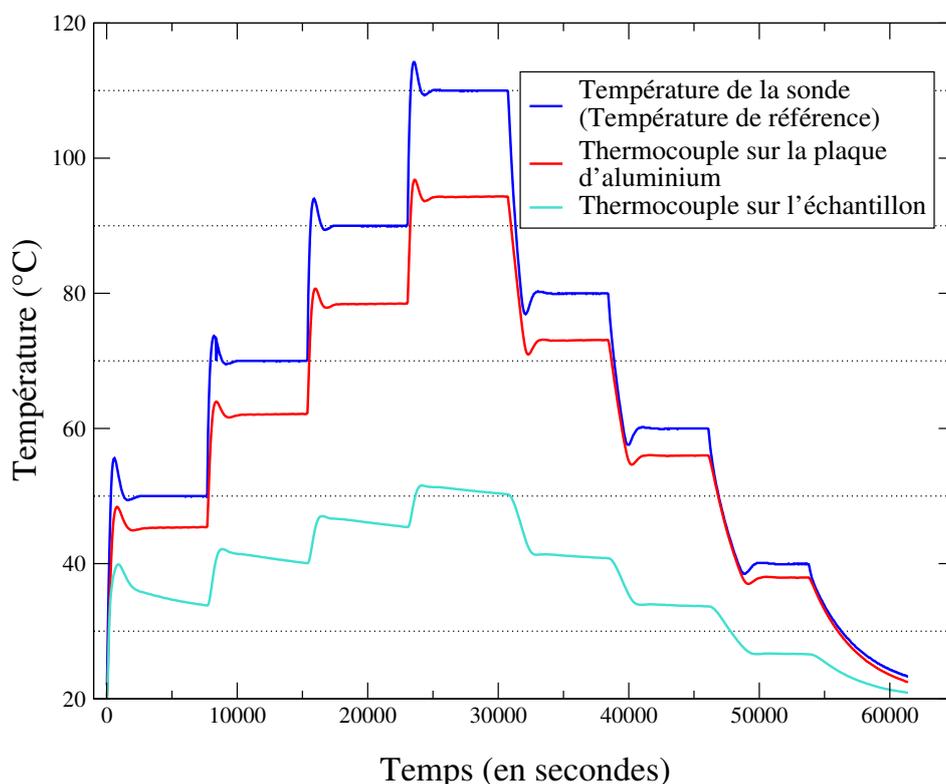


FIG. 4.5 – Températures mesurées en différents points de l'appareillage lors d'un cycle de régulation de la température.

Étonnamment, malgré ces erreurs de mesures, les points expérimentaux s'alignaient de manière très satisfaisante selon une droite d'Arrhenius. Des énergies d'activation comprises entre 0,2 et 0,3 eV sont parfois mentionnées dans la littérature pour des verres d'oxydes, le mode opératoire n'étant pas décrit, il faut s'interroger sur la validité de tels résultats.

Dans notre cas, l'écart de température peut s'expliquer de la manière suivante. Une fois la température de consigne atteinte par la sonde de température, le contrôleur ITC502 fourni à la résistance chauffante uniquement l'énergie nécessaire au maintien de cette température. Cet apport constant compense les pertes thermiques par conduction qui ont lieu du support chauffant vers la plaque d'aluminium. À partir d'une certaine température, si la plaque d'aluminium et la surface de l'échantillon ne voient plus leurs températures augmenter, c'est qu'ils perdent autant d'énergie par rayonnement^{1} qu'ils en reçoivent par conduction. Pour que la surface de l'échantillon atteigne la température de consigne, il faut fournir au système plus d'énergie.

C'est pourquoi, des modifications du banc de mesures ont été entreprises pour :

- Permettre de mesurer la température à la surface de l'échantillon sans perturber les mesures d'impédance.
- Effectuer la régulation thermique en utilisant la température de la surface de l'échantillon comme température de référence.
- Concevoir un nouveau porte-échantillon limitant les pertes par rayonnement.

{1} Étant sous vide secondaire, il n'y a pas de phénomène de convection.



FIG. 4.6 – Porte-échantillon n°2.

Le dernier point est destiné à diminuer l'écart de température existant entre le support chauffant et la surface de l'échantillon. Ceci pour limiter la puissance nécessaire à l'obtention de la température de consigne à la surface de l'échantillon.

4.4 Seconde version du banc de mesures

Ce banc de mesures est utilisé uniquement pour la caractérisation d'échantillons de type n°2 et n°3 (voir §3.4.2 et §3.4.3 pages 41 et 42). Ces échantillons n'étant constitués que d'un plot, une seule mesure d'impédance complexe est réalisée par palier de température.

4.4.1 Porte-échantillon n°2

Une photographie du porte-échantillon n°2 est présentée à la figure 4.6. Il est constitué de deux parties, toutes deux en cuivre. Un socle, qui peut être fixé au support chauffant, sur lequel se positionne l'échantillon ; et un couvercle, qui se fixe au socle à l'aide de deux vis, et dans lequel sont également présentes deux vis pour fixer l'échantillon à l'ensemble. Le porte-échantillon présenté est conçu pour permettre la mesure d'échantillons de type n°2 et n°3.

4.4.2 Régulation de la température

Le système de régulation de la température a été complètement repensé pour cette seconde version du banc de mesures. Une traversée^{2} de thermocouples a été ajoutée à l'enceinte. À l'aide de cette traversée, deux thermocouples spécialement conçus pour la mesure de température de surface (visible sur la figure 4.7 – fournisseur : Thermocoax) ont été installés dans l'enceinte. Les tensions délivrées par ces thermocouples sont mesurées par un multimètre Keithley 2000.

C'est un de ces thermocouples, positionné sur les échantillons, qui est utilisé comme référence de température lors de la régulation. Cette température de référence est comparée à la tempé-

^{2} Élément permettant d'assurer le passage pression atmosphérique – enceinte sous vide.

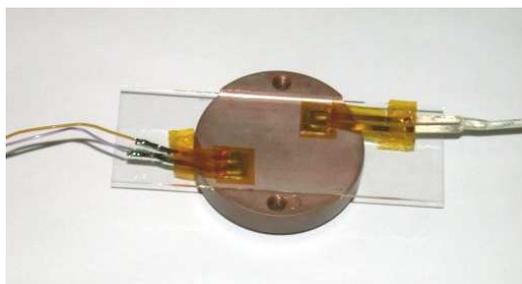


FIG. 4.7 – Thermocouples positionnés sur une plaque de verre pour tester la qualité de la régulation de la température et l’homogénéité de cette température (avant positionnement du couvercle).

rature de consigne pour déterminer la quantité d’énergie à fournir à la résistante chauffante. La comparaison des températures et le calcul de l’énergie à fournir ne sont plus effectués par l’ITC502 mais par le logiciel de pilotage du banc de mesures. Le contrôleur ITC502 n’est plus utilisé que comme source de courant.

Pour tester le bon fonctionnement du nouveau système, une plaque de verre a été positionnée dans le porte-échantillon et deux thermocouples y ont été fixés (figure 4.7). Les températures enregistrées lors d’un cycle de régulation sont présentées à la figure 4.8. Lorsque l’écart entre la température du thermocouple de référence et la température de consigne est inférieur à $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 20 minutes, nous considérons que la surface de l’échantillon a atteint la température de consigne. Lors de l’essai, toutes les températures de consignes demandées ont été atteintes par le thermocouple de référence (voir courbe rouge de la figure 4.8).

Ainsi, le nouveau système prouve sa capacité à obtenir une température donnée à la surface des échantillons. Toutefois, il faut remarquer qu’il y a une différence de température entre les deux thermocouples positionnés à la surface de la plaque de verre. Différence d’autant plus importante que la température du thermocouple de référence est grande. En conséquence, une hétérogénéité de la température de surface des échantillons existe. Lors de la mesure, les thermocouples ont été positionnés aux deux extrémités de la zone de dépôt habituelle de la couche mince d’électrolyte. L’écart de température mesuré entre ces thermocouples permet donc de déterminer l’écart maximal entre la température de l’échantillon et la température du thermocouple de référence. Empiriquement, à l’aide des données de la figure 4.8, l’équation suivante a été établie :

$$\text{Écart maximal (}^{\circ}\text{C)} = 0,027 \times \text{Température de référence (}^{\circ}\text{C)} - 0,547$$

À $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ l’écart reste faible puisqu’il est de $1,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De plus, l’écart de température entre la sonde du support chauffant et la surface de l’échantillon a considérablement baissé par rapport à celui observé avec la première version du banc de

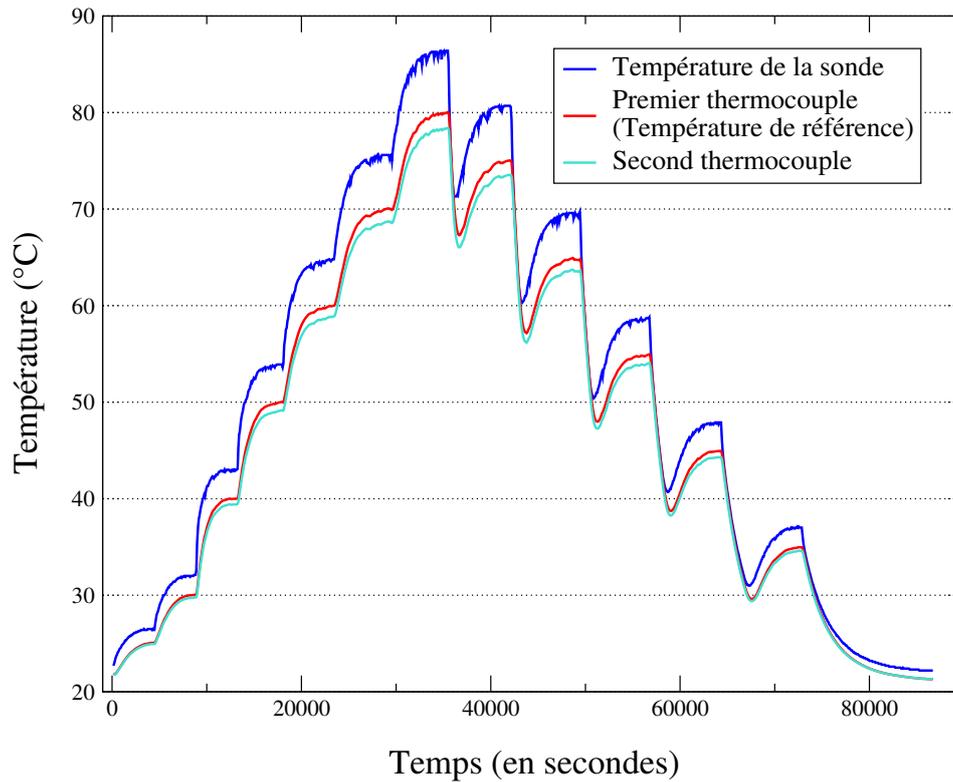


FIG. 4.8 – Températures mesurées par la sonde de température du support chauffant et par les deux thermocouples sur la plaque de verre.

mesures. Une réduction des pertes thermiques par rayonnement du porte-échantillon a donc été obtenue.

4.5 Automatisation du banc de mesures

En prenant en compte le temps de mesure de l'impédance complexe et le temps de régulation de la température, la caractérisation d'un échantillon à l'aide du banc de mesures prend entre 10 et 20 heures. Pour éviter toute tâche nécessitant la présence d'une personne durant ce temps, la création d'un logiciel de pilotage du banc de mesures à l'aide du logiciel LabVIEW a été entreprise.

LabVIEW est un logiciel de développement d'applications. Possédant des bibliothèques dédiées à l'acquisition de données et au contrôle d'instruments, LabVIEW est parfaitement adapté à la création de logiciels de pilotage de bancs de mesures.

Les tâches que doit prendre en charge le logiciel de pilotage sont les suivantes :

- Contrôle des moteurs de déplacement.
- Calibration de l'analyseur de réseau HP8751A.
- Mesure de l'impédance d'un échantillon à l'aide de l'analyseur de réseau HP8751A.

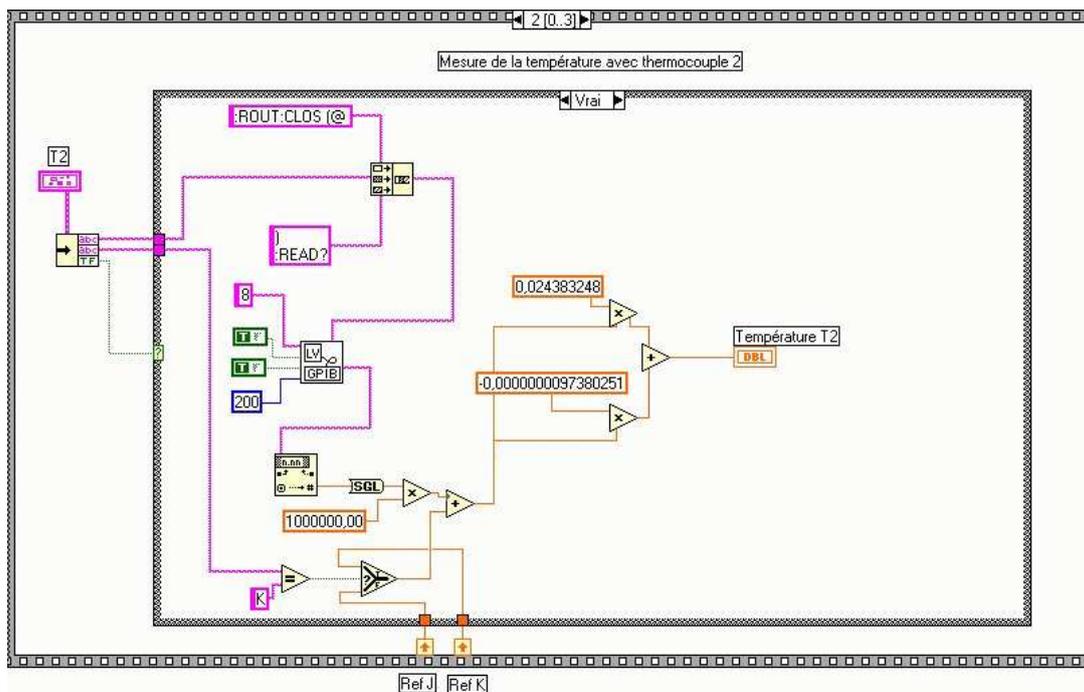


FIG. 4.9 – Fenêtre d'un programme réalisé avec LabVIEW.

- Acquisition des tensions délivrées par les thermocouples par l'intermédiaire du multimètre Keithley 2000.
- Régulation de la température de surface des échantillons (ce n'est plus l'ITC502 qui régule la température mais le logiciel de pilotage).

4.5.1 Programmation du logiciel de pilotage

Le langage LabVIEW, appelé langage G, est un langage entièrement graphique. Toute instruction est représentée à l'écran par des composants comportant des entrées et des sorties. Ces entrées et sorties sont reliées entre elles par des fils le long desquels circulent les flux de données (voir figure 4.9).

Un programme LabVIEW est appelé « instrument virtuel » (ou *VI* pour « Virtual Instrument »). Un *VI* peut contenir des *sous-VI* et ceci sur plusieurs niveaux. Une application complexe peut donc être scindée autant de fois que nécessaire pour la ramener à une série de tâches élémentaires faciles à mettre en oeuvre. Les *VI* créés pour la réalisation du logiciel, et leur agencement, sont présentés à la figure 4.10.

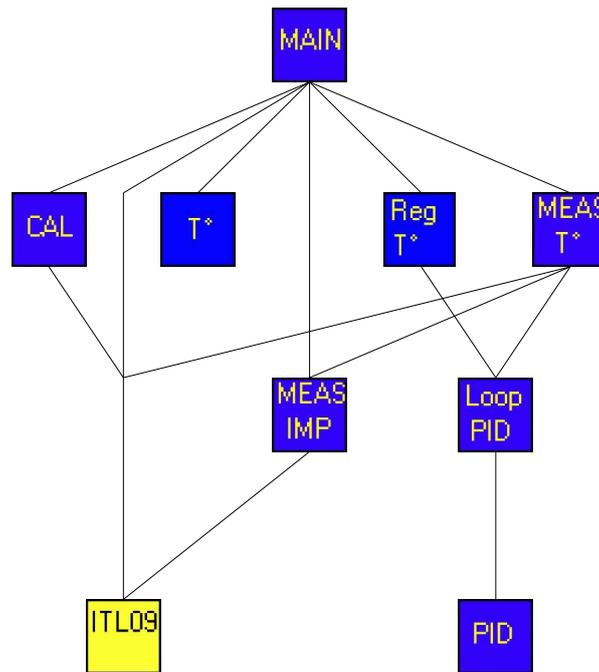


FIG. 4.10 – Agencement des VI créés pour l'automatisation du banc de mesures.

La description des fonctions de chacun des VI est réalisée ci-dessous :

- **MAIN** : contrôle l'ensemble des fonctionnalités du banc de mesures automatisé.

- **T*** : permet d'initialiser le multimètre Keithley 2000 et de calculer la température aux endroits où sont positionnés les thermocouples. Avant le lancement d'un cycle de régulation de la température, il permet de s'assurer du bon fonctionnement des thermocouples.

- **CAL** : est utilisé pour calibrer l'analyseur de réseau HP8751A.

- **ITLOS** : gère le fonctionnement des moteurs de déplacement du porte-échantillon.

- **MEAS IMP** : envoie les paramètres de la mesure d'impédance désirés à l'analyseur de réseau HP8751A (gamme de fréquence, nombre de balayages, nombre de points de mesures, ...), récupère les résultats, et les enregistre dans un fichier.

-  : permet de gérer des cycles de régulation de la température de surface d'un échantillon. Les paliers de température désirés sont donnés et, après stabilisation à une température, le programme attendra une instruction du manipulateur pour passer au palier suivant. Ce *VI* a été créé en vue d'une utilisation la plus large possible du banc de mesures. Ponctuellement, un appareil de mesures différent de ceux installés pourra être utilisé pour réaliser des études de comportement en température.
-  : gère la régulation en température. Il se charge de calculer la température de l'échantillon, d'envoyer les données nécessaires au *VI* PID pour calculer l'énergie à apporter à la résistance chauffante, et enfin d'envoyer des ordres à l'ITC502 pour fournir cette énergie.
-  : contient un algorithme PID (**P**roportionnel **I**ntégral **D**érivé). Il prend en charge le calcul, pour un écart donné entre la température cible et la température de référence, et en fonction de l'historique de cet écart, de l'énergie à fournir à la résistance chauffante pour atteindre le plus rapidement possible la température cible.
-  : permet, par l'intermédiaire des autres *VI*, de réaliser les mesures d'impédance à différentes températures nécessaires au calcul de la conductivité ionique et de son énergie d'activation.

4.5.2 Utilisation du logiciel de pilotage

Pour utiliser le logiciel de pilotage, il suffit d'exécuter le *VI* Main. L'interface utilisateur est constituée de 6 fenêtres accessibles à l'aide d'un menu déroulant. Chaque fenêtre est destinée à utiliser une des fonctionnalités du banc de mesures automatisé :

- Fenêtre 1 : calibration de l'analyseur de réseau HP8751A.
- Fenêtre 2 : utilisation des moteurs de déplacement.
- Fenêtre 3 : réalisation de cycles de régulation de la température de surface d'échantillons.
- Fenêtre 4 : initialisation du multimètre Keithley 2000 et mesure des températures des thermocouples.
- Fenêtre 5 : réalisation de mesures d'impédance à température ambiante à l'aide de l'analyseur de réseau HP8751A.
- Fenêtre 6 : réalisation de mesures d'impédance avec une régulation de la température.

Pour exemple, l'aspect de la fenêtre 6 du logiciel est présenté à la figure 4.11.

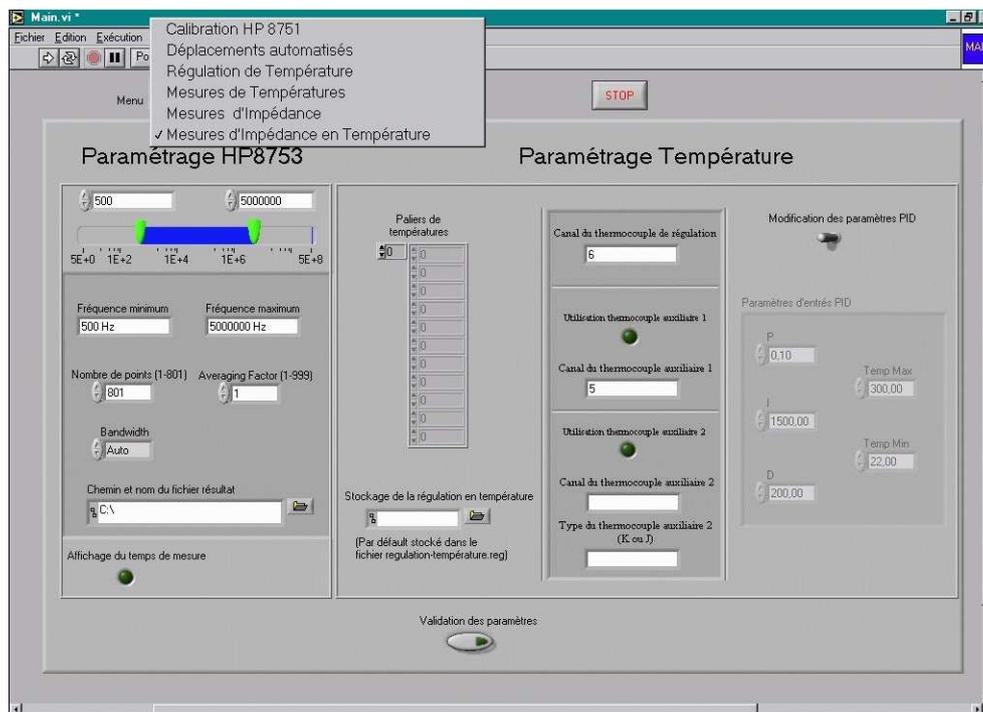


FIG. 4.11 – Exemple d'interface utilisateur du logiciel de pilotage du banc de mesures.

Bilan

Dans ce chapitre, nous avons présenté le banc de mesures d'impédance et sa mise au point. Les problèmes qui ont été rencontrés, puis résolus, lors de cette étape de l'étude sont :

- Détermination et assemblage des éléments du banc de mesures.
- Réalisation du porte-échantillon n°2 après découverte d'un problème dans le système de régulation thermique de la surface des échantillons avec le porte-échantillon n°1.
- Installation de thermocouples de mesure de températures de surface.
- Mise au point d'un système de régulation thermique de la surface de couches minces déposées sur plaques de verre.
- Apprentissage et utilisation du langage LabVIEW.
- Automatisation du banc de mesures.

CHAPITRE 5

Exploitation des mesures d'impédance complexe

L'analyseur de réseau permet d'obtenir l'impédance des échantillons en fonction de la fréquence. Une fois l'impédance d'un échantillon connue, il faut déterminer la résistance de l'électrolyte. Cette résistance est ensuite utilisée dans le calcul de la conductivité ionique. En mesurant la conductivité ionique à plusieurs températures, son énergie d'activation peut être calculée. Pour commencer ce chapitre, différentes méthodes de détermination de la résistance de l'électrolyte sont présentées, leurs particularités discutées, et la méthode que nous avons choisie est détaillée. Ensuite, les calculs de la conductivité ionique et de son incertitude sont décrits. Enfin, la détermination de l'énergie d'activation à partir des mesures en fonction de la température est expliquée, et l'incertitude associée est estimée.

