HAL
open science

Élaboration et caractérisation de couches minces amorphes dérivées d'oxydes de cobalt et de nickel (LiCoO2 et LiNiO2) utilisables comme électrode positive dans des microgénérateurs électrochimiques

Hanane Benqlilou-Moudden

To cite this version:

Hanane Benqlilou-Moudden. Élaboration et caractérisation de couches minces amorphes dérivées d'oxydes de cobalt et de nickel (LiCoO2 et LiNiO2) utilisables comme électrode positive dans des microgénérateurs électrochimiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT : 1996BOR10581 . tel-00153528

HAL Id: tel-00153528

https://theses.hal.science/tel-00153528v1

Submitted on 11 Jun 2007

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.

N° d'ordre : 1549

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par Hanane BENQLILOU-MOUDDEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : **CHIMIE DU SOLIDE - SCIENCES DES MATERIAUX**

Titre : Elaboration et caractérisation de couches minces amorphes dérivées d'oxydes de cobalt et de nickel ($LiCoO_2$ et $LiNiO_2$) utilisables comme électrode positive dans des générateurs électrochimiques

---

Soutenue le **22 juillet 1996**

Après avis de :

J.P BESSE	Rapporteurs
A. NADIRI	

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	J. ETOURNEAU	Professeur	Président
	J. P BESSE	Directeur de Recherche au CNRS	Examinateurs
	H. GASPAROUX	Professeur	
	A. LEVASSEUR	Professeur	
	A. NADIRI	Professeur	
	J. SARRADIN	Ingénieur de Recherche au CNRS	

- 1996 -

A mon père Ahmed Benklilou
A ma mère Latifa Benkirane

A Adnane

A mes frères et sœurs
et à tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été réalisé dans le groupe « Ionique du Solide », interface entre l'institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de BORDEAUX, dirigée par Monsieur le Professeur H. GASPAROUX. Qu'ils veuillent agréer ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger cette thèse.

Tous mes remerciements vont à Monsieur J. P. BESSE, Directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux de l'Université de Clermont-Ferrand, qui a bien voulu mobiliser son temps et ses compétences pour être rapporteur et membre du jury.

Monsieur A. NADIRI, Professeur à l'Université de MEKNES (Maroc) me fait l'honneur d'être rapporteur et de participer à mon jury de thèse. Qu'il soit assuré de mes sincères remerciements.

Je remercie également Monsieur J. SARRADIN, Ingénieur de Recherche CNRS, au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (Université de MONTPELLIER), qui a accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Monsieur A. LEVASSEUR, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de BORDEAUX, a su diriger mes recherches et me faire profiter tout au long de ce travail de sa grande expérience et de son dynamisme, avec toujours beaucoup de disponibilité et de gentillesse. Je lui exprime ici ma profonde reconnaissance.

Monsieur G. BLONDIAUX, Directeur de recherche CNRS au centre de recherche par irradiation à ORLEANS, a su me faire découvrir tous les mystères des techniques d'analyses nucléaires et me faire partager sa grande expérience dans ce domaine. Qu'il en soit vivement remercié.

Je remercie également Madame D. GONBEAU, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de PAU et des Pays de l'Adour grâce à qui la partie XPS occupe une place si importante dans ce travail. Qu'elle soit également remerciée pour la disponibilité et la patience dont elle a fait preuve pour la réalisation et l'interprétation des spectres et pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues.

Je remercie Madame G. PFISTER-GUILLOUZO pour le grand intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour tous les précieux conseils qu'elle nous a donnés concernant l'interprétation des résultats XPS.

J'en profite pour remercier J. C. DUPIN qui a étroitement collaboré à la réussite de la partie XPS : il a su consacrer le temps nécessaire pour l'obtention de ces résultats très intéressants qui prendront une part importante dans sa propre thèse.

Mes remerciements vont également à P. VINATIER, maître de conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de BORDEAUX, pour ses conseils judicieux et pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues.

Pour la qualité des moyens mis à notre disposition pour les études électrochimiques, nous tenons à remercier C. DELMAS, co-responsable du groupe « Ionique du Solide ».

Je n'oublierai pas G. COUTURIER, Professeur à l'IUT A, pour sa précieuse aide et les fructueuses discussions concernant le comportement électrique de nos matériaux.

Je remercie également B. DESBAT, Directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, pour sa disponibilité, ses conseils, sa gentillesse et pour sa précieuse aide en matière de spectroscopie infrarouge.

Qu'il me soit permis de remercier, pour leur soutien scientifique et amical, tous les chercheurs, les techniciens et les ingénieurs du laboratoire et extérieur au laboratoire qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier, pour leur formidable esprit d'entraide et de camaraderie mes collègues étudiants du Groupe Ionique du Solide.

Je remercie vivement l'ANVAR, la commission des communautés Européennes et la région Aquitaine pour l'aide matérielle apporté à ce travail.

Enfin une très grande part de mes remerciements vont à Adnane MOUDDEN, mon époux, pour son soutien moral quotidien. Je lui suis très reconnaissante de la patience dont il a fait preuve !