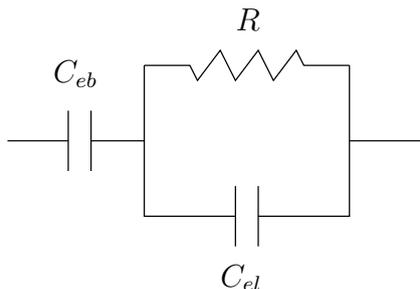
Sommaire

5.1	Généralités	60
5.2	Détermination de la résistance de l'électrolyte	61
5.3	Calcul de la conductivité ionique et de son incertitude	65
5.4	Calcul de l'énergie d'activation de la conductivité ionique et de son incertitude	66
Bilan	69

5.1 Généralités

5.1.1 Cellule de mesure d'impédance

Pour déterminer la conductivité ionique d'un échantillon, nous mesurons l'impédance en fonction de la fréquence d'une cellule électrode bloquante^{1}/électrolyte/électrode bloquante. Un circuit électrique équivalent peut être associé à cette cellule. Dans un cas idéal, il est le suivant :



R et C_{el} correspondent respectivement à la résistance et à la capacité de l'électrolyte. C_{eb} est la capacité des électrodes bloquantes. Elle a pour origine l'accumulation de charges aux interfaces électrode bloquante/électrolyte^{2}. Le cas idéal d'un circuit RC parallèle correspond à un électrolyte qui suit la loi de Debye. Pour nos électrolytes solides cela signifie que tous les ions lithium sont équivalents, qu'il n'y a pas d'interactions entre les eux et pas d'interactions dépendantes du temps entre les ions Li^+ et la matrice vitreuse.

5.1.2 Représentations d'une mesure d'impédance complexe

Plusieurs types de représentation des mesures d'impédance peuvent être utilisés ; deux sont présentés à la figure 5.1 (cas idéal). Sur le premier (5.1.a), les parties réelle et imaginaire de l'impédance sont tracées en fonction de la fréquence (souvent appelé diagramme de Bode). Sur le second (5.1.b), la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de la partie réelle (souvent appelé diagramme de Nyquist). L'information sur l'impédance en fonction de la fréquence y est perdue. Toutefois, il est très utilisé car l'allure des courbes fournit beaucoup d'informations sur les caractéristiques des systèmes mesurés. Il est constitué d'un arc de cercle composé des points mesurés aux hautes fréquences et caractérisant les phénomènes de transport dans l'électrolyte (R et C_{el} en parallèle), et d'une droite verticale composée des points mesurés aux basses fréquences et caractérisant les phénomènes de transfert aux interfaces électrodes bloquantes/électrolyte (C_{eb}).

{1} Une électrode bloquante est une électrode dans laquelle l'ion mobile de l'électrolyte ne peut pas diffuser.

{2} Cette capacité est souvent nommée capacité de double couche.

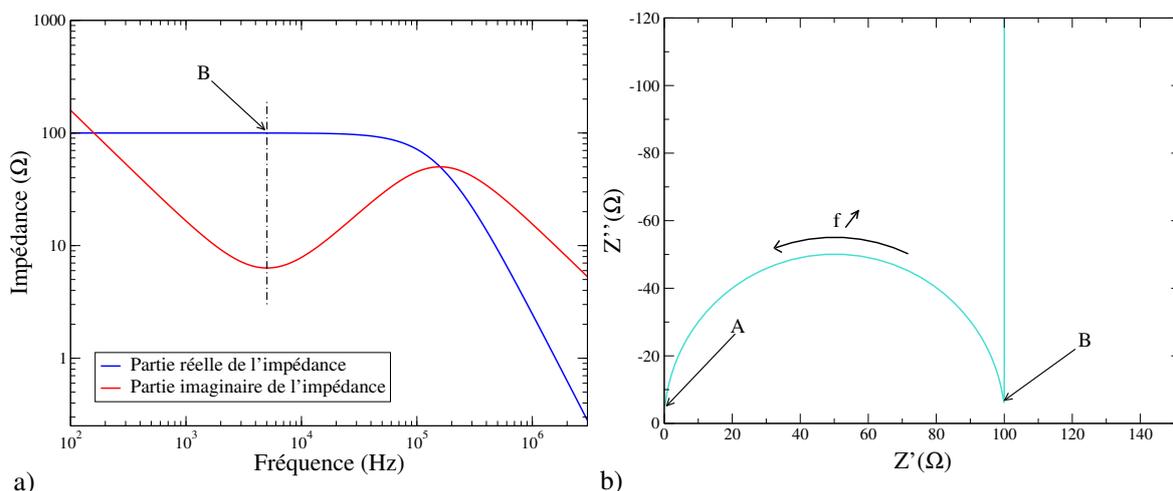


FIG. 5.1 – Deux types de représentation des mesures d'impédances : a) impédances réelle et imaginaire en fonction de la fréquence, et b) impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle.

Le choix du style de représentation de l'impédance dépend de la méthode de détermination de la résistance de l'électrolyte utilisée.

5.2 Détermination de la résistance de l'électrolyte

La conductivité ionique d'un électrolyte n'est pas directement obtenue à partir de son spectre d'impédance complexe. Le spectre d'impédance est exploité pour déterminer la résistance de l'électrolyte (R). Ensuite, la valeur de la résistance est utilisée pour calculer la conductivité ionique, notée σ_i , de l'échantillon (voir §5.3). Il existe plusieurs méthodes pour déterminer R .

5.2.1 Méthode directe

Cette méthode est surtout utilisée avec le premier style de représentation. La valeur de la résistance R de l'électrolyte est prise égale à la valeur de la partie réelle de l'impédance lorsque la partie imaginaire passe par un minimum local [73] (point B sur la courbe de la figure 5.1.a). Ce même point peut être repéré à l'aide de la représentation dans le plan complexe (point B sur la courbe de la figure 5.1.b).

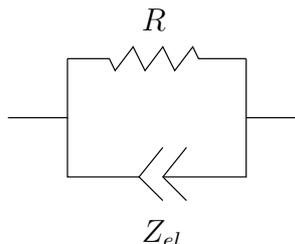
Cette méthode a un inconvénient majeur. Si la résistance des électrodes n'est pas négligeable devant la résistance de l'électrolyte, une erreur est faite sur la valeur de R . Ceci est aisément vérifiable sur la courbe 5.1.b. Si l'abscisse du point A n'est pas $x_A = 0$, la résistance R est égale à $x_B - x_A$ et non pas x_B .

Dans la plupart des cas, la résistance de nos électrodes n'a pas été négligeable devant la résistance des électrolytes. En conséquence cette méthode n'a pas été utilisée.

5.2.2 Utilisation d'un circuit équivalent simplifié

La méthode :

Il s'agit de modéliser à l'aide d'un modèle mathématique la partie du spectre correspondant aux phénomènes de transport dans l'électrolyte, c'est-à-dire l'arc de cercle. Le modèle mathématique découle d'un circuit électrique équivalent à notre électrolyte. Le schéma du circuit est le suivant :



R correspond à la résistance de l'électrolyte. La capacité C_{el} du schéma équivalent dans un cas idéal (voir 5.1.1) a été remplacée par l'élément Z_{el} . Cet élément est appelé CPE pour « Constant Phase Element » [89].

L'élément CPE est utilisé à la place du condensateur du circuit idéal pour rendre compte de l'écart du système à la loi de Debye. Dans le cas idéal le centre de l'arc de cercle serait situé sur l'axe des abscisses, dans la pratique, il est souvent en dessous^{3}. Les hypothèses d'équivalence des ions Li^+ , d'absence d'interactions entre eux ou d'inexistence d'interactions dépendantes du temps entre les ions Li^+ et la matrice vitreuse ne sont donc pas vérifiées. Les modèles récents décrivant les phénomènes de conduction dans les verres prennent en compte ces interactions (voir §1.3.2).

L'élément CPE a été créé de manière empirique pour modéliser des impédances. L'impédance d'un CPE en fonction de la fréquence (f) varie de la manière suivante : $Z_{CPE} = \frac{1}{A(j2\pi f)^\beta}$, où A est une constante positive et β un nombre compris entre 0 et 1. Il n'existe pas de composant ayant un comportement équivalent en électronique. Il peut être comparé à un condensateur ayant une « fuite »^{4}.

Le modèle mathématique, donnant l'évolution de l'impédance (Z) en fonction de la fréquence (f), résultant de ce circuit équivalent est le suivant :

$$Z = \frac{RZ_{el}}{R + Z_{el}} = \frac{R}{1 + RA_{el}(j2\pi f)^{\beta_{el}}} \quad (5.1)$$

Lors de l'ajustement du modèle mathématique aux courbes expérimentales, les valeurs de 3 paramètres sont déterminées, dont la valeur de R .

{3} C'est-à-dire que son ordonnée est une valeur positive de l'impédance imaginaire.

{4} En posant $\beta = 1$ on retrouve l'expression de l'impédance d'une capacité avec $A = C$

Lorsqu'une grande partie de l'arc de cercle est fournie par la mesure d'impédance, les valeurs de R déterminées peuvent être précises. Cependant, comme il peut être observé sur la courbe 4.2 (page 48), l'arc de cercle et la partie linéaire de la mesure peuvent ne pas être très distincts l'un de l'autre. Dans ce cas, le choix des points qui sont utilisés lors de l'ajustement influence la valeur de R obtenue.

Ceci est dû à des valeurs de C_{el} et C_{eb} trop proches l'une de l'autre [90]. Pour dissocier les deux parties de la mesure, il faut changer la valeur de C_{eb} en jouant sur la qualité des interfaces. Nous avons amélioré la qualité de l'interface à l'occasion du passage du type d'échantillon n°2 au type d'échantillon n°3 (§3.4.3).

Incertitude sur R :

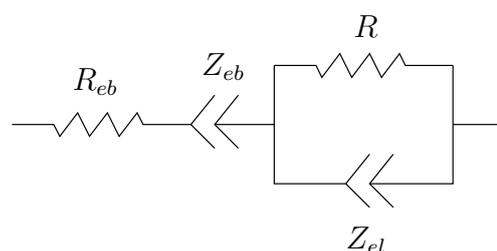
La reproductibilité des mesures d'impédance à l'aide de l'analyseur de réseau est excellente. Par conséquent, lors de l'estimation de l'incertitude sur la valeur de R , seule l'incertitude sur l'exploitation des courbes a été prise en compte ; l'incertitude sur les courbes elles-mêmes a été négligée.

Pour une série de courbes d'impédance, la gamme des valeurs de R obtenues selon les points choisis pour l'ajustement a été déterminée. Pour une même courbe, l'écart entre la plus petite et la plus grande valeur de R a toujours été inférieur à 6 %. En conséquence, pour les échantillons mesurés à l'aide de cette méthode, le calcul de l'incertitude sur la conductivité ionique a été réalisé en utilisant : $\frac{\Delta R}{R} = 6 \%$.

5.2.3 Utilisation d'un circuit équivalent complet

La méthode :

Il s'agit de modéliser l'intégralité de la courbe expérimentale à l'aide d'un modèle mathématique plus élaboré que le précédent. Cette fois, le modèle mathématique découle d'un circuit électrique équivalent au système électrode bloquante/électrolyte/électrode bloquante. Le schéma du circuit équivalent est le suivant :



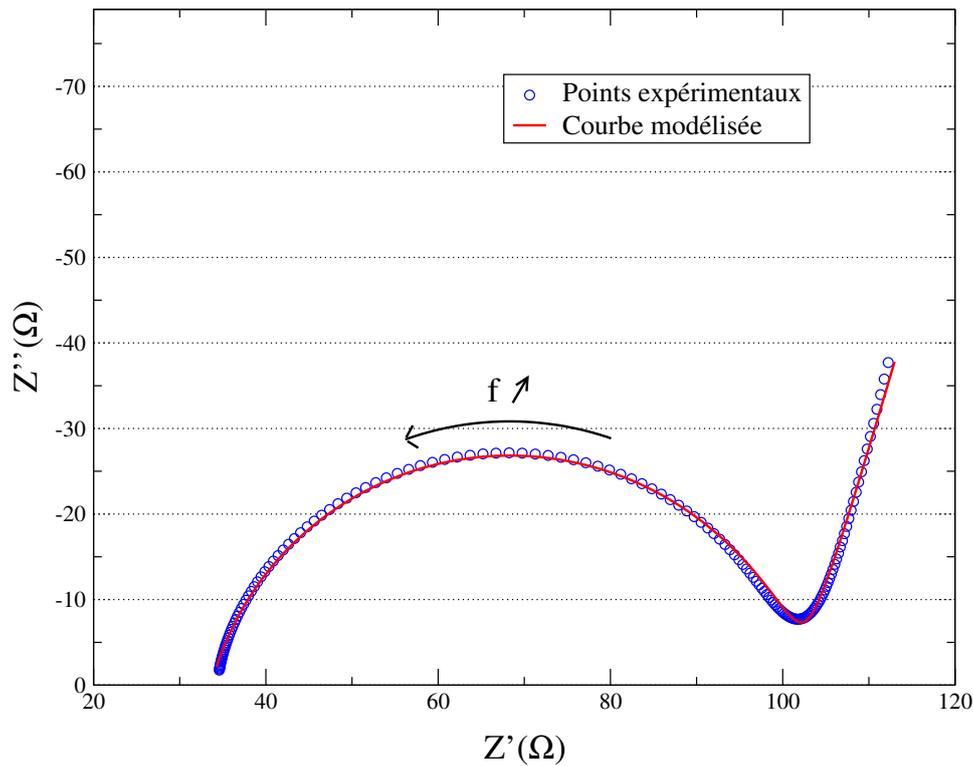


FIG. 5.2 – Courbe d'impédance type d'un échantillon de LiPON et courbe modélisée à l'aide du circuit équivalent complet (formule mathématique de l'équation 5.2).

R_{eb} correspond à la résistance des électrodes et le CPE Z_{eb} à l'impédance des interfaces électrode bloquante/électrolyte. L'élément Z_{eb} remplace la capacité C_{eb} du schéma idéal présenté à la section 5.1.1. Il a été introduit pour rendre compte de la non verticalité de la droite aux basses fréquences.

Le modèle mathématique, donnant l'évolution de l'impédance (Z) en fonction de la fréquence (f), résultant de ce circuit équivalent est le suivant :

$$Z = R_{eb} + Z_{eb} + \frac{RZ_{el}}{R + Z_{el}} = R_{eb} + \frac{1}{A_{eb}(j2\pi f)^{\beta_{eb}}} + \frac{R}{1 + RA_{el}(j2\pi f)^{\beta_{el}}} \quad (5.2)$$

Le résultat de l'ajustement du modèle mathématique à une courbe expérimentale type est présenté à la figure 5.2. Lors de cet ajustement, les résultats obtenus pour les 6 paramètres du modèle sont les suivants :

- $R = 68,6 \Omega$.
- $A_{el} = 3,43 \times 10^{-7}$ et $\beta_{el} = 0,840$.
- $R_{eb} = 33,65 \Omega$.
- $A_{eb} = 1,30 \times 10^{-4}$ et $\beta_{eb} = 0,821$.

Le nombre de paramètres à déterminer est plus important qu'avec le modèle précédent mais tous les points expérimentaux sont utilisés.

Incertitude sur R :

La correspondance entre courbe expérimentale et courbe modélisée est très satisfaisante. C'est pourquoi la valeur de R obtenue peut être considérée comme étant très proche de la valeur « vraie ». Toutefois, suivant les valeurs initiales des différents paramètres, de petites différences concernant la valeur de R apparaissent. Ces différences ne dépassent pas 3 % de la valeur de R . Par conséquent, pour les échantillons mesurés à l'aide de cette méthode, l'incertitude sur la conductivité ionique a été calculée en utilisant : $\frac{\Delta R}{R} = 3 \%$.

Cette méthode donnant l'incertitude sur la valeur de R la plus faible, elle a été utilisée tout au long de notre étude. Ceci à l'exception de l'exploitation du plan d'expérience sur le LiPON, le modèle n'ayant pas encore été élaboré lors de cette phase des travaux.

5.3 Calcul de la conductivité ionique et de son incertitude***Calcul de la conductivité ionique σ_i :***

La conductivité d'un matériau résulte de la somme de sa conductivité électronique σ_e et de sa conductivité ionique σ_i . Les conducteurs ioniques solides ont une conductivité électronique négligeable (cela a été vérifié pour nos matériaux, voir §7.3). Pour cette raison, les valeurs de σ_i peuvent être calculées à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_i = \frac{1}{R} \frac{e}{S} \quad (5.3)$$

où e représente l'épaisseur du conducteur ionique et S la surface en vis-à-vis des électrodes bloquantes^{5}.

Calcul de l'incertitude sur la conductivité ionique $\Delta\sigma_i$:

Pour établir la formule permettant de calculer $\Delta\sigma_i$, la méthode de la différentielle totale a été utilisée. La formule suivante est obtenue :

$$\Delta\sigma_i = \left(\frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta R}{R} \right) \sigma_i \quad (5.4)$$

La valeur de $\frac{\Delta R}{R}$, suivant la méthode d'exploitation des spectres d'impédances, a été estimée au §5.2.

En remplaçant $\frac{\Delta e}{e}$, $\frac{\Delta S}{S}$ et $\frac{\Delta R}{R}$ par leurs valeurs, selon le type d'échantillon et la méthode d'exploitation des mesures d'impédances utilisée, l'incertitude relative $\frac{\Delta\sigma_i}{\sigma_i}$ est comprise entre 19 et 26 %. Dans la pratique, une incertitude de 26 % a été utilisée lors du plan d'expérience concernant le LiPON et une incertitude de 20 % lors des autres études.

^{5} La détermination de e , $\frac{\Delta e}{e}$, S et $\frac{\Delta S}{S}$, pour les différents types d'échantillons est présentée au §3.4 à la page 39.

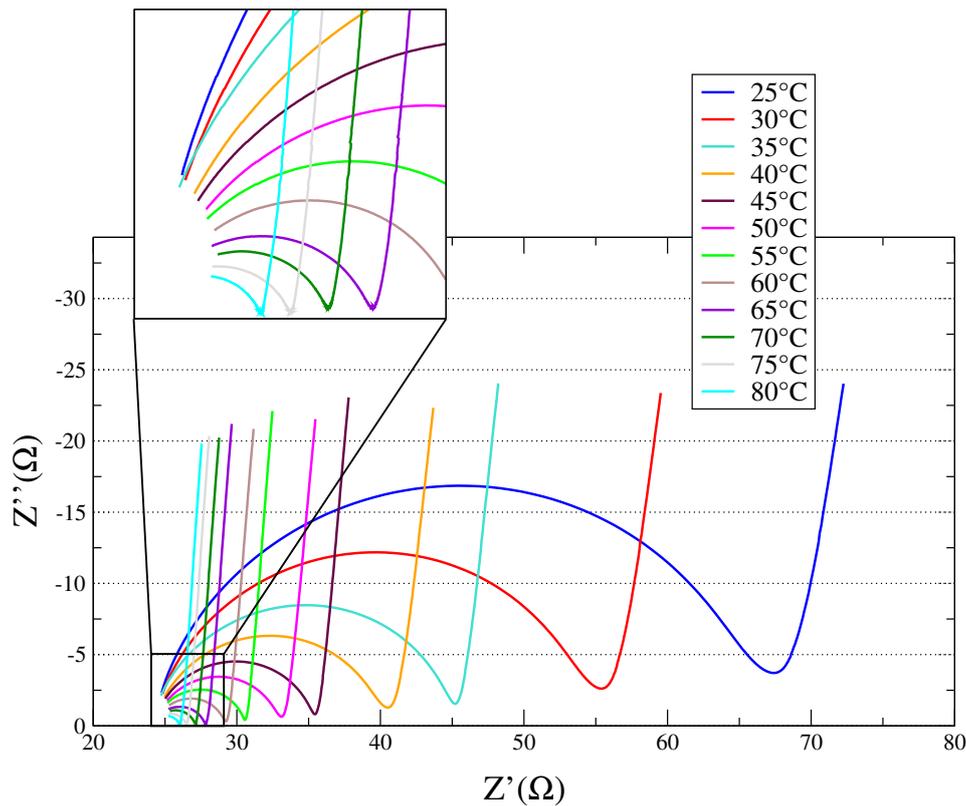


FIG. 5.3 – Diagrammes d'impédance en fonction de la température pour un échantillon de LiPON.

Une valeur de 20 % dans le cas le plus favorable peut sembler élevée, mais elle est difficilement améliorable en raison de l'incertitude importante sur l'épaisseur ($\frac{\Delta e}{e} = 10\%$) qui est une caractéristique habituelle des couches minces.

5.4 Calcul de l'énergie d'activation de la conductivité ionique et de son incertitude

5.4.1 Calcul de l'énergie d'activation E_a

La conductivité ionique est un phénomène thermiquement activé vérifiant une loi d'Arrhenius de la forme :

$$\sigma_i = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.5)$$

dans laquelle σ_0 est un facteur pré-exponentiel, k la constante de Boltzmann, T la température à laquelle la mesure de σ_i est réalisée et E_a l'énergie d'activation.

Une série de diagrammes d'impédance en fonction de la température pour un échantillon de LiPON est présentée à la figure 5.3. Tout d'abord, ces courbes sont utilisées pour déterminer la résistance de l'électrolyte en fonction de la température. Puis, les conductivités ioniques sont calculées à partir de ces résistances. Les valeurs obtenues sont utilisées pour tracer la fonction $\ln(\sigma_i) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Par régression linéaire il est possible d'obtenir la pente de la droite qui est égale

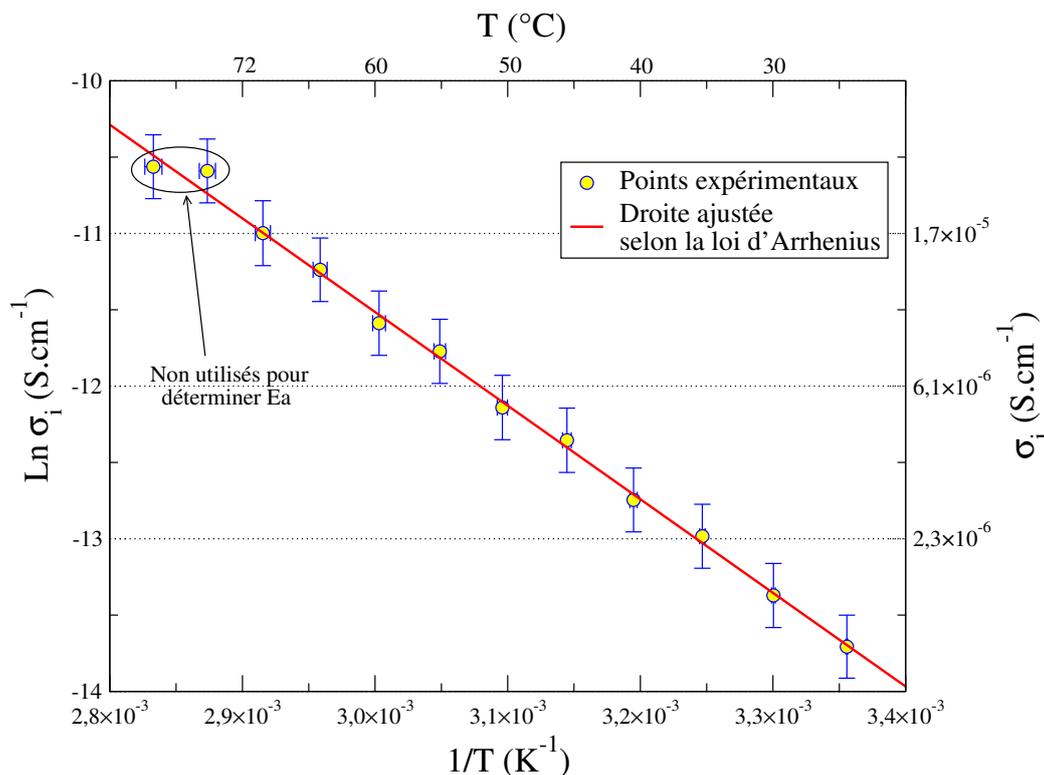


FIG. 5.4 – Exemple de diagramme d'Arrhenius obtenu pour un échantillon de LiPON.

à $-\frac{E_a}{k}$. La courbe résultant de l'exploitation des mesures de la figure 5.3 est présentée à la figure 5.4.

Comme c'est le cas dans l'exemple de la figure 5.4, les points obtenus aux plus hautes températures sont parfois légèrement décalés par rapport aux autres. L'examen de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance permet de comprendre ce phénomène (voir l'agrandissement sur la figure 5.3). Aux plus hautes températures, la fréquence maximale de mesure n'est plus suffisante pour obtenir une partie importante de l'arc de cercle. La courbe modélisée s'ajuste moins bien à la courbe expérimentale et une erreur plus importante est faite sur la détermination de R . Les conductivités ioniques mesurées dans ces cas n'ont pas été utilisées lors de la détermination de l'énergie d'activation des échantillons. Dans l'exemple de la figure 5.4, E_a est égale à 0,53 eV.

5.4.2 Calcul de l'incertitude sur l'énergie d'activation ΔE_a

Calcul :

En plus de la pente de la droite, le logiciel effectuant la régression linéaire fournit une valeur de l'erreur sur cette pente. Cette valeur pourrait être utilisée pour déterminer l'incertitude sur E_a , mais elle tient compte uniquement de la dispersion des points. Notre banc de mesure induit une hétérogénéité de la température de surface des échantillons (voir §4.4.2 page 52) qui n'est pas

prise en considération. Un autre moyen pour déterminer l'erreur sur E_a a donc été développé. Une fois de plus, la méthode de la différentielle totale a été utilisée.

Pour commencer il faut exprimer la constante σ_0 dont l'incertitude n'est pas connue. σ_0 est extraite de l'équation 5.5 comme suit :

$$\sigma_0 = \sigma_{i_{T_0}} \exp\left(\frac{E_a}{kT_0}\right) \quad (5.6)$$

avec $\sigma_{i_{T_0}}$ la conductivité de l'échantillon à la température T_0 . Cette expression est utilisée pour remplacer σ_0 dans l'équation 5.5 :

$$\sigma_i = \sigma_{i_{T_0}} \exp\left(\frac{E_a}{k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (5.7)$$

En remplaçant σ_i et $\sigma_{i_{T_0}}$ par leurs expressions de l'équation 5.3 cette équation devient^{6} :

$$\frac{1}{R} \frac{e}{S} = \frac{1}{R_{T_0}} \frac{e}{S} \exp\left(\frac{E_a}{k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \iff \frac{1}{R} = \frac{1}{R_{T_0}} \exp\left(\frac{E_a}{k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (5.8)$$

avec R et R_{T_0} les résistances de l'électrolyte aux températures T et T_0 . De cette équation, la valeur de E_a peut être extraite :

$$E_a = k(\ln R_{T_0} - \ln R) \frac{T_0 T}{T - T_0} \quad (5.9)$$

À l'aide de cette équation, l'incertitude sur E_a peut-être obtenue :

$$\frac{\Delta E_a}{E_a} = \left| \frac{1}{\ln R_{T_0} - \ln R} \right| \left(\frac{\Delta R_{T_0}}{R_{T_0}} + \frac{\Delta R}{R} \right) + \left| \frac{1}{T} - \frac{1}{T - T_0} \right| \Delta T + \left| \frac{1}{T_0} + \frac{1}{T - T_0} \right| \Delta T_0 \quad (5.10)$$

En utilisant les équations 5.9 et 5.10, une valeur de E_a et de ΔE_a peut être calculée pour chaque couple de point. La température T_0 a été prise égale à 25 °C. Si les températures T et T_0 sont assez différentes, l'énergie d'activation ainsi calculée tend vers l'énergie d'activation obtenue par régression linéaire. Pour l'exemple présenté à la figure 5.4, en prenant $T = 70$ °C, l'énergie d'activation obtenue est : $E_a = 0,53 \pm 0,02$ eV. La même valeur de l'énergie d'activation est donc bien obtenue. Les erreurs sur les températures et les résistances variant peu, la valeur de ΔE_a a été presque constante pour tous les échantillons avec $\Delta E_a = 0,02$ eV.

Vérification expérimentale :

Des conditions de dépôt similaires ont été utilisées à plusieurs reprises. Il en résulte l'existence de plusieurs échantillons ayant, si les dépôts sont reproductibles, les mêmes valeurs de E_a . Sur la figure 5.5 sont représentées 8 valeurs de E_a et leurs incertitudes pour des échantillons réalisés avec les mêmes conditions de dépôts. Excepté pour l'échantillon n°4, l'énergie d'activation est la même pour tous ces échantillons à ΔE_a prêt. En conséquence, notre valeur de ΔE_a peut être considérée comme représentative de l'erreur expérimentale faite sur la détermination de E_a . De plus, la reproductibilité des dépôts peut être considérée comme satisfaisante.

^{6} Ce changement permet de ne pas prendre en compte les erreurs sur e et S qui n'ont aucune influence sur la valeur de E_a calculé.

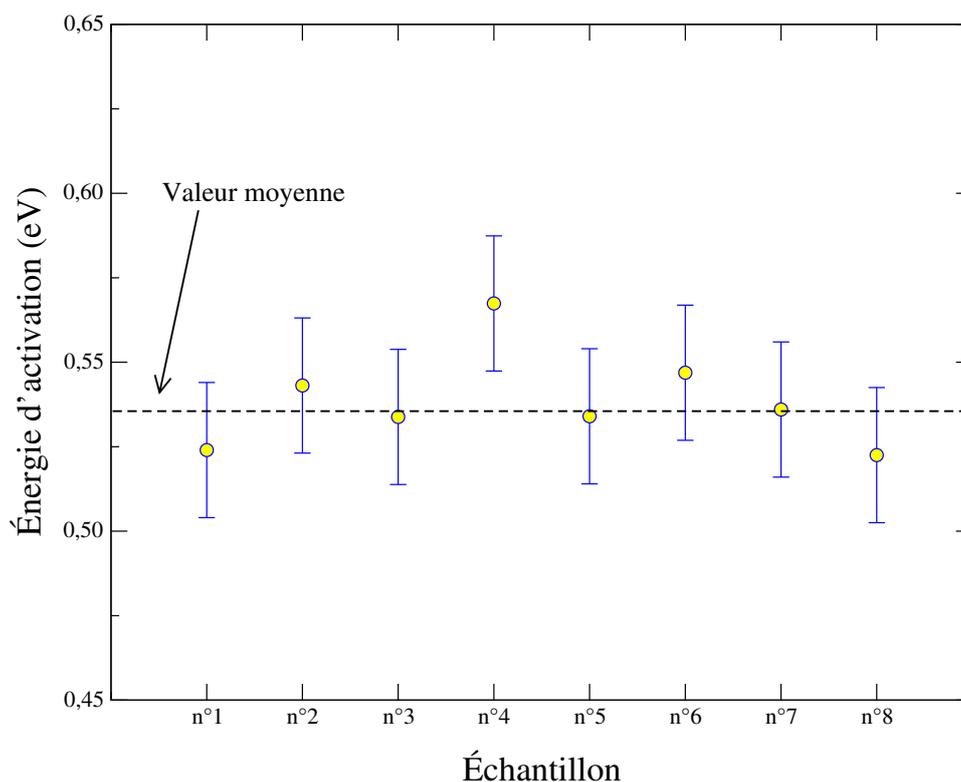


FIG. 5.5 – Dispersion des valeurs de E_a pour des échantillons réalisés lors de différents dépôts dans les mêmes conditions.

Bilan

Dans ce chapitre ont été présentées les méthodes de détermination de la conductivité ionique, de son énergie d'activation et de leurs incertitudes.

Pour atteindre ce résultat, les points suivants ont été développés :

- Choix des méthodes de détermination de la résistance à partir des diagrammes d'impédance.
- Présentation du calcul de la conductivité ionique et de son incertitude ($\frac{\Delta\sigma_i}{\sigma_i} = 20\%$ ou 26% selon les échantillons).
- Présentation du calcul de l'énergie d'activation de la conductivité ionique.
- Calcul de l'incertitude sur les énergies d'activation ($\Delta E_a = 0,02\text{ eV}$) et vérification avec la dispersion expérimentale observée.

Troisième partie

Résultats expérimentaux

CHAPITRE 6

Le LiPON : étude préliminaire

Ce premier chapitre portant sur le LiPON expose les premières observations faites sur le dépôt de couches minces de LiPON. Il commence par une présentation de la phase de recherche des paramètres permettant le dépôt de couches minces de LiPON. La méthodologie des plans d'expériences, utilisée pour débiter l'étude de l'influence de différents paramètres sur les propriétés des couches minces, est ensuite décrite. Pour finir, les résultats du plan d'expérience sont présentés.

Sommaire

6.1	Conditions expérimentales	74
6.2	Méthodologie des plans d'expériences	75
6.3	Réalisation du plan factoriel complet	76
6.4	Réalisation du plan composite centré	78
	Bilan	80

6.1 Conditions expérimentales

L'entretien d'un plasma de pulvérisation après son amorçage est possible uniquement si les conditions d'équilibre du plasma sont remplies. L'étude préliminaire a consisté dans un premier temps à déterminer les paramètres de dépôt qui permettent de remplir ces conditions. Dans un second temps, la capacité de notre appareillage à réaliser des couches minces de LiPON par pulvérisation magnétron réactive a été testée.

6.1.1 Cible de pulvérisation

Une cible de pulvérisation réalisée par l'entreprise Fortor a été utilisée. Cette cible a été obtenue par pressage à chaud d'une poudre cristallisée de Li_3PO_4 (Aldrich : 99,9 %). Une petite quantité de matière a été prélevée sur la cible par abrasion à l'aide d'un scalpel. Un diffractogramme réalisé sur le prélèvement a montré que la seule phase observable est celle de Li_3PO_4 . Par conséquent, durant sa fabrication, la cible n'a pas été polluée, du moins pas de manière importante. La densité apparente de cette cible a été mesurée à $2,2 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui correspond à environ 87 % de la densité théorique du Li_3PO_4 massif ($2,54 \text{ g.cm}^{-3}$).

6.1.2 Amorçage du plasma

Comme il a été précisé au chapitre 2, les plus hautes valeurs de conductivité ionique sont obtenues en utilisant une atmosphère de pulvérisation composée à 100 % d'azote. Cependant, l'énergie de première ionisation de l'azote étant trop importante, l'amorçage d'un plasma à partir d'un gaz d'azote n'est pas possible avec notre appareillage. Pour cette raison, l'amorçage du plasma est réalisé à l'aide d'une atmosphère d'argon. L'azote est ensuite introduit dans la chambre de pulvérisation. Dans le plasma, l'énergie reçue par l'azote est suffisante pour provoquer son ionisation. La vanne d'arrivée d'argon est ensuite fermée, laissant une atmosphère de pulvérisation composée à 100 % d'azote.

6.1.3 Entretien du plasma

Pour déterminer les conditions limites d'entretien du plasma, la pression de gaz et la puissance fournie à la cathode ont été modifiées jusqu'à son extinction.

La pression d'azote doit être comprise entre 0,2 et 3,5 Pa.

La puissance délivrée à la cathode doit être supérieure à $0,7 \text{ W.cm}^{-2}$. La possibilité d'atteindre une puissance de $6,8 \text{ W.cm}^{-2}$ sans détérioration de la cible a été constatée mais aucun essai n'a été réalisé au-delà de cette valeur pour éviter toute détérioration de la cible.

6.1.4 Réalisation des premiers échantillons de LiPON

Les premiers échantillons ont présenté des conductivités ioniques de l'ordre de $1 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La littérature annonce des conductivités ioniques de l'ordre de $7 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une couche mince de Li_3PO_4 et de $2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une couche de LiPON [7]. En conséquence, les premiers échantillons obtenus possédaient bien les caractéristiques de conduction ionique attendues. La capacité de notre appareillage à réaliser des couches minces de LiPON a ainsi pu être vérifiée.

6.2 Méthodologie des plans d'expériences

Une fois notre capacité à déposer du LiPON vérifiée, nous avons voulu répondre rapidement à plusieurs questions :

- Quelle est l'influence de la puissance de pulvérisation sur la conductivité ionique ?
- Quelle est l'influence de la pression de pulvérisation sur la conductivité ionique ?
- Comment interagissent puissance et pression de pulvérisation ?

La méthode de planification expérimentale ayant pour but de répondre à des questions en minimisant le nombre d'essais expérimentaux, un plan d'expérience a été mis en place.

Choix des réponses, des facteurs et du type de plan d'expérience

La méthode de planification expérimentale possède son propre langage. Une brève définition des termes sera donnée avant de citer les choix effectués.

- Réponses : variables exprimant des conséquences, ce sont les variables à mesurer.
La conductivité ionique et la vitesse de croissance des couches minces ont été choisies comme réponses à mesurer^{1}.
- Facteurs : variables contrôlées lors de l'expérimentation.
Durant cette première étude, les facteurs dont nous voulons connaître l'influence sur les réponses sont la puissance fournie à la cathode magnétron et la pression d'azote dans le bâti de pulvérisation. Les autres facteurs seront maintenus constants (distance cible-substrat, nature du gaz de pulvérisation, nature de la cible).
- Type de plan d'expérience : Selon les buts poursuivis, il existe plusieurs types de plans d'expériences (plan factoriel, plan hybride, plan de mélange, plan produit, ...).
La puissance et la pression de pulvérisation sont des facteurs quantitatifs indépendants^{2} pour lesquels un modèle d'évolution de la conductivité ionique en fonction de leurs valeurs

{1} Les énergies d'activations mesurées à l'aide du montage présenté au §4.3 étant fausses, les valeurs mesurées ne seront pas présentées.

{2} Ils peuvent être modifiés indépendamment l'un de l'autre.

est recherché. On considère que les réponses peuvent varier soit de façon linéaire soit de façon quadratique en fonction de chacun des facteurs observés. Les modèles mathématiques représentant ces deux possibilités sont (Fact = Facteur) :

$$1^{er} \text{ degré : Réponse} = a_0 + a_1\text{Fact}_1 + a_2\text{Fact}_2 + a_{12}\text{Fact}_1\text{Fact}_2$$

$$2^{nd} \text{ degré : Réponse} = a_0 + a_1\text{Fact}_1 + a_2\text{Fact}_2 + a_{12}\text{Fact}_1\text{Fact}_2 + a_{11}\text{Fact}_1^2 + a_{22}\text{Fact}_2^2$$

D'un point de vue statistique, tous ces facteurs ne sont pas obligatoirement significatifs. Lorsqu'un facteur n'a que peu ou pas d'influence sur la réponse observée il peut être supprimé du modèle. Le plan d'expérience permettant de trouver les constantes dans le cas du modèle du 1^{er} degré est le plan factoriel complet. Pour le mettre en oeuvre, 4 échantillons doivent être réalisés. Dans le cas du modèle du 2nd degré, il faut réaliser un plan composite centré nécessitant 13 échantillons. Un plan factoriel complet conduisant à un modèle du 1^{er} degré peut évoluer en plan composite centré qui modélise au 2nd degré. Ainsi, le bénéfice des informations et du temps passé à la réalisation du plan factoriel est conservé, et le plan composite centré est réalisé uniquement s'il s'avère nécessaire.

C'est cette démarche que nous avons décidé de suivre. La matrice du plan d'expérience est présentée à la figure 6.1. Dans cette matrice, -1 et +1 représentent les extrémités du domaine^{3} étudié dans le plan factoriel complet, $-\alpha$ et $+\alpha$ ceux du plan axial avec $\alpha = 1,414$ ^{4}, et 0 représente le centre du domaine.

6.3 Réalisation du plan factoriel complet

Les échantillons présentés dans cette section sont des échantillons de type n°1 (§3.4.1 page 40). Les conductivités ioniques ont été mesurées sur le premier banc de mesures (§4.3 page 48) en utilisant un circuit équivalent simplifié pour l'exploitation des courbes (§5.2.2 page 62). En conséquence, l'incertitude sur les valeurs de conductivité ionique est de 26 % (§5.3). Les vitesses de dépôt ont été calculées en divisant l'épaisseur des couches minces par la durée du dépôt. L'épaisseur prise dans ces calculs est celle utilisée pour le calcul des conductivités ioniques. Dans le cas des échantillons de types n°1, la méthode de détermination de l'épaisseur et de son incertitude est décrite au §3.4.1. Tous les dépôts ont été réalisés avec une distance cible-substrat de 5 cm et à l'aide de la cible fournie par Fortor.

Le tableau 6.1 regroupe les valeurs de conductivité ionique (σ_i) et les vitesses de dépôt obtenues pour les essais du plan factoriel complet et pour quelques points au centre du domaine. Ces points au centre, appartenant normalement au plan composite centré, ont été réalisés pour comparer la variance observée aux incertitudes annoncées. Puisqu'aux incertitudes près ces 3

{3} Intervalle dans lequel les facteurs vont varier.

{4} L'utilisation de cette valeur de α dans le cas d'un plan composite centré permet d'obtenir la plus grande précision du modèle établi à partir du plan. Pour un plan composite avec plus de facteurs, cette valeur serait différente ($\alpha = \sqrt[4]{2^p}$, avec p = nombre de facteurs).

		Facteur 1	Facteur 2	
Plan composite centré	Plan factoriel complet	Essai 1	-1	-1
		Essai 2	+1	-1
		Essai 3	-1	+1
		Essai 4	+1	+1
	Plan axial	Essai 5	$-\alpha$	0
		Essai 6	$+\alpha$	0
		Essai 7	0	$-\alpha$
		Essai 8	0	$+\alpha$
	Répétitions au centre	Essai 9	0	0
		Essai 10	0	0
		Essai 11	0	0
		Essai 12	0	0
		Essai 13	0	0

FIG. 6.1 – Matrice du plan d'expérience

	Puissance en $W.cm^{-2}$	Pression en Pa	σ_i en $S.cm^{-1}$	Vitesse de dépôt en $nm.min^{-1}$
Essai 1	2,7	0,7	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	$3,2 \pm 0,3$
Essai 2	4,5	0,7	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	$5,5 \pm 0,6$
Essai 3	2,7	2,6	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	$6,1 \pm 0,6$
Essai 4	4,5	2,6	$(1,9 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	$5,6 \pm 0,6$
Essai 9	3,6	1,7	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	$5,1 \pm 0,5$
Essai 10	3,6	1,7	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	$4,3 \pm 0,4$
Essai 11	3,6	1,7	$(1,9 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	$4,6 \pm 0,5$

TAB. 6.1 – Conditions de dépôt et résultats des essais du plan factoriel complet et de quelques points au centre du domaine.

échantillons ont la même conductivité ionique et la même vitesse de dépôt, nos incertitudes sont représentatives de la variance réelle.

Du point de vue de la vitesse de dépôt les résultats semblent anormaux. En effet, lors des différents essais, une augmentation de la pression aurait dû être accompagnée d'une diminution de la vitesse de dépôt. Comme le montrent les couples d'essais 1–3 et 2–4 (tableau 6.1) ce n'est pas ce qui est observé. Nous avons pu établir par la suite que ce comportement était le résultat d'une instabilité du plasma durant les dépôts. En effet, de fortes variations de la tension

	Puissance en $W.cm^{-2}$	Pression en Pa	σ_i en $S.cm^{-1}$	Vitesse de dépôt en $nm.min^{-1}$
Essai 5	2,3	1,7	$(2,2 \pm 0,6) \times 10^{-6}$	$3,3 \pm 0,3$
Essai 7	3,6	0,3	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	$2,9 \pm 0,3$
Essai 8	3,6	3,0	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	$3,9 \pm 0,4$

TAB. 6.2 – Résultats des autres essais du plan composite centré

d'autopolarisation (voir §3.1.2 page 35) ont été observées durant les dépôts. Ces variations doivent induire des variations de la vitesse de dépôt. C'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi plus avant l'analyse des vitesses de dépôt. Le modèle présentant l'évolution de σ_i en fonction des facteurs significatifs, obtenu par régression multiple, est le suivant :

$$\sigma_i (S.cm^{-1}) = 2,4.10^{-6} - 3,7.10^{-7} \times \text{Puissance} (W) + 4,5.10^{-7} \times \text{Pression} (Pa)$$

Le poids statistique du facteur croisé (Puissance \times Pression) s'est révélé être très faible, il a donc été enlevé de la régression. Le modèle nous indique que la conductivité ionique augmente lorsque la pression augmente et que la puissance diminue. À l'aide du modèle, nous pouvons calculer une conductivité théorique pour les échantillons au centre du domaine : $\sigma_i = 1,8 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$. À l'incertitude près cela correspond aux valeurs mesurées. En conséquence, bien que du premier degré, notre modèle est en mesure de prédire la valeur de la conductivité en fonction des facteurs pour les points au centre. Même si cela ne semblait pas nécessaire, nous avons décidé de réaliser quelques points du plan factoriel complet pour vérifier ce fait.

6.4 Réalisation du plan composite centré

Le tableau 6.2 regroupe les conditions de dépôt de quelques essais du plan composite centré, ainsi que les valeurs des conductivités ioniques (σ_i) et des vitesses de dépôt obtenues. La régression multiple nous a permis de constater que, comme attendu, les facteurs quadratiques Puissance² et Pression² n'ont pas d'influence importante sur la conductivité ionique. Le modèle est néanmoins affiné par l'addition de ces nouveaux essais et il prend la forme suivante :

$$\sigma_i (S.cm^{-1}) = 2,4.10^{-6} - 3,4.10^{-7} \times \text{Puissance} (W) + 2,8.10^{-7} \times \text{Pression} (Pa)$$

Malgré l'instabilité du plasma, le modèle donnant la conductivité ionique semble fidèle à l'expérience puisque l'écart entre les points mesurés et calculés n'excède pas l'incertitude sur les mesures (26 %). Sur la figure 6.2 sont représentées des courbes isoréponses de la conductivité ionique en fonction de la puissance et de la pression. Il peut être constaté que la conductivité ionique augmente lorsque la pression augmente et/ou que la puissance diminue.

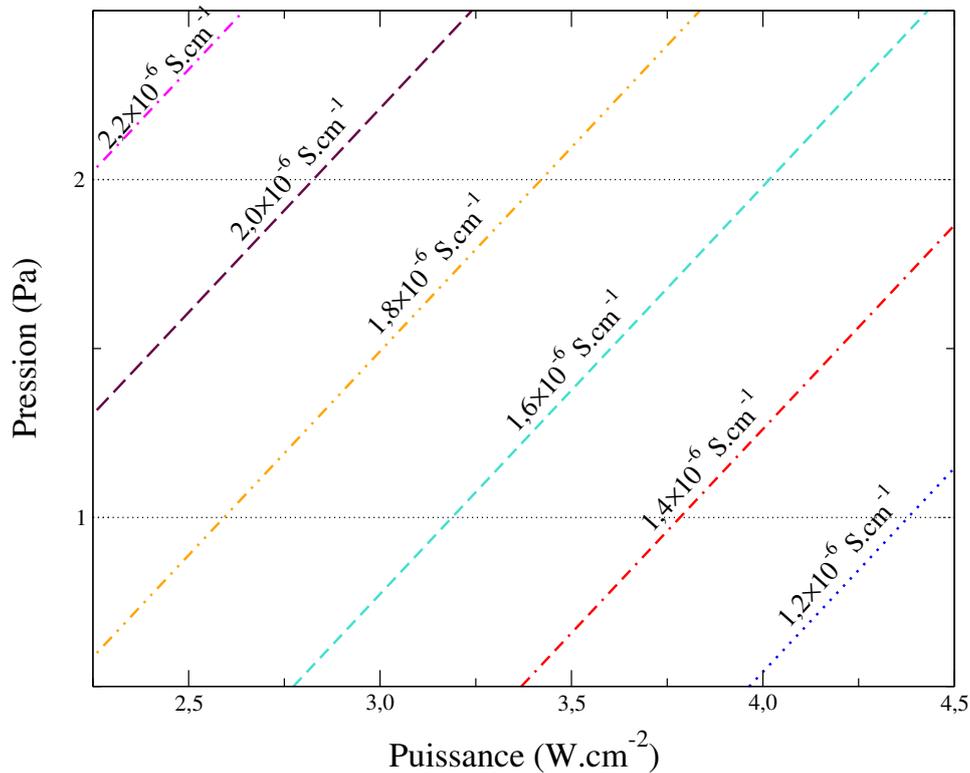


FIG. 6.2 – Courbes isoréponses de la conductivité ionique à 25 °C en fonction de la puissance et de la pression lors du dépôt

Au cours de ces premiers travaux, nous avons remarqué qu’augmenter la distance cible–substrat entraînait une stabilisation du plasma. De plus, la proximité des substrats de zones de forte activité du plasma provoquait parfois la formation de régions d’aspects non homogènes au sein des dépôts. En conséquence, la plupart des échantillons réalisés après le plan d’expérience ont été déposés avec une distance cible–substrat supérieure à 5 *cm*.

Nous n’avons pas obtenu de résultats satisfaisants en ce qui concerne l’évolution de la vitesse de dépôt en raison de l’instabilité du plasma. Néanmoins, le plan d’expériences nous a permis d’avoir une première idée de l’influence de la puissance de pulvérisation et de la pression en N₂ sur la conductivité ionique des dépôts. Pour obtenir une vision plus détaillée de l’influence de ces deux paramètres de dépôt, ainsi que de la distance cible–substrat et de la densité de la cible, nous avons ensuite réalisé une étude paramétrique classique (voir chapitre 8).

Bilan

À ce stade, nous avons prouvé notre capacité à déposer des couches minces de LiPON d'une conductivité semblable à celles décrites dans la littérature. À l'aide du plan d'expérience, nous avons déterminé que la conductivité ionique des dépôts de LiPON augmente lorsque la puissance de pulvérisation baisse et/ou lorsque la pression du gaz de décharge augmente. Enfin, nous avons mis en évidence que l'utilisation d'une distance cible-substrat trop faible entraîne une instabilité du plasma.

CHAPITRE 7

Le LiPON : caractérisations physico-chimiques

Dans ce chapitre sont présentées différentes caractérisations réalisées sur les couches minces de LiPON. Pour commencer, la microscopie électronique a été utilisée pour en observer l'aspect et la morphologie. Les rayons X ont permis d'en examiner la densité et le caractère amorphe. Puis, pour comparer les conductivités ioniques et électroniques des couches minces, une mesure de la conductivité électronique est présentée. Pour finir, la fenêtre de stabilité en potentiel des dépôts a été mesurée.

Sommaire

7.1 Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)	82
7.2 Détermination de la densité et du caractère amorphe des couches à l'aide des rayons X	82
7.3 Mesure de la conductivité électronique des couches minces de LiPON	83
7.4 Stabilité électrochimique des couches minces de LiPON	85
7.5 Mesure de la transmission	86
Bilan	88

7.1 Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures 7.1, 7.2 et 7.3 présentent des photographies caractéristiques des couches minces de LiPON obtenues. Les fractures visibles sur la figure 7.1 sont la conséquence d'une découpe de l'échantillon pour en observer la tranche. L'absence de fractures à l'écart des zones de découpes éventuelles est manifeste sur la figure 7.3 présentant une photographie de la surface d'une couche.

D'après les photographies présentées sur les figures 7.1 et 7.2, la croissance des couches minces ne semble pas être colonnaire. Cette constatation est vérifiée par les observations faites en microscopie électronique en transmission sur des empilements complets (voir la thèse de Catherine Brigouleix sur la réalisation de dispositifs électrochromes [6]) et par les mesures de densité des couches (§7.2).

7.2 Détermination de la densité et du caractère amorphe des couches à l'aide des rayons X

Densité :

La densité d'un échantillon de LiPON a été mesurée par la méthode de réflectométrie rasante des rayons X à l'aide d'un diffractomètre INEL G3000 [91, 92]. Il s'agit de modéliser la courbe d'évolution de l'intensité des rayons X réfléchis par l'échantillon pour des angles supérieurs à l'angle de réflexion totale. Les oscillations de la courbe d'intensité sont le résultat d'une interférence entre deux ondes : celle réfléchiée par l'interface air-couche mince et celle réfléchiée par l'interface couche mince-substrat. De la période d'oscillation et de l'intensité relative de ces deux ondes, on peut déduire l'épaisseur et la densité de la couche mince.

La densité déterminée à l'aide de cette méthode est de : $2,3 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$. La densité du Li_3PO_4 massif cristallisé est de $2,54 \text{ g.cm}^{-3}$. La densité de notre couche mince étant très proche de la densité théorique, une preuve supplémentaire de la faible porosité et de la croissance non colonnaire de nos couches est apportée.

Caractère amorphe :

Le détecteur courbe du diffractomètre INEL a permis de recueillir, simultanément aux mesures de réflectométrie, des diagrammes de diffraction. Le diffractogramme résultant est présenté à la figure 7.4 et est caractéristique d'un matériaux amorphe.

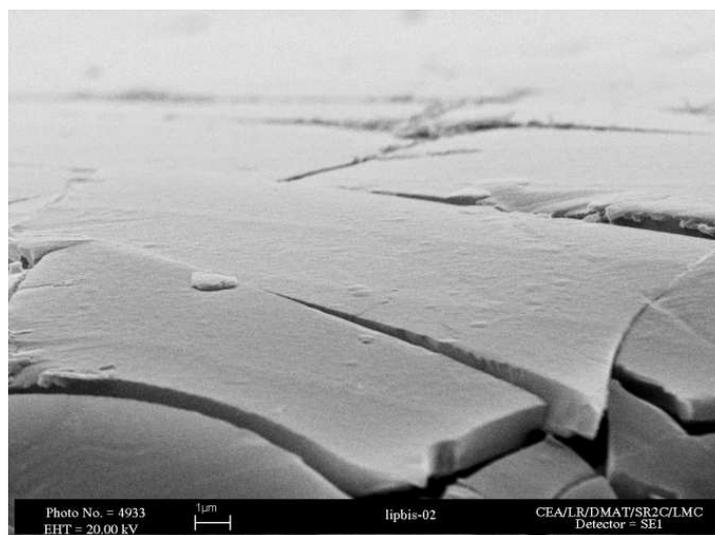
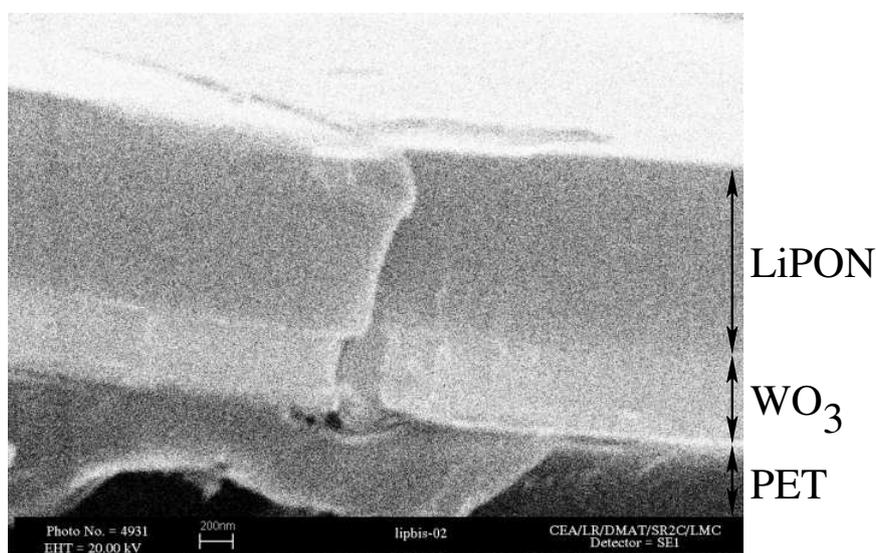


FIG. 7.1 – Photographie MEB d'une couche mince de LiPON.

FIG. 7.2 – Photographie MEB d'un empilement PET/WO₃/LiPON.

7.3 Mesure de la conductivité électronique des couches minces de LiPON

Pour éviter tout phénomène d'auto-décharge, la conductivité électronique d'un électrolyte solide en couche mince doit être de l'ordre de $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$. Pour estimer la conductivité électronique de nos échantillons, nous avons appliqué une différence de potentiel entre les deux électrodes d'empilements électrode bloquante/électrolyte/électrode bloquante. Sous l'action de ce potentiel, les ions lithium migrent vers l'électrode au potentiel négatif. Au bout d'un certain temps, dans le matériau, la différence de potentiel appliquée est compensée par la charge d'espace créée par les ions lithium déplacés. Le mouvement des ions lithium est stoppé. Par contre, le courant électronique circule toujours et en mesurant son intensité, la conductivité électronique

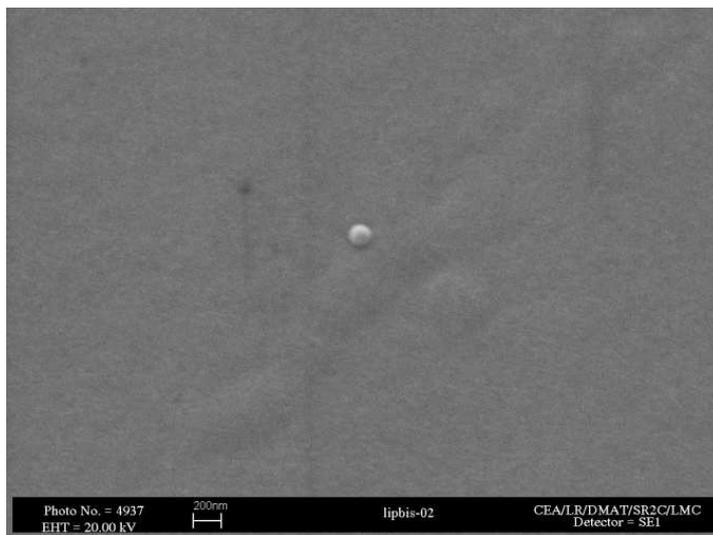


FIG. 7.3 – Photographie MEB de la surface d'une couche mince de LiPON (l'image est centrée sur une impureté présente à la surface de l'échantillon).

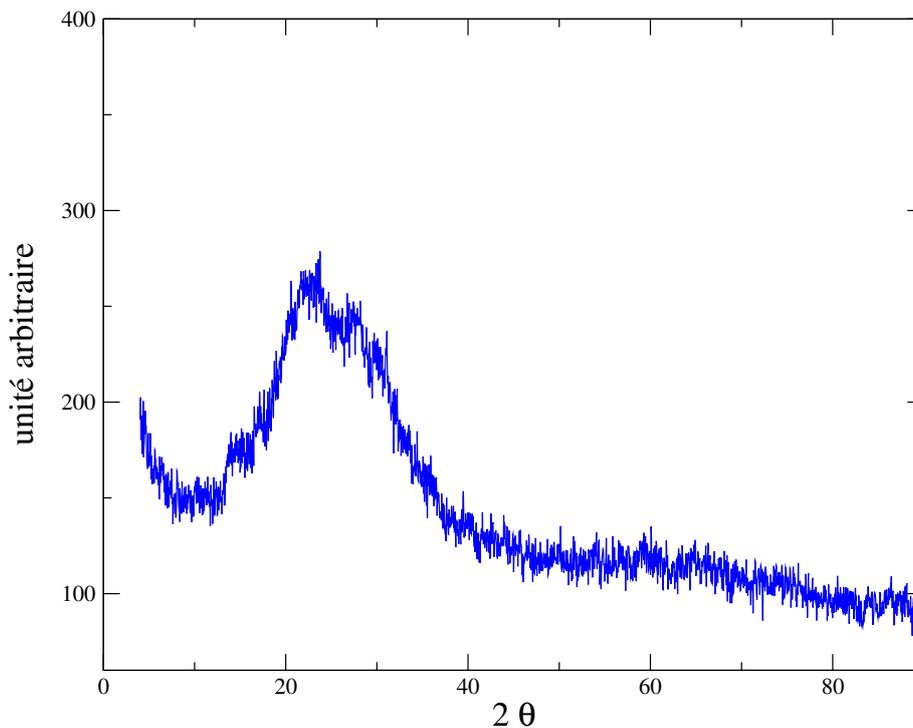


FIG. 7.4 – Diffractogramme d'une couche mince de LiPON sur substrat silicium.

de l'échantillon peut être déterminée. Un graphique de l'évolution de l'intensité du courant en fonction du temps est présenté à la figure 7.5.

Lorsqu'il n'y a plus de mouvement des ions lithium, l'intensité est d'environ 9×10^{-9} A pour un potentiel de 1 V. Puisque $U = RI$, on peut en déduire la résistance du LiPON au passage des électrons : $R = 1 \times 10^8 \Omega$. Ensuite, on peut calculer la conductivité électronique du matériau

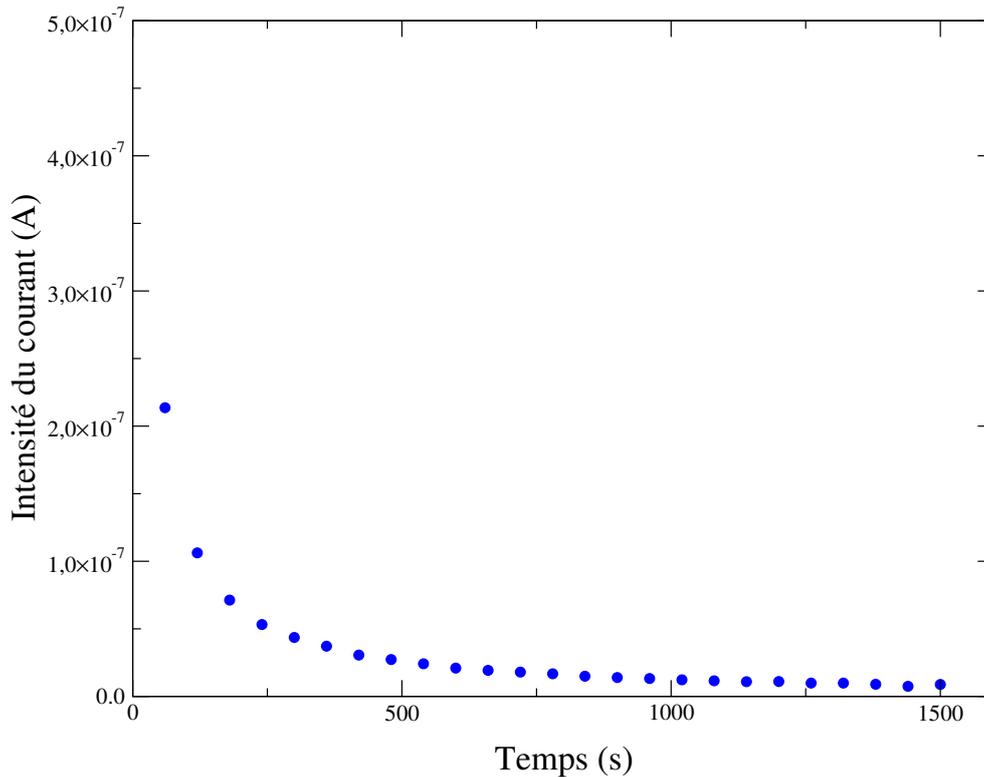


FIG. 7.5 – Mesure de l'intensité du courant en fonction du temps, à un potentiel de 1 V, pour un empilement électrode bloquante/LiPON/électrode bloquante.

de la même manière que pour la conductivité ionique (voir §5.3 page 65) :

$$\sigma_e = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S} = \frac{1}{1 \times 10^8} \times \frac{541 \times 10^{-7}}{2,56} \approx 2 \times 10^{-13} S.cm^{-1}$$

Ainsi, la conductivité électronique de nos couches minces est de l'ordre de $10^{-13} S.cm^{-1}$. Cette valeur est similaire à celle annoncée par *J.B. Bates et al.* (voir §2.6 page 26), et fait du LiPON un matériau bien adapté pour les applications visées. L'approximation $\sigma = \sigma_i$ faite au §5.3 est également justifié car $\frac{\sigma_i}{\sigma_e}$ est de l'ordre de 10^{+7} .

7.4 Stabilité électrochimique des couches minces de LiPON

L'utilisation du LiPON comme électrolyte dans les systèmes tout solide lui impose une bonne stabilité en potentiel, de l'ordre de 5 V suivant les électrodes associées. Pour déterminer cette fenêtre dans le cas de nos échantillons, nous avons mesuré l'intensité circulant au travers d'un empilement électrode bloquante/LiPON/électrode bloquante en fonction du potentiel appliqué. Après un fort passage de courant dû au mouvement des ions lithium, l'intensité se stabilise (voir figure 7.5). Sur la figure 7.6, la valeur de l'intensité après stabilisation est tracée en fonction du potentiel appliqué à l'empilement. Cette valeur varie peu jusqu'à 6,5 V et ensuite augmente rapidement. Nos couches minces ont donc une fenêtre de stabilité en potentiel de l'ordre de 6,5 V.

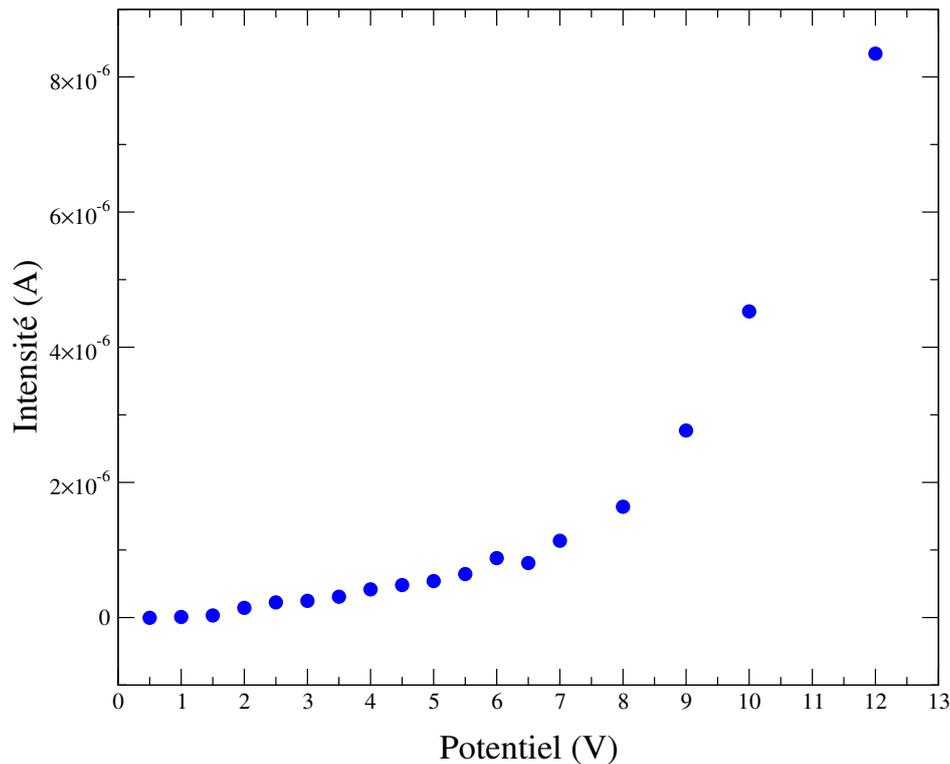


FIG. 7.6 – Intensité du courant après stabilisation en fonction du potentiel appliqué à un empilement électrode bloquante/LiPON/électrode bloquante.

Comme cela a déjà été indiqué au §2.4, *J.B. Bates et al.* ont trouvé une fenêtre de stabilité en potentiel pour des couches minces de LiPON de 5,8 V [73]. Du point de vue de la stabilité électrochimique, nos couches minces semblent donc être au moins aussi stables que celles décrites dans la littérature.

Avant dégradation de la couche mince, les points expérimentaux doivent suivre la loi $I = \frac{1}{R}U$. En réalisant une régression sur les points aux potentiels inférieurs à 6,5 V, une valeur de la résistance à la circulation des électrons peut être déterminée, permettant ainsi un calcul de σ_e . La valeur ainsi obtenue, $\sigma_e = 3 \times 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$, est semblable à celle donnée dans la littérature par *P. Birke et al.* [76]. Dans la section précédente, la faible intensité du courant mesuré étant proche des limites de détection de l'appareillage (Keithley 2400), la conductivité électronique a pu être sous-estimée. La valeur de $3 \times 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$ est certainement plus proche de la valeur réelle. Ceci ne remet pas en cause l'approximation $\sigma = \sigma_i$ puisque $\frac{\sigma_i}{\sigma_e}$ reste de l'ordre de 10^{+6} .

7.5 Mesure de la transmission

La transmission des couches minces a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre VARIAN à réseaux. La courbe de transmission d'un échantillon de LiPON est présentée à la figure 7.7. Bien que les valeurs diffèrent d'un échantillon à l'autre, toutes les courbes obtenues sont sem-

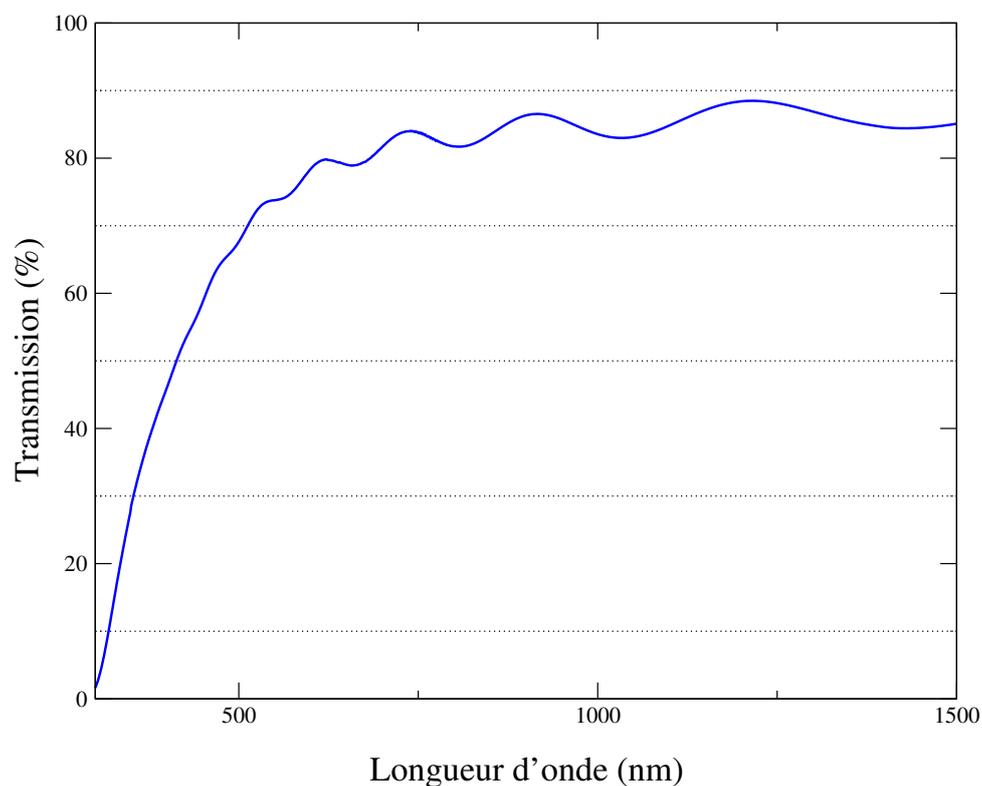


FIG. 7.7 – Courbe de transmission d'un échantillon de LiPON de 970 nm déposé sur un substrat de verre après soustraction de la réponse du substrat.

blables à celle présenté. Les oscillations sont dues aux phénomènes d'interférences. Nous avons observé une variation de la transmission en fonction des paramètres de dépôt, les valeurs obtenues sont présentées dans le prochain chapitre. Avec une transmission de plus de 80 % dans le domaine visible, l'utilisation de couches minces de LiPON comme électrolyte dans des systèmes électrochromes est possible.

Bilan

Au terme de ce chapitre, nous pouvons faire les remarques suivantes sur nos dépôts de LiPON :

- – La croissance n'est pas colonnaire.
 - La densité est proche de celle du Li_3PO_4 massif.
 - Les couches minces obtenues sont amorphes.
- La conductivité électronique est de l'ordre de $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$.
- Les couches minces ont une fenêtre de stabilité en potentiel de l'ordre de 6,5 V.
- La transparence des dépôts est relativement importante.

CHAPITRE 8

Le LiPON : étude paramétrique

Ce chapitre présente l'étude de l'influence de différents paramètres de dépôt sur la composition, la conductivité ionique, l'énergie d'activation et la transparence des couches minces. Les paramètres que nous avons étudiés sont la puissance de pulvérisation, la pression d'azote, la distance cible-substrat et la densité de la cible. Toutes les tendances décrites dans ce chapitre ont été vérifiées sur d'autres séries d'échantillons sur lesquelles l'ensemble des caractérisations n'ont pas été effectuées. En fin de chapitre, le mécanisme d'incorporation de l'azote dans les couches minces est discuté.

Sommaire

8.1	Préambule	90
8.2	Étude de la puissance de pulvérisation	90
8.3	Étude de la pression de pulvérisation	93
8.4	Étude de la distance cible-substrat	96
8.5	Étude de la densité apparente de la cible	99
8.6	Discussion	101
	Bilan	106

8.1 Préambule

Les échantillons présentés dans ce chapitre sont des échantillons de type n°3 (§3.4.3 page 42). Les conductivités ioniques ont été mesurées à l'aide du second banc de mesures (§4.4 page 52) en exploitant les courbes à l'aide d'un circuit équivalent complet (§5.2.3 page 63). Durant l'étude de chacun des paramètres, les autres ont été maintenus à une valeur que nous appellerons standard. Les valeurs standard des paramètres sont les suivantes :

- Puissance : $3,4 \text{ W.cm}^{-2}$
- Pression : 1 Pa
- Distance cible–substrat : $7,5 \text{ cm}$
- Densité apparente de la cible : $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$

Un échantillon déposé en utilisant les 4 valeurs standard sera appelé un échantillon standard.

Comme dans le cas de l'étude préliminaire, les vitesses de dépôt ont été calculées en divisant l'épaisseur des couches minces par la durée du dépôt. Dans le cas des échantillons de types n°3, la méthode de détermination de l'épaisseur est décrite au §3.4.2.

8.2 Étude de la puissance de pulvérisation

8.2.1 Influence sur la vitesse de dépôt et la composition des couches minces

Le tableau 8.1 réunit les valeurs de vitesse de dépôt et de composition des couches minces en fonction de la puissance appliquée à la cathode magnétron (les autres conditions de dépôt étant les conditions standard). Comme attendu, la vitesse de croissance de la couche mince augmente avec la puissance. Ceci s'explique par un accroissement du nombre d'atomes de gaz ionisés allant pulvériser la surface de la cible et par une augmentation de leur énergie.

Bien que données pour information, les concentrations en lithium obtenues à l'aide des analyses par microsonde électronique sont peu fiables. En effet, le dosage direct du lithium n'est pas réalisable à l'aide de la microsonde. Les valeurs données sont obtenues par différence entre les concentrations en éléments mesurables (P, O et N) et le signal total, en faisant intervenir la densité de la couche mince. En conséquence, l'incertitude sur la concentration en lithium dépend des incertitudes des autres mesures et les valeurs obtenues peuvent être très imprécises. Puisque mesurée directement, la concentration en lithium obtenue par ICP–AES est certainement plus représentative de la quantité de lithium réellement présente dans la couche. La décroissance apparente de la concentration en lithium avec l'augmentation de la puissance n'est donc probablement qu'un artefact. La mesure par ICP–AES donne un rapport Li/P égal à 3,3 ce qui correspond, à l'incertitude près (environ 10 %), à la proportion de lithium contenue dans la cible.

Puissance ($W.cm^{-2}$)	Vitesse de dépôt ($nm.min^{-1}$)	Li/P	O/P	N/P
2,3	1,6	3,3 ^c	2,1 ^b	1,4 ^b
3,4	3,2			
4,5	4,4	2,9 ^a	2,2 ^a	1,2 ^a
5,7	5,9	2,5 ^a	2,1 ^a 2,5 ^b	1,1 ^a 0,9 ^b

TAB. 8.1 – Vitesse de dépôt et composition relative des couches minces en fonction de la puissance de pulvérisation. Les compositions sont déterminées par : a) microsonde électronique CAMECA SX50, b) microsonde électronique CAMECA SX100 et c) ICP-AES.

Lors de l'étude de ce paramètre et des suivants (voir les sections suivantes), les mesures par ICP-AES ont montré une stabilité de la quantité de lithium dans les couches minces. En conséquence, ce n'est pas le facteur déterminant l'évolution de la conductivité ionique des couches minces. L'azote remplaçant l'oxygène dans le réseau vitreux, toute variation de la quantité d'azote dans la couche mince s'accompagne d'une variation en sens opposé de la quantité d'oxygène. Donc, l'influence des modifications de composition peut être analysée en ne considérant que l'évolution relative de la quantité d'azote par rapport à la quantité de phosphore. C'est pourquoi nous avons étudié les effets de l'évolution du rapport N/P. La modification du rapport N/P est intimement liée à l'influence des différents paramètres de dépôt sur le mécanisme d'incorporation de l'azote dans les couches. L'étude de ce mécanisme fait l'objet du §8.6. Dans un premier temps, il peut tout de même être remarqué que N/P augmente lorsque la puissance de pulvérisation est abaissée. Cela correspond à une diminution du rapport N/P lorsque la vitesse de croissance de la couche mince augmente.

8.2.2 Influence sur la conductivité ionique et son énergie d'activation

Les évolutions de la conductivité ionique et de son énergie d'activation en fonction de la puissance de pulvérisation sont présentées à la figure 8.1 (les autres conditions de dépôt étant les conditions standard). L'augmentation de la puissance de pulvérisation s'accompagne d'une diminution de la conductivité ionique des échantillons. Dans le même temps, l'énergie d'activation de la conductivité ionique augmente. La variation opposée de la conductivité ionique et de son énergie d'activation est le comportement habituel. En effet, un accroissement de la conductivité ionique a pour origine une augmentation de la concentration des porteurs de charges et/ou une augmentation de leur mobilité. Puisqu'une diminution de l'énergie d'activation augmente la mobilité des porteurs libres ou leur nombre, le comportement observé est celui attendu.

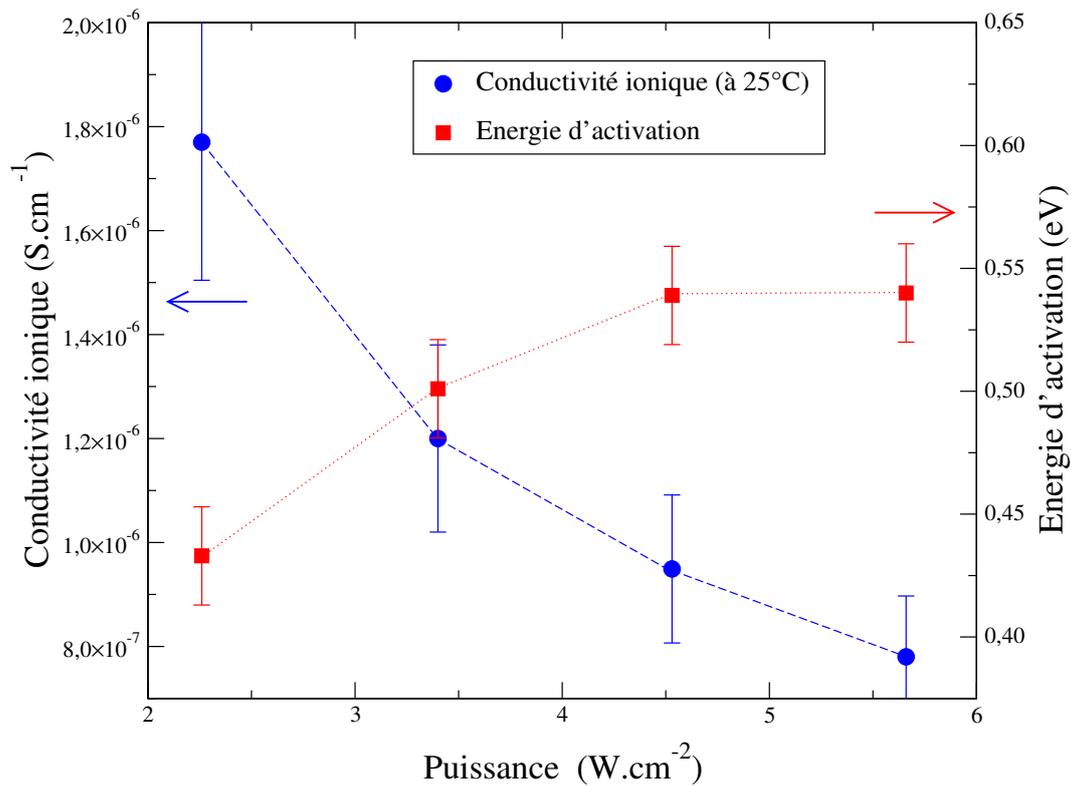


FIG. 8.1 – Conductivité ionique à 25 °C et son énergie d'activation pour des couches minces de LiPON en fonction de la puissance de pulvérisation (sur cette figure comme sur les suivantes, les lignes sont des guides pour le regard).

En mettant en relation le tableau 8.1 et la figure 8.1, on peut remarquer que l'augmentation de la conductivité ionique coïncide avec l'augmentation du rapport N/P.

Un comportement identique a déjà été observé par *C.H. Choi et al.* [78]. Pour des puissances de pulvérisation allant de 1 à 2 $W.cm^{-2}$, des couches minces ayant un rapport N/P respectivement de 0,400 à 1,250 et une conductivité ionique de $1,67 \times 10^{-6}$ à $2,10 \times 10^{-7} S.cm^{-1}$ ont été obtenues. En revanche, une étude réalisée par *N.-S. Roh et al.* a montré une augmentation de la conductivité ionique avec la puissance de pulvérisation [77]. Les résultats de l'étude de *C.H. Choi et al.* leur ont permis de proposer un mécanisme d'incorporation d'azote dans les couches minces de LiPON, la confrontation de ce mécanisme à nos résultats est présentée au §8.6.

8.2.3 Influence sur la transparence des dépôts

Dans le cadre d'une utilisation en tant qu'électrolyte pour systèmes électrochromes, il est important de connaître la transparence des dépôts dans le domaine visible. Les mesures optiques ont été réalisées par Aurélie Douard dans le cadre de son stage de DEA. La transmission optique T s'exprime, hors interférence, en fonction de la réflexion R , du coefficient d'absorption α et de l'épaisseur de l'échantillon e par :

Puissance ($W.cm^{-2}$)	2,3	3,4	4,5	5,7
Transmission à 550 nm (%)	81	74	66	62

TAB. 8.2 – Transmission à 550 nm, en fonction de la puissance de pulvérisation lors du dépôt, de couches minces de LiPON (épaisseurs ramenées à 1 μm à l'aide de la loi de Beer-Lambert).

$$T = \frac{(1 - R)^2}{\exp(\alpha e) - R^2 \exp(-\alpha e)} \quad R \rightarrow 0 \quad \exp(-\alpha e)$$

Lorsque la réflexion R est faible, la relation prend la forme de la loi de Beer-Lambert ($T = \exp(-\alpha e)$). La réflexion de nos échantillons dans le domaine visible étant de l'ordre de quelques %, nous pouvons faire l'approximation qu'elle est négligeable et utiliser la loi de Beer-Lambert pour les comparer. En effet, ces derniers n'ayant pas tous la même épaisseur, les spectres de transmission ne peuvent pas être confrontés directement. Le coefficient d'absorption d'un échantillon peut être calculé à l'aide de la mesure de sa transmission T et de son épaisseur e . Ensuite, la transmission théorique du même échantillon pour une épaisseur donnée peut être déterminée. Nous avons choisi d'utiliser une épaisseur de 1 μm pour comparer les différents échantillons.

Le tableau 8.2 réunit les valeurs de transmission à 550 nm^{1} observées en fonction de la puissance de pulvérisation. Une augmentation de la transmission avec la diminution de la puissance de pulvérisation peut y être constatée. Cela correspond à une augmentation de la valeur de la transmission avec l'augmentation de la quantité d'azote dans la couche mince. Nous n'avons pas d'hypothèse pour expliquer ce comportement et à notre connaissance aucune étude de ce type n'a été reportée dans la littérature.

8.3 Étude de la pression de pulvérisation

8.3.1 Influence sur la vitesse de dépôt et la composition des couches minces

Les valeurs de vitesse de dépôt et de composition des couches minces en fonction de la pression d'azote dans la chambre de pulvérisation sont regroupées dans le tableau 8.3 (les autres conditions de dépôt étant les conditions standard). Les deux premières colonnes montrent une diminution de la vitesse de dépôt lorsque la pression augmente. Une pression plus importante diminue le libre parcours moyen des atomes pulvérisés. L'augmentation du nombre de collisions entraîne alors une plus grande diffusion angulaire des espèces pulvérisées. En conséquence, une quantité moins importante de ces espèces se condense par unité de surface sur le substrat.

Le rapport Li/P obtenu par ICP-AES est de l'ordre de 3,0. Le rapport N/P augmente avec la pression d'azote. Cette augmentation est faible et presque dissimulée par l'erreur sur sa

{1} Longueur d'onde à laquelle l'oeil humain est le plus sensible.

Pression (Pa)	Vitesse de dépôt ($nm.min^{-1}$)	Li/P	O/P	N/P
0,5	4,0		2,4 ^b	1,0 ^b
1,0	3,1	2,6 ^a	2,0 ^a	1,1 ^a
1,5	2,4	2,6 ^a	2,1 ^a	1,1 ^a
2,0	2,2	3,0 ^c	2,0 ^b	1,2 ^b

TAB. 8.3 – Vitesse de dépôt et composition relative des couches minces en fonction de la pression d'azote lors de la pulvérisation. Les compositions sont déterminées par : a) microsonde électronique CAMECA SX50, b) microsonde électronique CAMECA SX100 et c) ICP-AES.

détermination (de l'ordre de 10 %). D'autres échantillons ont été réalisés en parallèle de l'étude paramétrique. Des analyses RBS réalisées sur ces échantillons obtenus à l'aide de conditions de dépôt différentes ont également présenté cette augmentation de N/P avec la pression. Pour exemple, la figure 8.2 présente des spectres RBS obtenus sur différents échantillons. On constate bien, en comparant les spectres a) et b), une nette augmentation de la quantité d'azote par rapport à celle d'oxygène lorsque la pression passe de 0,16 à 0,76 Pa . Cette augmentation est beaucoup moins marquée dans le cas des spectres c) et d).

Comme dans le cas de l'étude en fonction de la puissance, le rapport N/P et la vitesse de dépôt varient de façon opposée.

8.3.2 Influence sur la conductivité ionique et son énergie d'activation

La conductivité ionique des couches minces de LiPON augmente lorsque la pression de pulvérisation augmente. Ceci peut être observé sur la figure 8.3. Durant une étude sur le LiPON, *N.-S. Roh et al.* n'avaient pas observé d'influence de la pression d'azote sur la conductivité ionique [77]. Ils avaient fait varier cette pression entre 0,7 et 2,7 Pa . Le fait qu'ils n'aient pas remarqué cette influence est peut-être dû à l'utilisation d'une trop forte puissance de pulvérisation. Comme nous l'avons décrit à la section 8.3.1, l'utilisation d'une forte puissance diminue l'effet de la pression sur la composition. L'influence de la pression sur la composition, et donc la conductivité ionique, des couches minces s'en trouve ainsi masquée.

La variation de l'énergie d'activation est moins régulière que dans le cas de l'étude en fonction de la puissance de pulvérisation. En prenant en compte l'erreur sur sa détermination, la tendance peut néanmoins être considérée comme celle attendue, c'est-à-dire une diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la conductivité ionique.

En étudiant simultanément cette figure et le tableau 8.3, on peut remarquer une fois de

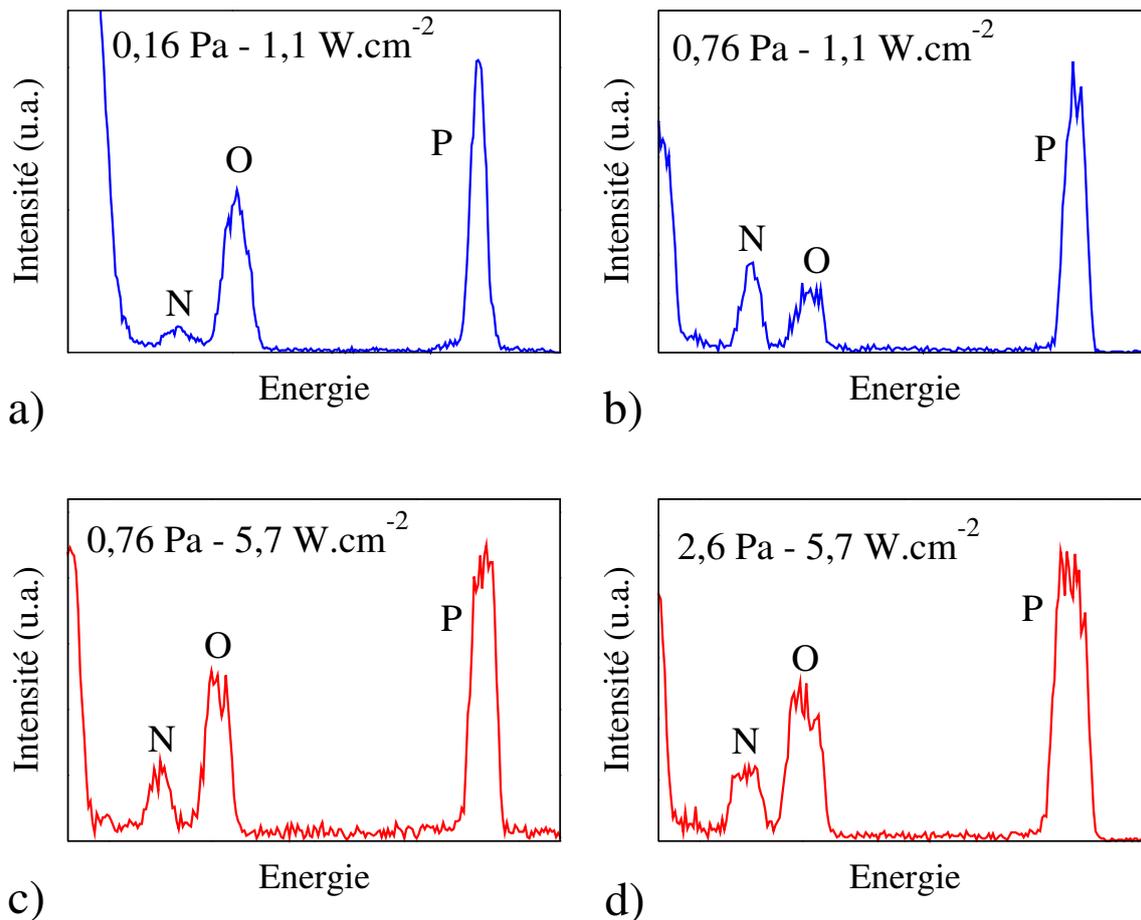


FIG. 8.2 – Spectres de rétrodiffusion de Rutherford d'échantillons de LiPON (distance cible-substrat = 7,5 cm et densité apparente de la cible = 2,2 g.cm⁻³) ayant des paramètres de dépôt en pression de N₂ et en puissance différents. En plus du substrat de carbone qui apparaît à très basse énergie, les éléments visibles sur ces spectres sont N, O et P.

plus que la conductivité ionique des couches minces augmente avec la quantité d'azote qu'elles contiennent. Nous reviendrons sur ce point au §8.6.

8.3.3 Influence sur la transparence des dépôts

Les valeurs de transmission à 550 nm en fonction de la pression en azote lors du dépôt sont réunies dans le tableau 8.4. Une augmentation de la transmission avec l'accroissement de la pression peut y être constatée. Comme dans le cas de l'étude en fonction de la puissance, c'est l'échantillon ayant la plus grande conductivité, et la plus importante quantité d'azote, qui a la valeur de transmission la plus élevée.

Pression (Pa)	0,5	1,0	1,5	2,0
Transmission à 550 nm (%)	66	74	78	83

TAB. 8.4 – Transmission à 550 nm, en fonction de la pression d'azote lors du dépôt, de couches minces de LiPON (épaisseurs ramenées à 1 μm à l'aide de la loi de Beer-Lambert).

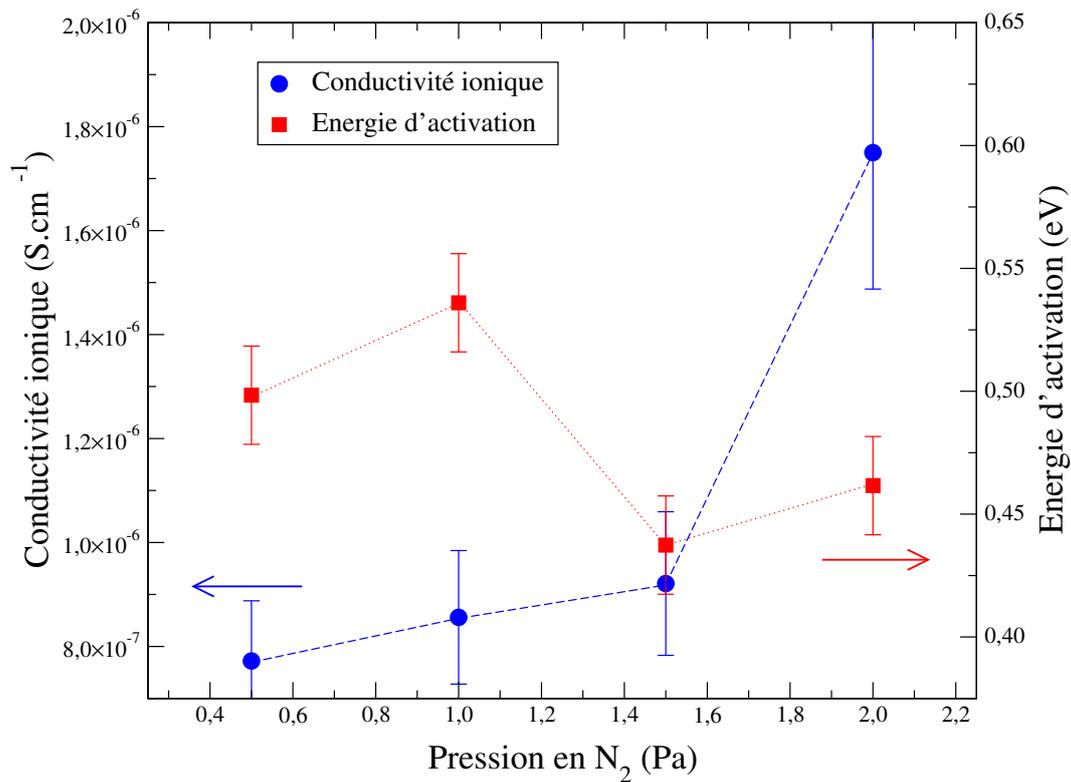


FIG. 8.3 – Conductivité ionique à 25 °C et son énergie d'activation pour des couches minces de LiPON en fonction de la pression en N₂ durant le dépôt.

8.3.4 Remarque sur l'influence de la composition du gaz de pulvérisation

Un essai en utilisant une atmosphère dans la chambre de pulvérisation composée de 97%N₂-3%O₂ a été réalisé. Les autres conditions ont été fixées aux valeurs des conditions standard (voir §8.1). La vitesse de croissance de la couche mince a été de 2,1 nm.min⁻¹. Avec une atmosphère composée exclusivement de N₂, elle est en moyenne de 3,2 nm.min⁻¹. Simultanément à cette forte baisse de la vitesse de dépôt, une très forte baisse de la quantité d'azote dans la couche mince a été observée. En effet, une analyse par microsonde électronique nous donne un rapport N/P de 0,2.

Même avec une proportion très faible d'oxygène dans le plasma, c'est ce dernier qui est, préférentiellement à l'azote, incorporé dans la couche mince en croissance. Ceci permet de penser que l'incorporation d'azote dans ces réseaux vitreux est la conséquence d'un défaut d'oxygène.

8.4 Étude de la distance cible–substrat

8.4.1 Influence sur la vitesse de dépôt et la composition des couches minces

Dans le tableau 8.5 sont réunies les vitesses de dépôt et les compositions relatives de couches minces déposées avec différentes distances cible–substrat (les autres conditions de dépôt étant les

Distance cible–substrat (cm)	Vitesse de dépôt (nm.min ⁻¹)	Li/P	O/P	N/P
5,0			1,3 ^b	1,4 ^b
7,5	3,5	3,1 ^a	2,2 ^a	1,1 ^a
9,0	2,5	3,4 ^a	2,5 ^a	1,0 ^a
11,6	1,6	3,2 ^c	3,1 ^b	0,7 ^b

TAB. 8.5 – Vitesse de dépôt et composition relative des couches minces en fonction de la distance cible–substrat durant la pulvérisation. Les compositions sont déterminées par : a) microsonde électronique CAMECA SX50, b) microsonde électronique CAMECA SX100 et c) ICP–AES.

conditions standard). Comme attendu, la vitesse de croissance des couches minces baisse lorsque la distance cible–substrat croît. En éloignant les substrats de la cible, la surface de la base du cône de pulvérisation est augmentée, entraînant ainsi une baisse de la quantité de matériau déposé par unité de surface.

Dans le même temps, une forte baisse du rapport N/P est constatée. L'étude de l'influence de la distance cible–substrat n'ayant jamais été décrite dans la littérature, cette évolution ne peut pas être comparée à une autre. Ce comportement est différent de celui observé dans le cas des études en fonction de la puissance et de la pression de N₂. En effet, dans ces dernières, la vitesse de dépôt et le rapport N/P variaient de façon opposée, ici, ils diminuent tous les deux avec l'augmentation de la distance cible–substrat. Ce comportement sera discuté lors de l'étude du mécanisme d'insertion de l'azote dans les couches minces à la section 8.6.

8.4.2 Influence sur la conductivité ionique et son énergie d'activation

La figure 8.4 présente l'évolution de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation de couches minces en fonction de la distance cible–substrat utilisée lors de leur croissance (les autres conditions de dépôt étant les conditions standard). Une diminution de la conductivité ionique avec l'augmentation de la distance cible–substrat est observée. Aucun point de comparaison n'est disponible dans la littérature. Il faut tout de même noter qu'une fois de plus la conductivité ionique évolue de la même manière que le rapport N/P.

Aux incertitudes près, comme lors des études des sections précédentes, l'évolution de l'énergie d'activation est opposée à celle de la conductivité ionique.

8.4.3 Influence sur la transparence des dépôts

Dans le tableau 8.6 sont fournies les valeurs de la transmission à 550 nm des couches minces en fonction de la distance cible–substrat lors du dépôt. La couche mince réalisée à la plus faible

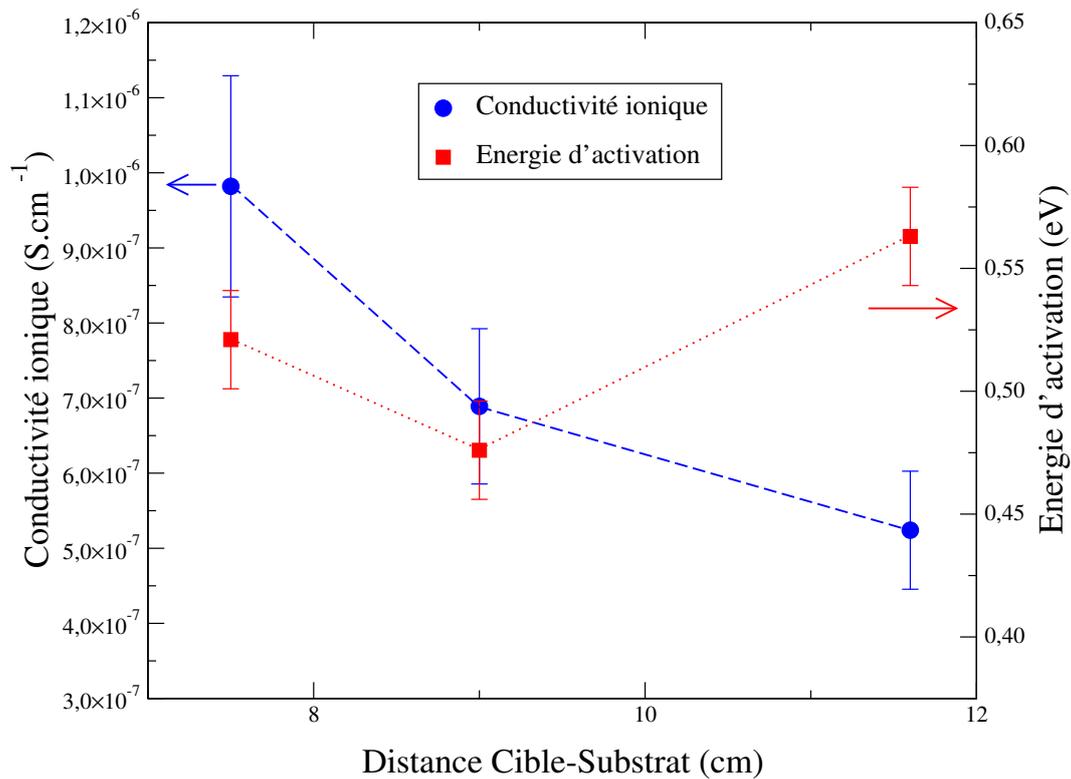


FIG. 8.4 – Conductivité ionique à 25 °C et son énergie d'activation pour des couches minces de LiPON en fonction de la distance cible-substrat durant le dépôt.

distance est peu transparente. Ceci est dû à la présence d'une grande quantité de petites bulles rendant son aspect hétérogène. L'apparition de l'hétérogénéité avec les faibles valeurs de la distance cible-substrat a déjà été signalée au chapitre 6 (page 79).

La transmission des couches minces déposées avec des distances cible-substrat comprises entre 7,5 et 11,6 cm ne présente pas d'évolution. En raison de l'approximation faite par l'utilisation de la loi de Beer-Lambert, la faible variation observable en comparant ces échantillons n'est pas significative. En conséquence, contrairement aux comportements observés dans les sections précédentes, aucune modification de la transmission n'accompagne le changement de composition.

Distance cible-substrat (cm)	5,0	7,5	9,0	11,6
Transmission à 550 nm (%)	55	70	73	73

TAB. 8.6 – Transmission à 550 nm, en fonction de la distance cible-substrat lors du dépôt, de couches minces de LiPON (épaisseurs ramenées à 1 μm à l'aide de la loi de Beer-Lambert).

Densité de la cible ($g.cm^{-3}$)	Vitesse de dépôt ($nm.min^{-1}$)	Li/P	O/P	N/P
1,5	1,4		3,1	1,0
1,9	2,3		3,1	0,9
2,2	2,8		2,2	1,0

TAB. 8.7 – Vitesse de dépôt et composition relative des couches minces en fonction de la densité apparente de la cible. Les compositions sont déterminées à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA SX100.

8.5 Étude de la densité apparente de la cible

8.5.1 Méthodes de fabrication des cibles

Fortuitement, l'importance de la densité des cibles sur les propriétés des couches minces de Li_3PO_4 a été observée. Il a donc été décidé de réaliser des expériences pour étudier l'influence de ce paramètre. Pour réaliser cette étude en fonction de la densité de la cible de Li_3PO_4 , trois cibles ont été fabriquées. Comme il a été indiqué au §6.1.1, la cible de plus forte densité apparente a été fabriquée par l'entreprise Fortor par pressage à chaud. La cible résultante a une densité apparente de $2,2 g.cm^{-3}$.

Nous avons réalisé les deux autres cibles de l'étude à partir d'une poudre de Li_3PO_4 cristallisée (Aldrich : 99,9 %). La cible de plus faible densité apparente ($1,5 g.cm^{-3}$) a été fabriquée par pressage uniaxial de la poudre sous une pression de $80 MPa$. La pastille obtenue est collée sur une plaque de cuivre pour son utilisation dans le bâti de pulvérisation.

Suite à un premier pressage à $80 MPa$, la cible de densité intermédiaire a été recuite pendant 12h à $900 ^\circ C$ (rampe de température de $100 ^\circ C/h$). Après ce frittage, la cible a subi un retrait. La pastille a donc été broyée puis pressée à nouveau sous une pression de $80 MPa$. La pastille obtenue, d'une densité de $1,9 g.cm^{-3}$, a ensuite été collée sur une plaque de cuivre.

8.5.2 Influence sur la vitesse de dépôt et la composition des couches minces

Le tableau 8.7 présente les vitesses de dépôt et les compositions relatives obtenues en fonction de la densité apparente de la cible de Li_3PO_4 utilisée (les autres conditions de dépôt étant les conditions standard). La comparaison des colonnes 1 et 2 permet d'observer que la vitesse de dépôt augmente avec la densité apparente de la cible. Bien que ce phénomène ait déjà été observé brièvement [93, 94, 95], le mécanisme qui en est à l'origine n'est pas réellement connu.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique en courant continu de cibles conductrices, la plus grande résistance électrique des cibles de plus faible densité entraînerait des pertes par

effet Joule plus importantes [93]. Ces pertes feraient baisser la puissance utile au phénomène de pulvérisation. À notre connaissance, aucun mécanisme n'a été proposé dans le cas des cibles isolantes. Un dégazage des cibles de faible densité dû à une importante porosité pourrait être à l'origine de ce comportement.

Apparemment, la densité apparente de la cible n'influe pas sur le rapport N/P. Cependant, l'évolution relative des rapports N/P et O/P n'est pas habituelle. La stabilité du rapport N/P devrait être accompagnée de la stabilité du rapport O/P. De plus, les analyses réalisées lors de l'étude des précédents paramètres montrent qu'un rapport N/P de 1 est normalement accompagné d'un rapport O/P valant entre 2 et 2,5. Sa valeur importante dans le cas des deux cibles de plus faible densité semble renforcer l'hypothèse d'un dégazage des cibles qui pourrait être à l'origine de l'apport d'oxygène supplémentaire.

8.5.3 Influence sur la conductivité ionique et son énergie d'activation

La figure 8.5 présente l'évolution de la conductivité ionique et de son énergie d'activation en fonction de la densité apparente de la cible utilisée. Les échantillons déposés à l'aide des cibles de 1,5 et 1,9 $g.cm^{-3}$ ont une conductivité ionique semblable. En revanche, la conductivité ionique de l'échantillon obtenu avec la cible la plus dense est plus importante. Ce comportement est différent de celui observé dans les sections précédentes où la conductivité ionique était d'autant plus importante que le rapport N/P était grand.

Les énergies d'activation mesurées pour les différents échantillons sont relativement stables. La valeur d'énergie d'activation la plus faible obtenue avec la cible la plus dense correspond également à l'échantillon ayant la meilleure conductivité ionique. Cependant, l'incertitude sur les mesures est trop importante pour pouvoir annoncer clairement une corrélation entre ces deux résultats.

8.5.4 Influence sur la transparence des dépôts

Le tableau 8.8 réunit les valeurs de transmission à 550 nm observées en fonction de la densité apparente de la cible. La variation de transmission n'est pas monotone. Cependant il peut être remarqué que l'échantillon réalisé à l'aide de la cible la plus dense a la transmission la plus importante.

Densité apparente de la cible ($g.cm^{-3}$)	1,5	1,9	2,2
Transmission à 550 nm (%)	68	64	74

TAB. 8.8 – Transmission à 550 nm, en fonction de la densité apparente de la cible, de couches minces de LiPON (épaisseurs ramenées à 1 μm à l'aide de la loi de Beer-Lambert).

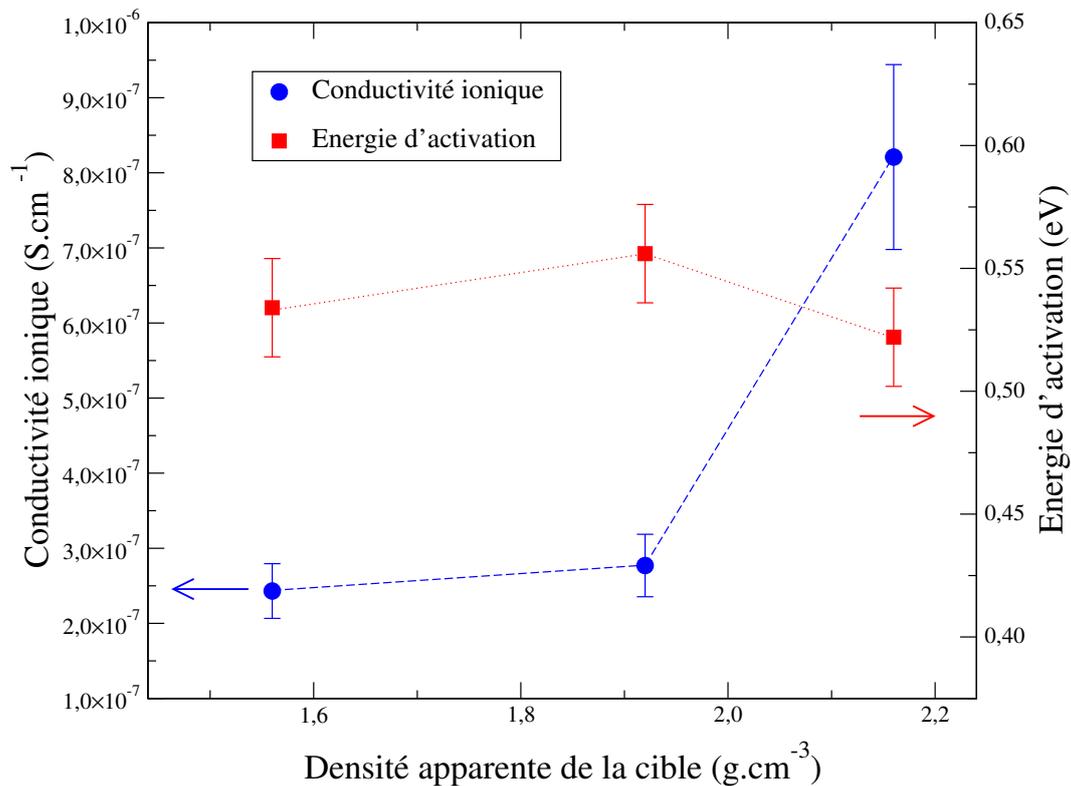


FIG. 8.5 – Conductivité ionique à 25 °C et son énergie d'activation pour des couches minces de LiPON en fonction de la densité apparente de la cible de Li_3PO_4 utilisée.

8.6 Discussion

Un récapitulatif des sens d'évolution de la vitesse de croissance, du rapport N/P et de la conductivité ionique en fonction des différents paramètres étudiés est présenté au tableau 8.9.

8.6.1 Sur le mécanisme d'incorporation de l'azote dans les couches minces

D'un point de vue général, trois mécanismes peuvent être à l'origine de l'incorporation d'azote dans les couches minces de LiPON :

- mécanisme n°1 : création d'espèces chimiques durant le trajet cible–substrat lors des collisions entre les atomes pulvérisés et les atomes d'azote du plasma.
- mécanisme n°2 : réaction de surface entre la couche mince en croissance et l'azote contenu dans le plasma.
- mécanisme n°3 : apparition d'une couche nitrurée à la surface de la cible de Li_3PO_4 résultant d'un phénomène d'empoisonnement par les atomes d'azote du plasma.

Mécanisme n°1 : durant le trajet cible–substrat

La création d'espèces chimiques entre les atomes pulvérisés (Li, O et P) et les atomes d'azote du plasma devrait être favorisée par une augmentation du nombre de collisions durant le trajet

	Vitesse de dépôt	N/P	Conductivité ionique
Puissance ↗	↗	↘	↘
Pression N ₂ ↗	↘	↗	↗
Distance cible–substrat ↗	↘	↘	↘
Densité de la cible ↗	↗	≈	↗

TAB. 8.9 – Récapitulatif des sens d'évolution de la vitesse de dépôt, du rapport N/P et de la conductivité ionique en fonction de la puissance de pulvérisation, de la pression de N₂, de la distance cible–substrat et de la densité de la cible de Li₃PO₄.

cible–substrat. Ce mécanisme pourrait par exemple expliquer l'augmentation du rapport N/P lorsque la pression en N₂ augmente lors du dépôt. En effet, l'augmentation de la pression s'accompagne d'une diminution du libre parcours moyen^{2} des atomes pulvérisés. En revanche, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la diminution du rapport N/P avec l'augmentation de la distance cible–substrat. En effet, l'augmentation de cette distance provoque un accroissement du nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les atomes du plasma qui devrait entraîner une augmentation du rapport N/P. En conséquence, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer toutes les évolutions observées expérimentalement.

Mécanisme n°2 : à la surface de la couche mince

À partir de leur étude portant sur l'influence de la puissance de pulvérisation, *C.H. Choi et al.* ont proposé un mécanisme d'incorporation de l'azote dans les couches minces de LiPON [78]. Pour eux, l'azote est intégré par réaction entre la surface de la couche en croissance et les ions N⁺ présents dans le plasma. Une conséquence de ce mécanisme est que, toutes conditions égales par ailleurs, le rapport N/P dans la couche mince déposée sera d'autant plus important que le temps de réaction entre la surface de la couche en croissance et le plasma sera grand. Donc une diminution de la vitesse de dépôt doit entraîner une augmentation du rapport N/P. Ils ont constaté l'augmentation du rapport N/P avec la diminution de la vitesse de dépôt lors de leur étude en fonction de la puissance de pulvérisation.

Comme le montre le tableau 8.9, l'augmentation du rapport N/P avec la diminution de la vitesse de dépôt n'est pas observée dans le cas des études en fonction de la distance cible–substrat et en fonction de la densité des cibles. Pour conserver la validité de ce mécanisme, il faudrait supposer que l'augmentation du temps de réaction est contrebalancée par une diminution importante du nombre d'ions N⁺ pouvant participer à la réaction. Seulement, de l'avis des auteurs dans le cas de leur étude en fonction de la puissance de pulvérisation [78], l'influence des variations de concentration en N⁺ dans le plasma est probablement négligeable devant celle des

{2} Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par un atome entre deux collisions.

variations de la vitesse de croissance des couches minces. En conséquence, bien que permettant d'expliquer les variations du rapport N/P en fonction de la puissance et de la pression, le mécanisme proposé par *C.H. Choi et al.* semble ne pas pouvoir expliquer les variations en fonction de la distance cible–substrat et de la densité de la cible.

Mécanisme n°3 : à la surface de la cible

La formation d'une couche nitrurée à la surface de la cible a déjà été décrite par *J.B. Bates et al.* [73]. Ce phénomène d'empoisonnement de la cible est bien connu lors du dépôt de nitrures ou d'oxydes à partir de cibles métalliques sous atmosphère Ar–N₂ ou Ar–O₂. Cette hypothèse implique l'existence d'une compétition entre le phénomène de pulvérisation et celui d'empoisonnement. Favoriser l'un par rapport à l'autre entraîne une évolution du rapport N/P. Dans le cas d'une augmentation de puissance, c'est le phénomène de pulvérisation qui est favorisé, provoquant une baisse du rapport N/P. Par opposition, une augmentation de la pression favorise le phénomène d'empoisonnement, avec pour conséquence une augmentation du rapport N/P. Pour ces deux paramètres, c'est ce qui est constaté dans le tableau 8.9.

Le changement de distance cible–substrat n'a pas d'effet direct sur la compétition entre le phénomène de pulvérisation et celui d'empoisonnement, mais la masse de l'élément pulvérisé a une influence sur l'ouverture du cône de diffusion. En conséquence, augmenter la distance cible–substrat peut conduire à une diminution de la proportion en éléments légers dans les couches minces, ce qui permet d'expliquer la baisse du rapport N/P. Cependant, de la même manière, une diminution du rapport Li/P devrait être observée alors qu'il reste constant (voir tableau 8.5). Pour expliquer ce phénomène, il faut supposer que le lithium ne transite pas par le plasma sous forme atomique mais sous forme lié à un autre élément. La tendance du lithium à voyager sous forme liée avec un autre élément pourrait expliquer la grande difficulté observée lors des essais de pulvérisation de cibles de lithium métallique.

Synthèse

Une évaluation de la quantité d'ions N⁺ présents à proximité des substrats, en fonction des conditions de dépôt, permettrait de conclure sur le fait que le mécanisme n°2 puisse, ou non, être à l'origine de l'évolution du rapport N/P. Le phénomène d'empoisonnement de la cible a déjà été constaté par *J.B. Bates et al.* et il est compatible avec la diminution du rapport N/P observée lors de l'augmentation de la distance cible–substrat. Evidemment, le phénomène réel pourrait également être une combinaison de ces deux mécanismes (n°2 et n°3).

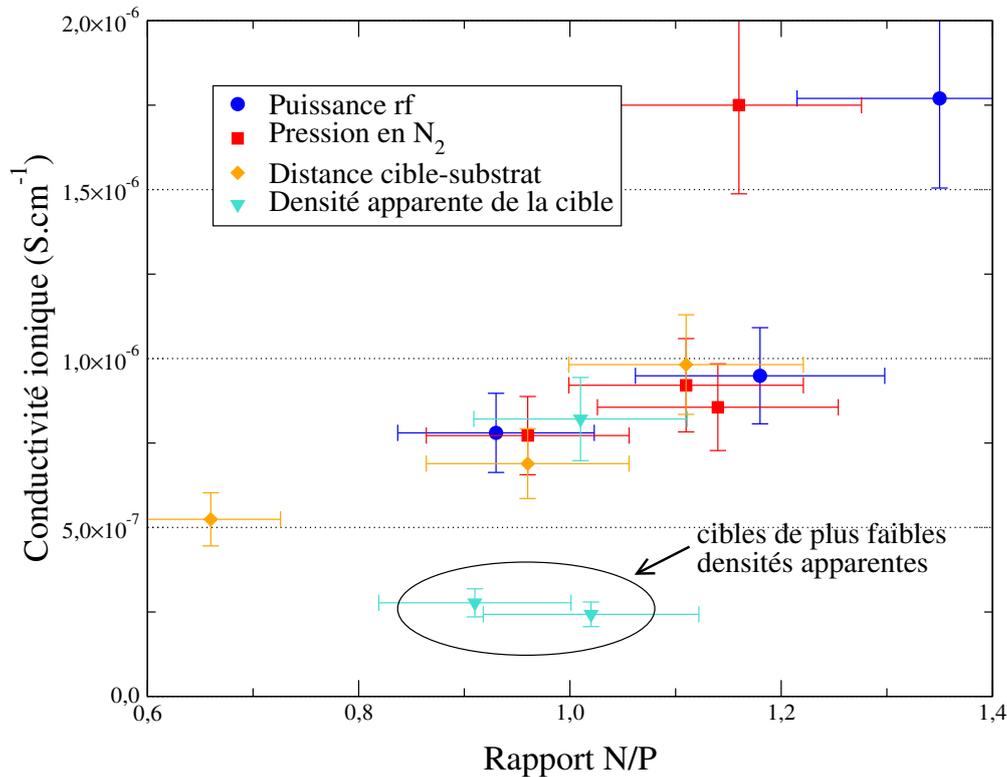


FIG. 8.6 – Conductivité ionique à 25 °C de couches minces de LiPON en fonction du rapport N/P.

8.6.2 Sur les relations entre le rapport N/P et la conductivité ionique

En comparant les articles de la littérature on constate que l'augmentation du rapport N/P ne s'accompagne pas systématiquement d'une augmentation de la conductivité ionique. Par exemple, la conductivité ionique maximum mesurée durant notre étude des 4 paramètres est de $1,8 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ pour un rapport N/P de 1,4. *J.B. Bates et al.* ont obtenu $3,3 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ pour un rapport N/P de 0,46 [7] et *C.H. Choi et al.* $1,67 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ pour un rapport N/P de 1,25 [78]. En plus de la composition, d'autres caractéristiques non étudiées doivent influencer la conductivité ionique des dépôts. Dans ces différentes études, bien que les pressions et les puissances soient parfois semblables, la densité des cibles et leur diamètre sont différents.

Néanmoins, en prenant toutes ces études indépendamment, la conductivité ionique croît toujours avec le rapport N/P. C'est également le cas dans notre étude comme le montre la figure 8.6 qui regroupe la conductivité ionique de nos échantillons en fonction du rapport N/P. L'augmentation de la conductivité ionique est nette si on ne tient pas compte des résultats obtenus avec les cibles de faible densité pour lesquels un comportement différent et non expliqué est constaté.

8.6.3 Sur la vitesse de dépôt et la densité des cibles

Les vitesses de dépôt obtenues sont semblables à celles décrites dans la littérature, c'est-à-dire comprises entre 1 et 6 $nm.min^{-1}$, et dépendent de la densité et de la surface des cibles. À l'aide de notre cible de forte densité et avec une puissance de pulvérisation de $5,7 W.cm^{-2}$, une vitesse de dépôt de $5,9 nm.min^{-1}$ a été obtenue, résultat comparable à celui de *N.-S. Roh et al.* qui ont utilisé les mêmes paramètres expérimentaux et le même type de cible. En utilisant une cible d'un diamètre plus important de $25,4 cm^2$, *C.H. Choi et al.* compensent sa faible densité et obtiennent des vitesses allant jusqu'à $4,6 nm.min^{-1}$ malgré une puissance de pulvérisation de seulement $2 W.cm^{-2}$. D'un point de vue industriel, il est donc très intéressant d'utiliser des cibles de forte densité, et de grande surface, puisqu'elles permettent d'obtenir des vitesses de dépôt importantes. De plus, dans le cas du dépôt de couches minces de LiPON, l'utilisation de cibles de forte densité semble induire une augmentation de la conductivité ionique.

8.6.4 Sur les conditions opératoires à utiliser pour obtenir la meilleure conductivité ionique

Pour valider nos résultats, nous avons réalisé un dépôt en optimisant les différents paramètres à partir des tendances que nous avons observées. Les conditions du dépôt sont les suivantes :

- Puissance : $2,3 W.cm^{-2}$
- Pression : $2 Pa$
- Distance cible-substrat : $6,5 cm$
- Densité de la cible : $2,2 g.cm^{-3}$

La couche mince obtenue a présenté une conductivité ionique de $2,1 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$. Pour un échantillon de l'ordre du micromètre d'épaisseur, c'est la meilleure conductivité ionique que nous ayons obtenue.

D'un point de vue industriel, il est intéressant d'avoir de fortes vitesses de dépôt. En conséquence, l'augmentation de la conductivité ionique avec l'augmentation de la densité des cibles et la diminution des distances cible-substrat est très intéressante. En revanche, sa diminution avec l'augmentation de la puissance et de la pression est un inconvénient.

Bilan

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'influence des différents paramètres de dépôt sur le rapport N/P, la conductivité ionique et l'énergie d'activation des couches minces de LiPON. D'une manière générale la conductivité ionique des dépôts augmente avec le rapport N/P. Cependant, le rapport N/P seul ne peut expliquer l'évolution de la conductivité ionique lors de la comparaison de travaux de différentes équipes, d'autres caractéristiques non étudiées doivent l'influencer. Notamment, la densité des cibles qui a un impact important sur la conductivité des couches déposées et la vitesse de dépôt. De plus, nous avons proposé un nouveau mécanisme permettant d'expliquer l'évolution du rapport N/P en fonction des différents paramètres de dépôt. Enfin, en optimisant les différents paramètres, une couche mince de LiPON d'une conductivité ionique de $2,1 \times 10^{-6}$ a été obtenue.

CHAPITRE 9

Essais de nitruration de verres borates

La modification des propriétés d'un verre lors de l'incorporation d'azote au réseau vitreux n'est pas un comportement propre aux verres phosphates, mais est un fait constaté pour de nombreux verres [58]. Dans ce chapitre, nous présentons les travaux effectués pour étudier la possibilité d'une incorporation d'azote au réseau des verres borates. À la suite d'une brève présentation bibliographique, les problèmes que nous avons rencontrés lors du dépôt de verres borates sous Ar-O₂ sont décrits. Ensuite, les résultats obtenus pour les dépôts sous N₂ sont présentés.

Sommaire

9.1	Présentation bibliographique	108
9.2	Les cibles de pulvérisation	108
9.3	Dépôts sous plasma Ar-O₂	109
9.4	Dépôts sous plasma N₂	111
	Bilan	112

9.1 Présentation bibliographique

Les verres borates ont été utilisés à plusieurs reprises en tant qu'électrolyte solide dans des microbatteries [9, 50]. En faisant varier les quantités de modificateur de réseau et de sel dopant, des conductivités ioniques relativement importantes peuvent être obtenues. Par exemple jusqu'à $2,45 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une composition de $0,2\text{B}_2\text{O}_3-0,2\text{Li}_2\text{O}-0,6\text{Li}_2\text{SO}_4$ [96].

La nitruration de verres borates massifs est difficile [58]. *G.H. Frischat et al.* sont parvenus à introduire 2,5 % d'azote à un verre de composition $0,85\text{B}_2\text{O}_3-0,15\text{Na}_2\text{O}$ et ont observé, par exemple, une augmentation de la température de transition vitreuse [97]. À notre connaissance, l'addition d'azote à une couche mince de verre borate par pulvérisation magnétron sous plasma d'azote n'a été essayée qu'une fois par *P. Birke et al.* [98]. À partir d'une cible de composition LiBO_2 (équivalent à $0,5\text{B}_2\text{O}_3-0,5\text{Li}_2\text{O}$), ils ont obtenu une couche mince de composition $\text{LiBO}_{1,86}\text{N}_{0,09}$. La conductivité ionique de la couche n'a pas été influencée par la présence d'azote. Néanmoins, sa conductivité électronique a diminué et sa résistance à l'humidité de l'air s'est accrue.

9.2 Les cibles de pulvérisation

Pour étudier l'influence d'une atmosphère de dépôt composée d'azote sur les propriétés de couches minces de verres borates, nous avons décidé d'utiliser des cibles de compositions $(1-x)[0,5\text{B}_2\text{O}_3-0,5\text{Li}_2\text{O}]-x\text{Li}_2\text{SO}_4$ avec $x = 0,4$ et $x = 0,6$. Ces compositions sont obtenues par mélange des poudres LiBO_2 et Li_2SO_4 . LiBO_2 est utilisé préférentiellement à B_2O_3 et Li_2O pour son hygroscopicité moins importante.

Dans un premier temps, nous avons réalisé ces cibles par pressage uniaxial. Après plusieurs cycles de broyage–pressage–recuit, la densité apparente des cibles n'a pas excédé $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui correspond à environ 70 % de la densité théorique. Lors des premiers essais réalisés avec ces cibles, les vitesses de dépôts observées étaient de l'ordre de 1 nm.min^{-1} .

L'étude portant sur le LiPON a montré que l'utilisation de cibles de faible densité n'est pas favorable à l'obtention de dépôts ayant de fortes conductivités ioniques et des vitesses de dépôt importantes. En conséquence, malgré des délais d'approvisionnement élevés, nous avons décidé d'utiliser des cibles commerciales réalisées par pressage à chaud (fournisseur : Neyco). La densité apparente de ces cibles a également été de l'ordre de $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ mais leur résistance mécanique c'est révélée meilleure. Une étude de la conductivité ionique en fonction des conditions de dépôt a été entreprise à l'aide de ces cibles et fait l'objet des prochaines sections.

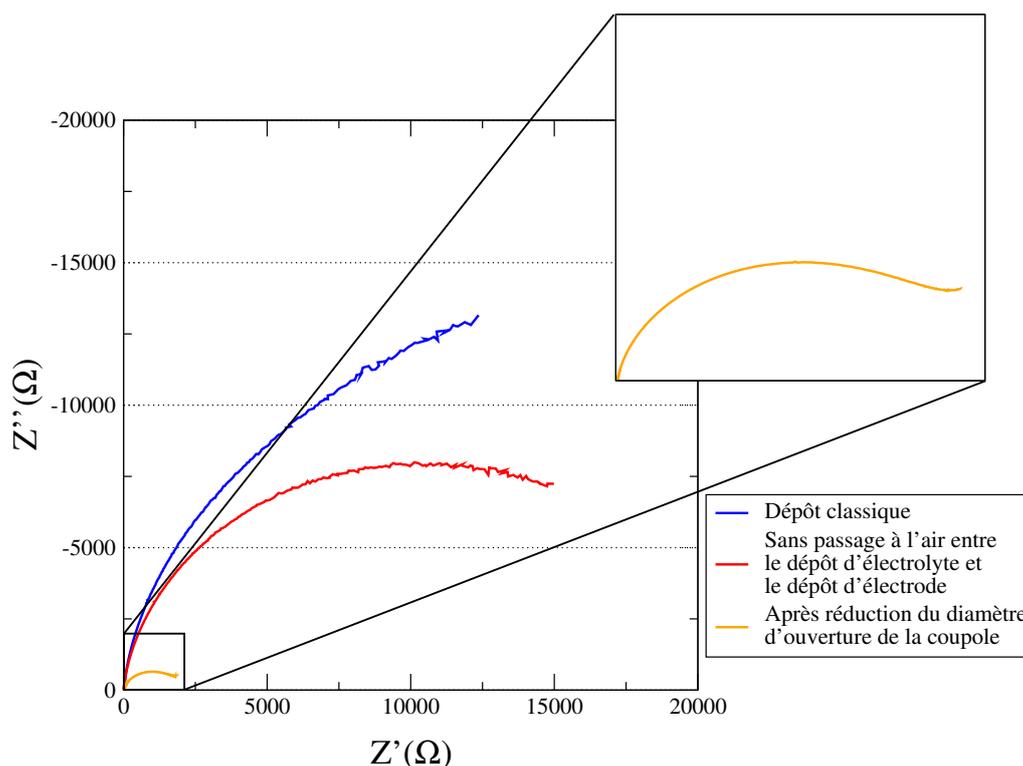


FIG. 9.1 – Diagrammes d'impédance complexe de couches minces déposées à partir d'une cible de composition $0,3B_2O_3-0,3Li_2O-0,4Li_2SO_4$.

9.3 Dépôts sous plasma Ar-O₂

Les dépôts de cette section ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Puissance : $4 W.cm^{-2}$
- Composition du gaz de décharge : 98 % Ar – 2% O₂
- Pression : 0,5 Pa
- Distance cible-substrat : 7,5 cm

Une puissance plus importante que celle des conditions standard de l'étude du LiPON a été utilisée pour compenser en partie les faibles vitesses de dépôt observées. Les échantillons sont des échantillons de type n°3 (§3.4.3).

La première mesure d'impédance réalisée sur un échantillon de type n°3 classique est représentée par la courbe bleue de la figure 9.1. La conductivité ionique déterminée à l'aide de cette courbe est de $7,5 \times 10^{-10} S.cm^{-1}$. Pour un échantillon déposé à partir d'une cible de même composition, *K.-H. Joo et al.* ont obtenu $7,7 \times 10^{-7} S.cm^{-1}$. Dans un premier temps, nous avons imputé cette différence très importante de conductivité ionique à la détérioration de notre échantillon lors de son contact avec l'air entre le dépôt de l'électrolyte et de la seconde électrode bloquante.

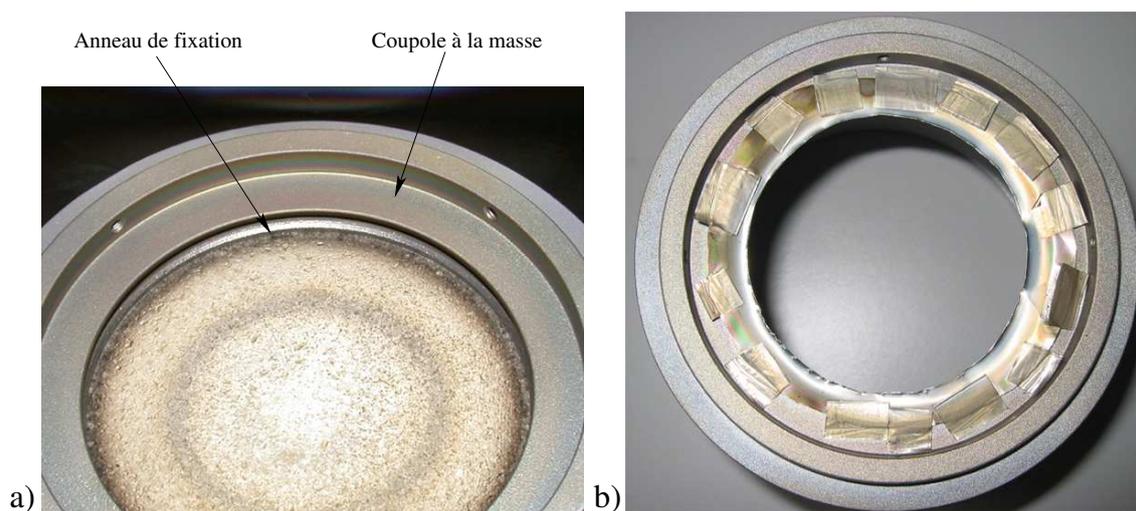


FIG. 9.2 – Photographie a) d'une cible maintenue par l'anneau de fixation et avec la coupole à la masse et b) de la coupole diminuée dans son diamètre d'ouverture.

Pour éviter ce contact, le dépôt de la seconde électrode a été réalisé directement après celui de l'électrolyte à l'aide de la seconde cathode magnétron présente dans le bâti de pulvérisation (voir photographie 3.4). Cette seconde électrode a été déposée sans utilisation d'un masque. En conséquence, l'incertitude sur la surface est plus importante qu'habituellement ($\frac{\Delta S}{S} \approx 10\%$). La mesure d'impédance réalisée sur cet échantillon est représentée par la courbe rouge de la figure 9.1. La conductivité ionique obtenue est de $1,6 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$. Bien qu'il y ait une amélioration par rapport à l'essai précédent, la conductivité ionique est encore trop faible. Des analyses en microsonde électronique de cet échantillon ont montré la présence d'une pollution par les éléments constitutifs de l'acier inoxydable avec notamment un pourcentage massique en fer de l'ordre de 9 %^{1}. Le seul élément contenant du fer pouvant être pulvérisé durant les dépôts est l'anneau de fixation des cibles (voir figure 9.2.a). Lors de l'essai suivant, la partie de l'anneau visible sur la photographie de la figure 9.2.a a été recouverte d'une feuille d'aluminium. Après la réalisation du dépôt, la feuille d'aluminium à cet endroit de l'anneau était détruite. Nous avons ainsi eu la confirmation de l'origine de la pollution.

En plus de la pollution des dépôts par de l'inox, des analyses ICP-AES et par microsonde ont montré la présence d'une quantité de soufre beaucoup moins importante dans les couches minces que dans les cibles. Lors de l'ouverture du bâti de pulvérisation, une forte odeur de H_2S se dégageait. Une réaction de réduction du Li_2SO_4 par les atomes métalliques pulvérisés pourrait être à l'origine de la production du H_2S .

Pour essayer de diminuer l'importance de la pollution par l'inox, le diamètre d'ouverture de la coupole de protection qui est à la masse a été diminué comme le montre la figure 9.2.b. La courbe d'impédance de l'échantillon déposé dans cette configuration est représentée par la courbe

^{1} Du fer a également été observé dans quelques échantillons de LiPON mais en quantité négligeable $\approx 0,2\%$

orange de la figure 9.1. L'allure de la courbe correspond beaucoup mieux à ce qui est attendu pour un électrolyte de ce type. La conductivité ionique calculée est de $1,8 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. Faute de temps, aucune analyse n'a pu être faite sur ce dépôt, nous ne savons pas si une pollution au fer y persiste et si c'est la cause de notre conductivité ionique toujours inférieure à celle annoncée dans la littérature. Si c'est le cas, ce magnétron ne peut pas être utilisé pour déposer ce type de couches minces. La raison pour laquelle cette pollution au fer est apparue si nettement est que la vitesse de pulvérisation des cibles de verres borates est très faible comparée à celles des matériaux habituellement déposés. Dans le cas de dépôts plus rapides, par exemple pour les verres phosphates, la vitesse de pulvérisation de l'anneau de fixation n'est pas assez élevée pour qu'il y ait une proportion importante de fer dans les couches minces déposées.

9.4 Dépôts sous plasma N₂

Les dépôts de cette section ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Puissance : 4 W.cm^{-2}
- Composition du gaz de décharge : 100 % N₂
- Pression : 1 Pa
- Distance cible-substrat : $7,5 \text{ cm}$

Comme pour ceux de la section précédente, les échantillons présentés ici sont des échantillons de type n°3 (§3.4.3).

Lors de l'utilisation de la cible de composition $0,2\text{B}_2\text{O}_3-0,2\text{Li}_2\text{O}-0,6\text{Li}_2\text{SO}_4$, les conductivités ioniques mesurées ont été respectivement de $7,0 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ pour un dépôt sous Ar-O₂ et de $4,0 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ pour un dépôt sous N₂. Le pourcentage d'azote dans les couches minces déposées est de l'ordre de 13 % (mesures par microsonde électronique). Nous sommes donc parvenus à incorporer à ces couches minces une quantité plus importante d'azote que ce qui est décrit dans la littérature. Bien que toujours inférieure à la concentration dans les cibles, la concentration en soufre est environ deux fois supérieure à celle mesurée dans les couches minces déposées sous Ar-O₂. Le pourcentage massique en fer dans ces couches est également de l'ordre de 9 %.

Bien que la pollution en fer soit toujours la même, pour une raison non élucidée le dépôt des couches minces sous atmosphère d'azote semble diminuer la perte en Li₂SO₄. En conséquence, tant que le problème de pollution ne sera pas résolu, nous ne pourrons pas savoir si c'est la présence d'azote dans le réseau vitreux qui est à l'origine de l'augmentation de la conductivité ionique ou si c'est juste une conséquence de la diminution des pertes en soufre.

Bilan

Nous sommes parvenus à incorporer une quantité plus importante d'azote dans des couches minces de verres borates que celle décrite dans la littérature. Une augmentation de la conductivité ionique des dépôts nitrurés a été constatée. Cependant, nous avons observé une pollution importante des dépôts de verres borates par les atomes métalliques pulvérisés depuis la bague de fixation des cibles ; pollution qui est à l'origine d'une modification de la composition des couches minces. En conséquence, en présence de cette pollution, nous ne pouvons pas savoir si l'augmentation de la conductivité ionique avec l'augmentation de la quantité d'azote est due à la présence d'azote ou à l'influence de l'azote sur le phénomène de pollution.

Conclusion

L'émergence grandissante de microsystèmes tels les microbatteries ou les systèmes électrochromes a pour conséquence un intérêt toujours croissant pour les verres conducteurs ioniques. Ces verres sont particulièrement adaptés à une utilisation en tant qu'électrolytes dans les microsystèmes. Le Lipon, matériau obtenu par pulvérisation sous atmosphère d'azote d'une cible de Li_3PO_4 , est considéré depuis quelques années comme le meilleur compromis entre les diverses propriétés recherchées pour des couches minces de verre conducteur ionique. Cependant l'influence des conditions expérimentales sur les propriétés des couches minces de LiPON est peu décrite dans la littérature. Durant cette étude, nous avons pour premier objectif d'étudier les variations de propriétés de ces couches minces en fonction de l'évolution des différents paramètres de dépôt. Comme second objectif, nous souhaitons également vérifier la faisabilité de la nitruration de verres borates et observer son effet éventuel sur les couches minces déposées.

Pour mener à bien cette étude, nous avons dans un premier temps développé un banc de mesures de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation de conducteurs ioniques en couches minces. Ce banc de mesures a été conçu de façon à être le plus polyvalent et évolutif possible.

Nous avons constaté que la conductivité ionique des dépôts de LiPON augmente avec :

- la diminution de la puissance de pulvérisation.
- l'augmentation de la pression d'azote.
- la diminution de la distance cible-substrat (tant que cette distance reste suffisante pour éviter un contact entre la partie intense du plasma et la surface de la couche mince en croissance).
- l'utilisation de cibles de forte densité apparente.

Ces augmentations de conductivité ionique s'accompagnent d'une augmentation de la quantité d'azote incorporée aux couches minces. L'augmentation de la conductivité ionique avec la densité apparente des cibles est très importante pour une utilisation industrielle puisqu'elle permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus grandes. Comme il est déjà décrit dans la littérature, nous avons constaté la bonne stabilité électrochimique du LiPON et sa faible conductivité électronique. Nous avons également donné des informations sur les variations de la transmission optique des dépôts.

Quelques éléments de compréhension ont été apportés sur le mécanisme d'incorporation de l'azote dans les couches minces. Le mécanisme présenté dans la littérature, impliquant une réaction de surface entre la couche mince en croissance et les ions azote du plasma, ne semble pas pouvoir expliquer les variations de composition des couches minces lors de la modification de la distance cible-substrat. Nous avons proposé un nouveau mécanisme mettant en jeu un phénomène d'empoisonnement de la cible comme celui qui peut être observé lors du dépôt d'un oxyde à partir d'une cible métallique sous atmosphère Ar-O_2 .

Le second but de cette étude était de déterminer si la nitruration de verres borates était réalisable avec la même technique et si elle avait une influence bénéfique sur la conductivité ionique des dépôts. La première partie de cet objectif a été remplie avec la constatation de la présence d'une quantité non négligeable d'azote dans les couches minces. En revanche, l'apparition d'une pollution des dépôts par du fer ne nous a pas permis de conclure sur les effets de cette addition d'azote sur la conductivité ionique. La conductivité ionique semble meilleure pour les dépôts contenant de l'azote mais nous ne savons pas si c'est le résultat de l'influence directe de l'azote ou bien une conséquence de son interaction avec le phénomène de pollution par le fer. Pour pouvoir répondre à cette question, d'autres études devront être réalisées sur un système exempt de toute pollution.

Pour conclure, les objectifs initiaux de ces travaux ont été partiellement atteints. Nous avons réalisé une étude complète du LiPON en étudiant précisément l'influence des différents paramètres de dépôt sur les propriétés des couches minces de ce matériau. Le choix des paramètres de dépôt dans une installation industrielle est crucial. Une vitesse de dépôt importante permettant une meilleure productivité est nécessaire sans pour autant induire une détérioration de la conductivité ionique du matériau. Nous avons montré que la densité de la cible, et donc sa méthode de fabrication, joue un rôle primordial sur les résultats obtenus. Cette observation présente un intérêt industriel indiscutable, une densité élevée permettant d'augmenter à la fois la vitesse de dépôt et la conductivité ionique. Le mécanisme à l'origine de la nitruration des couches minces n'a pas encore été identifié avec certitude, d'autres études seront nécessaires pour le comprendre. De plus, en comparant les diverses données de la littérature, on constate qu'à une concentration en azote donnée ne correspond pas une conductivité ionique particulière. D'autres caractéristiques non encore étudiées doivent influencer la conductivité ionique des dépôts. Par ailleurs, nous avons prouvé qu'il est possible de nitrurer des couches minces de verres borates. Bien que l'incorporation d'azote semble avoir un effet favorable sur la conductivité ionique de ces couches, d'autres travaux seront nécessaires pour compléter cette étude.

Références bibliographiques

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, and G. Meunier, « Les microgénérateurs : micropiles et microbatteries », *Techniques de l'ingénieur*, 1998, D3342.
- [2] Y.S. Yoon, W.I. Cho, J.H. Lim, and D.J. Choi, « Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films », *J. Power Sources*, 2001, **101**, p. 126–129.
- [3] J.H. Lim, D.J. Choi, H.-K. Kim, W.I. Cho, and Y. Soo, « Thin film supercapacitors using a sputtered RuO₂ electrode », *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **143(3)**, p. A275–A278.
- [4] M. Martin and F. Faverjon, « A multilayer semi-industrial vacuum deposition equipment for producing ultrathin batteries », *Thin Solid Films*, 2001, **398-399**, p. 572–574.
- [5] R.B. Goldner, F.O. Arntz, G. Berera, T.E. Haas, G. Wei, K.K. Wong, and P.C. Yu, « A monolithic thin-film electrochromic window », *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**, p. 617–627.
- [6] C. Brigouleix, « Élaboration et étude de couches minces électrochromes déposées par pulvérisation cathodique. Mise en oeuvre de démonstrateurs sur substrat flexible. », Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, 2003.
- [7] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, and R.A. Zuhr, « Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries », *J. Power Sources*, 1993, **43-44**, p. 103–110.
- [8] J.B. Bates and N.J. Dudney, « Method of making an electrolyte for an electrochemical cell », brevet n°5512147, Etats-Unis, 30 Avril 1996.
- [9] A. Levasseur, M. Kbala, P. Hagenmuller, G. Couturier, and Y. Danto, « Elaboration and characterization of lithium conducting thin film glasses », *Solid State Ionics*, 1983, **9-10**, p. 1439–1444.
- [10] A. Bunde, K. Funke, and M.D. Ingram, « Ionic glasses : History and challenges », *Solid State Ionics*, 1998, **105**, p. 1–13.

- [11] J.L. Souquet, A. Kone, and M. Levy, « Theory and applications of amorphous solid for electrochemical cells », In Balkanski M. Akridge J.R., editor, *Solid state microbatteries*, p. 301, New York, (1990).
- [12] M. Massot, « Les verres conducteurs ioniques - Propriétés et applications », *Mécanique Matériaux Electricité*, 1991, **437**, p. 15.
- [13] A. Pradel and M. Ribes, « Ionic Conductive Glasses », *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 1989, **3**, p. 45–56.
- [14] H.L. Tuller, D.P. Button, and D.R. Uhlmann, « Fast ion transport in oxide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **40**, p. 93–118.
- [15] O.L. Anderson and D.A. Stuart, « Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods. », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1954, **37**, p. 573–580.
- [16] D. Ravaine and J.L. Souquet, « A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. Part 1 : Correlation of the ionic conductivity with the chemical potential of alkali oxide in oxide glasses. », *Phys. Chem. Glasses*, 1977, **18(2)**, p. 27–31.
- [17] S.W. Martin and C.A. Angell, « Dc and ac conductivity in wide composition range $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, **83**, p. 185–207.
- [18] A.K. Jonscher, « The 'universal' dielectric response », *Nature*, 1977, **267**, p. 673–679.
- [19] A. Bunde, M.D. Ingram, and P. Maass, « The dynamic structure model for ion transport in glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **172-174**, p. 1222–1236.
- [20] K. Funke, « Jump relaxation in solid electrolytes », *Prog. Solid Stat. Chem.*, 1993, **22**, p. 111–195.
- [21] B. Durand, G. Taillades, A. Pradel, M. Ribes, J.C. Badot, and N. Belhadj-Tahar, « Frequency dependence of conductivity in superionic coconducting chalcogenide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **172-174**, p. 1306–1314.
- [22] P. Pendzig and W. Dieterich, « Dispersive transport and dipolar effect in ionic glasses », *Solid State Ionics*, 1998, **105**, p. 209–216.
- [23] A. Bunde, K. Funke, and M.D. Ingram, « A unified site relaxation model for ion mobility in glassy materials », *Solid State Ionics*, 1996, **86-88**, p. 1311–1317.
- [24] K. Funke and R.D. Banhatti, « Modelling frequency-dependent conductivities and permittivities in the framework of the MIGRATION concept », *Solid State Ionics*, 2004, in press.
- [25] A. Levasseur, M. Kbala, J.C. Brethous, and J.M. Réau, « Etudes électriques et raman des verres du système $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4$ », *Solid State Comm.*, 1979, **32**, p. 839–844.
- [26] Y. Ito, K. Miyauchi, and T. Oi, « Ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ », *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **57**, p. 389–400.

- [27] J.-C. Brethous, A. Levasseur, J.-P. Bonnet, and P. Hagenmuller, « Correlation entre la conductivité ionique et la concentration en ions alcalins dans les borates de lithium vitreux », *Solid State Ionics*, 1982, **6**, p. 97–101.
- [28] P. Dzwonkowski, M. Eddrief, C. Julien, and M. Balkanski, « Electrical a.c. conductivity of B_2O_3 - xLi_2O glass thin films and analysis using the electric modulus formalism », *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 1991, **8**, p. 193–200.
- [29] M. Ganguli and K.J. Rao, « Studies on the Effect of Li_2SO_4 on the structure of Lithium Borate Glasses », *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, p. 920–930.
- [30] A. Levasseur, B. Calès, J.-M. Réau, and P. Hagenmuller, « Conductivite ionique du lithium dans les verres du système B_2O_3 - Li_2O - $LiCl$ », *Mat. Res. Bul.*, 1978, **13**, p. 205–209.
- [31] P.R. Gandhi, V.K. Deshpande, and K. Singh, « Conductivity enhancement in Li_2SO_4 incorporated $Li_2O : B_2O_3$ glass system », *Solid State Ionics*, 1989, **36**, p. 97–102.
- [32] M. Ganguli and K.J. Rao, « Studies of ternary Li_2SO_4 - Li_2O - P_2O_5 glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **243**, p. 251–267.
- [33] A. Levasseur, J.C. Brethous, J.M. Réau, and P. Hagenmuller, « Synthesis and characterization of new solid electrolyte conductors of lithium ions », *Solid State Ionics*, 1980, **1**, p. 177–186.
- [34] M. Ménétrier, C. Estournès, A. Levasseur, and K.J. Rao, « Ionic conduction in B_2S_3 - Li_2S - LiI glasses », *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**, p. 1208–1213.
- [35] J.J. Kennedy, S. Sahami, S.W. Shea, and Z. Zhang, « Preparation and conductivity measurements of SiS_2 - Li_2S glasses doped with $LiBr$ and $LiCl$ », *Solid State Ionics*, 1986, **18-19**, p. 368–371.
- [36] S. Kondo, K. Takada, and Y. Yamamura, « New lithium ion conductors based on Li_2S - SiS_2 system », *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**, p. 1183–1186.
- [37] M. Balkanski, « Application of superionic conductors in microbatteries and elsewhere », dans *Atomic diffusion in disordered materials*, p. 239–295, (1998).
- [38] O. Tillement, « Solid state ionics electrochemical devices », *Solid State Ionics*, 1994, **68**, p. 9–33.
- [39] A. Sator, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1952, **234**, p. 2283.
- [40] J.H. Kennedy, « Thin film solid electrolyte systems », *Thin Solid Films*, 1977, **43**, p. 41–92.
- [41] C. Julien, B. Yebka, and J.P. Guesdon, « Solid-state lithium microbatteries », *Ionics*, 1995, **1**, p. 316.
- [42] S.D. Jones and J.R. Akridge, « Thin film rechargeable Li batteries », *Solid State Ionics*, 1994, **69**, p. 357–368.

- [43] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, and B. Wang, « Thin-Film Lithium Batteries », In T. Osaka and M. Datta, editors, *New Trends in Electrochemical Technology : Energy Storage in Electronics*, volume 1, p. 453–485, Gordon and Breach, Singapour, (2000).
- [44] J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N.J. Dudney, and C.F. Luck, « Rechargeable thin-film lithium batteries », *Solid State Ionics*, 1994, **70-71**, p. 619–628.
- [45] Y.-S. Park, S.-H. Lee, B.-I. Lee, and S.-K. Joo, « All-solid-state Lithium thin-film rechargeable battery with lithium manganese oxyde », *Electrochem. Solid St.*, 1999, **2(2)**, p. 58–59.
- [46] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, « Thin film solid electrolyte end its application to secondary lithium cell », *Solid State Ionics*, 1983, **9-10**, p. 1445–1448.
- [47] L. Jourdain, J.L. Souquet, V. Delord, and M. Ribes, « Lithium solid state glass-based microgenerators », *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**, p. 1490–1494.
- [48] M. Balkanski, C. Julien, and J.Y. Emery, « Integrable lithium solid-state microbatteries », *J. Power Sources*, 1989, **26**, p. 615–622.
- [49] C. Julien, I. Samaras, M. Tsakiri, and P. Dzwonkowski, « Lithium Insertion in In-Se Films and Applications in Microbatteries », *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 1989, **3**, p. 25–29.
- [50] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, « New Positive electrode Materials for Lithium Thin Film Secondary Batteries », *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 1989, **3**, p. 19–23.
- [51] H. Ohtsuka and J.-I. Yamaki, « Electrical characteristics of $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ thin films », *Solid State Ionics*, 1989, **35**, p. 201–206.
- [52] B. Wang, J.B. Bates, B.C. Sales, and R.A. Zuhr, « Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes », *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143(10)**, p. 3203–3213.
- [53] S.-H. Lee, P. Liu, C.E. Tracy, and D.K. Benson, « All-solid-state rocking chair lithium battery on a flexible Al substrate », *Electrochem. Solid St.*, 1999, **2(9)**, p. 425–427.
- [54] P. Birke, W.F. Chu, and W. Weppner, « Materials for lithium thin-film batteries for application in silicon technology », *Solid State Ionics*, 1997, **93**, p. 1–15.
- [55] A. Gerouki and R.B. Goldner, « High reflectivity modulation electrochromic windows », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1999, **548**, p. 679–685.
- [56] H. Unuma, K. Komori, and S. Sakka, « Electrical conductivity and chemical durability in alkali-silicate oxynitride glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **95-96**, p. 913–920.
- [57] R.E. Loehman, « Preparation and properties of oxynitride glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **56**, p. 123–134.
- [58] S. Sakka, « Oxynitride Glasses », *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1986, **16**, p. 29–46.

- [59] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, and C.F. Luck, « Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films », *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**, p. 647–654.
- [60] A. Pradel, T. Pagnier, and M. Ribes, « Effect of rapid quenching on electrical properties of lithium conductive glasses », *Solid State Ionics*, 1985, **17**, p. 147–154.
- [61] J.B. Bates and N.J. Dudney, « Electrolyte for an electrochemical cell », brevet n°5597660, Etats-Unis, 28 Janvier 1997.
- [62] J.B. Bates, « Protective lithium ion conducting ceramic coating for lithium metal anodes and associate method », brevet n°5314765, Etats-Unis, 24 Mai 1994.
- [63] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, and C.F. Luck, « Thin film battery and method for making same », brevet n°5338625, Etats-Unis, 16 Août 1994.
- [64] J.B. Bates, « Rechargeable lithium battery for use in applications requiring a low to high power output », brevet n°5612152, Etats-Unis, 18 Mars 1997.
- [65] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, and C.F. Luck, « Electro-optical device including a nitrogen containing electrolyte », brevet n°5455126, Etats-Unis, 3 Octobre 1995.
- [66] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, and G.R. Gruzalski, « Thin-film rechargeable lithium batteries », *J. Power Sources*, 1995, **54**, p. 58–62.
- [67] C. Lee, S.A. Akbar, and C.O. Park, « Potentiometric CO₂ gas sensor with lithium phosphorous oxynitride electrolyte », *Sensors and Actuators B*, 2001, **80**, p. 234–242.
- [68] H.-K. Kim, S.-H. Cho, Y.-W. Ok, and T.-Y. Seong, « All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes », *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2003, **21(3)**, p. 949–952.
- [69] R.K. Brow, M.R. Reidmeyer, and D.E. Day, « Oxygen bonding in nitrated sodium- and lithium-metaphosphate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **99**, p. 178–189.
- [70] D.E. Day, « Structural role of nitrogen in phosphate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, **112**, p. 7–14.
- [71] B. Wang, B.S. Kwak, B.C. Sales, and J.B. Bates, « Ionic conductivities and structures of lithium phosphorus oxynitride glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **183**, p. 297–306.
- [72] D. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, and A. Quémenerais, « Characterization of nitrogen containing phosphates glasses by X-ray photoelectron spectroscopy », *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **103**, p. 35–44.
- [73] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, and F.X. Hart, « A stable thin-film lithium electrolyte : lithium phosphorus oxynitride », *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144(2)**, p. 524–532.
- [74] P. Birke and W. Weppner, « Change of the Oxidation State of Phosphorous in sputtered $\text{Li}_{3\pm x}\text{PO}_{4\pm y}$ and $\text{Li}_{3\pm x}\text{PO}_{4\pm y}\text{N}_z$ », *Ionics*, 1996, **2**, p. 75–79.

- [75] C. Wagner, « Galvanic cells with solid electrolytes involving ionic and electronic conduction », *Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinet.*, 1957, **7**, p. 361–377.
- [76] S. Döring, B. P., and W. Weppner, « Comparison between RF-sputtered and Electron Beam Evaporated Thin Electrode and Electrolyte Films for Application in Rechargeable Lithium Microbatteries », *Ionics*, 1997, **3**, p. 184–193.
- [77] N.-S. Roh, S.-D. Lee, and H.-S. Kwon, « Effects of deposition condition on the ionic conductivity and structure of amorphous lithium phosphorous oxynitrate thin film », *Scripta Mater.*, 2000, **42**, p. 43–49.
- [78] C.H. Choi, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Kim, Y.S. Yoon, and Y.S. Tak, « Radio-Frequency Magnetron Sputtering Power Effect on the Ionic Conductivities of LiPON Films », *Electrochem. Solid St.*, 2002, **5(1)**, p. A14–A17.
- [79] F. Vereda, N. Clay, A. Gerouki, R.B. Goldner, T. Haas, and P. Zerigian, « A study of electronic shorting in IBDA-deposited Lipon films », *J. Power Sources*, 2000, **89**, p. 201–205.
- [80] F. Vereda, R.B. Goldner, T.E. Haas, and P. Zerigian, « Rapidly Grown IBAD LiPON films with high Li-ion conductivity and electrochemical stability », *Electrochem. Solid St.*, 2002, **5(11)**, p. A239–A241.
- [81] S. Zhao, Z. Fu, and Q. Qin, « A solid-state electrolyte lithium phosphorous oxynitride film prepared by pulsed laser deposition », *Thin Solid Films*, 2002, **415**, p. 108–113.
- [82] B. Kim, Y.S. Cho, J.-G. Lee, K.-H. Joo, K.-O. Jung, J. Oh, B. Park, H.-J. Sohn, T. Kang, J. Cho, Y.-S. Park, and J.Y. Oh, « Ion-implantation modification of lithium-phosphorous oxynitride thin-film », *J. Power Sources*, 2002, **109**, p. 214–219.
- [83] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee, « Electrical conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride thin-films », *J. Power Sources*, 2003, **123**, p. 61–64.
- [84] S.-J. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee, « An all-solid-state thin film battery using LISIPON electrolyte and Si-V negative electrode films », *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**, p. 32–35.
- [85] K. Miyauchi, T. Oi, and T. Suganuma, « Lithium oxide based amorphous material and process for preparation thereof », brevet n°4390460, Etats Unis, 28 Juin 1983.
- [86] A. Magistris, G. Chiodelli, and M. Duclot, « Silver Borophosphate glasses : ion transport, thermal stability and electrochemical behaviour », *Solid State Ionics*, 1983, **9-10**, p. 611–616.
- [87] W.R. Grove, « On the electrochemical polarity of gases », *Philos. T. Roy. Soc. B (London)*, 1852, **142**, p. 87–102.
- [88] J. Granier and J. Besson, dans *9th Plansee Seminar*, 1977.

- [89] *Impedance Spectroscopy*, publié par Wiley-Interscience, édité par J. Ross MacDonald, (1987).
- [90] R.G. Linford, « Conductivity Studies », dans *Electrochem. Sci. Technol. Polymers*, p. 281–318, (1990).
- [91] P. Dhez, « Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X », *Techniques de l'ingénieur*, P1085.
- [92] T.C. Huang, R. Gilles, and G. Will, « Thin-films thickness and density determination from X-ray reflectivity data using a conventional powder diffractometer », *Thin Solid Films*, 1993, **230**, p. 99–101.
- [93] K. Utsumi, O. Matsunaga, and A. Kondo, « Effects of target density on sputtering characteristics », dans *Proceeding of The 3rd International Display Workshops FMCp-6*, volume 2, page 405, 1996.
- [94] B. Wang, W. Lauwerens, E. Wieers, L.M. Stals, H. Jiawen, and J.P. Celis, « Effect of power mode, target type and liquid nitrogen trap on the structure and tribological properties of MoS_x coatings », *Surface and Coatings Technology*, 2002, **153**, p. 166–172.
- [95] B. Heinz, « Sputter Target and Thin film defects », *Vacuum and Thin film*, 1999, **October**, p. 22.
- [96] K.-H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, and H.-J. Sohn, « Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte », *Solid State Ionics*, 2003, **160**, p. 51–59.
- [97] G.H. Frischat, W. Krause, and H. Hübenthal, « Preparation and Properties of Nitrogen-Containing Na₂O-B₂O₃ Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**, p. C10–C12.
- [98] P. Birke and W. Weppner, « Electrochemical analysis of thin film electrolytes and electrodes for application in rechargeable all solid state lithium microbatteries », *Electrochimica Acta*, 1997, **42(20-22)**, p. 3375–3384.

RÉSUMÉ en français

Des couches minces de verres conducteurs ioniques nitrurés ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron réactive haute fréquence. Les verres sont particulièrement adaptés à une utilisation en tant qu'électrolyte dans les microsystèmes électrochimiques et, dans le cas des verres phosphates, il a déjà été montré que l'incorporation d'azote au réseau vitreux augmentait considérablement la conductivité ionique des couches minces déposées. Pour commencer, l'appareillage de mesure permettant la caractérisation des propriétés de conduction des couches minces a été développé. Ensuite, une étude de l'influence des différents paramètres de dépôt sur les propriétés et la composition de couches minces de LiPON — un verre phosphate nitruré obtenu par pulvérisation d'une cible de Li_3PO_4 — a été réalisée. Enfin, une fois l'influence des paramètres de dépôt sur la nitruration connue, des essais de dépôt de verres borates nitrurés ont été entrepris.

Mots clés : Électrolyte solide Nitruration
Couches minces Pulvérisation
Conductivité ionique Densité cible
LiPON

TITLE in english

Nitridation of vitreous ionic conductors in thin films

SUMMARY in english

Thin films of nitrided ionic conducting glasses have been deposited by reactive rf magnetron sputtering. Glasses are particularly adapted for an use as electrolyte in electrochemical microsystems. In the case of phosphate glasses, it has already been shown that nitrogen incorporation in the vitreous network increases considerably the ionic conductivity of the deposited thin films. First of all, a measurement apparatus allowing the characterization of thin films conduction properties has been developed. Then, the influence of the deposition parameters on LiPON thin films composition and properties has been studied. LiPON is a nitrided phosphate glass obtained by sputtering of a Li_3PO_4 target under nitrogen atmosphere. Once the influence of deposition parameters known, preliminary tests of the deposition of nitrided borate glasses have been undertaken.

Keywords : Solid electrolyte Nitridation
Thin films Sputtering
Ionic conductivity Target density
LiPON

DISCIPLINE

Physicochimie de la matière condensée

ADRESSE des laboratoires

CEA Le Ripault, DMAT/SCMF/LIMO, B.P. n°16, 37260 Monts, France.

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB – CNRS),
Groupe Ionique du Solide, 87 av. Docteur A. Schweitzer, 33608 Pessac CEDEX, France.