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

Bibliographie 3

CHAPITRE I : PRESENTATION GENERALE 4

I.1 Principe de fonctionnement d'un générateur lithium//matériau d'intercalation 5

I.2 Caractéristiques d'un générateur électrochimique 5

I.3 Critères de choix des différents matériaux constituant un générateur électrochimique 7

I.3.1 L'électrode négative 7

I.3.2 L'électrolyte 9

I.3.3 L'électrode positive 10

I.4. Objectifs de cette étude 16

Bibliographie du chapitre I 17

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 21

II.1 Principe de la pulvérisation cathodique, élaboration des cibles et conditions de préparation des films minces 22

II.1.1 Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence 22

II.1.1.1 Pulvérisation diode continue 22

II.1.1.2 Pulvérisation diode radiofréquence 23

II.1.1.3 Pulvérisation à cible magnétron 23

II.1.1.4 Pulvérisation réactive 27

II.1.2 Dispositif utilisé dans le cadre de ce travail 27

II.1.3 Elaboration des cibles et conditions de dépôt 28

II.1.3.1 Synthèse des différents oxydes constituant les cibles 28

II.1.3.2 Elaboration des cibles des matériaux d'électrode positive 29

II.1.3.3 Conditions de dépôt utilisées en pulvérisation cathodique radiofréquence 29

II.2. Spectroscopie des réactions nucléaires 30

II.2.1 Principe de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et limitations 31

II.2.1.1 Principe 31

II.2.1.2 Limitations de la technique 34

II.2.2 Principe de la spectroscopie d'émission de rayonnement gamma prompt (PIGE) et méthode de dosage 35

II.2.2.1 Principe 35

II.2.2.2 Méthode de dosage 37

II.2.3 Principe de l'analyse par réaction nucléaire (d, p) 40

II.2.3.1 Principe de l'analyse quantitative 40

II.3 Spectroscopie infrarouge en réflexion spéculaire 43

II.3.1 Rappels théoriques 44

II.3.1.1 Les constantes optiques 44

II.3.1.2 Composantes transverse et longitudinale d'un mode polaire 46

II.3.2 Exploitation des résultats expérimentaux 47

II.4 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS OU ESCA) 49

II.4.1 Principe de base de la technique XPS 49

II.4.2 Information spectrale 51

II.4.3 Déplacement chimique 52

II.4.4 Traitement numérique des données XPS 54

Bibliographie du chapitre II 56

CHAPITRE III : ETUDE DE $LiCoO_2$ EN COUCHE MINCE 58

III.1 Analyses élémentaires des films minces Li_xCoO_{2+y} 58

III.1.1 Analyse quantitative des films minces par RBS 58

III.1.1.1 Conditions expérimentales 58

III.1.1.2 Résultats expérimentaux 59

III.1.2 Détermination du taux de lithium dans les couches minces Li_xCoO_{2+y} par analyse PIGE 61

III.1.3 Dosage du carbone dans les couches minces Li_xCoO_{2+y} à l'aide de l'analyse (d, p) 66

III.2 Analyse semi-quantitative des films minces de Li_xCoO_{2+y} par spectroscopie des électrons AUGER. 68

III.2.1 Principe 68

III.2.2 Analyse semi-quantitative 70

III.3 Morphologie des couches minces Li_xCoO_{2+y} 72

III.4 Etude des couches minces Li_xCoO_{2+y} par diffraction X et par diffraction des électrons 73

III.4.1 Etude par diffraction X de couches minces recuites à 600°C 75

III.4.2 Diffraction électronique 79

III.5 Caractérisation des films minces de Li_xCoO_{2+y} par spectroscopie infrarouge 83

III.5.1 Spectres de référence 83

III.5.2 Etude des films minces Li_xCoO_{2+y} 90

Conclusion 98

III.6 Caractérisation par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des films minces Li_xCoO_{2+y} 99

III.6.1 Remarques préliminaires 99

III.6.2 Conditions expérimentales 99

III.6.3 Etude des composés de références 100

III.6.3.1 Etude de $LiCoO_2$ massif polycristallin 100

III.6.3.2 Etude des produits de la désintercalation et de la réintercalation du lithium dans $LiCoO_2$ cristallisé ($Li_{0,6}CoO_2$ et $Li_{0,9}CoO_2$) 104

III.6.4 Analyse des films minces Li_xCoO_{2+y} 104

III.6.5 Désintercalation et intercalation électrochimique du lithium dans les couches minces Li_xCoO_{2+y}. 112

Conclusion 118

III.7 Etude des propriétés électriques des films minces Li_xCoO_{2+y} 119

III.7.1 Modèle de MOTT 119

III.7.2 Modèle de J. Y. W. SETO 122

III.7.3 Etude expérimentale des propriétés électriques des films minces Li_xCoO_{2+y} 127

Conclusion 131

III.8 Etude électrochimique 132

III.8.1 Cyclage intensiostatique en continu du système $Li//Li_{0,8}CoO_{2,7}$ (film mince) 132

III.8.2 Cyclage à l'équilibre thermodynamique du système $Li//Li_{0,8}CoO_{2,7}$ 132

III.8.3 Evolution de la capacité massique du système $Li//Li_{0,8}CoO_{2,7}$ 134

Discussion et conclusion 137

Bibliographie du chapitre III 140

CHAPITRE IV : ETUDE DE $LiNiO_2$ EN COUCHE MINCE 145

IV.1 Analyses élémentaires des couches minces Li_xNiO_z 145

IV.2 Analyse semi-quantitative des films minces Li_xNiO_z par spectroscopie des électrons AUGER 145

IV.3 Analyses structurales des couches minces Li_xNiO_z par RX, TEM et IR 148

IV.3.1 Etude par diffraction des rayons X 148

IV.3.2 Etude par diffraction électronique 148

IV.3.3 Caractérisation des films minces de Li_xNiO_z par spectroscopie infrarouge 152

IV.4 Etude électrique 154

IV.5 Etude électrochimique des systèmes $Li//Li_xNiO_z$ (films minces) 154

Conclusion 158

Bibliographie du chapitre IV 159

CHAPITRE V : ETUDE DE $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ EN COUCHE MINCE 160

V.1 Analyses élémentaires des films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ 160

V.1.1 Analyse quantitative des films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ par RBS 160

V.1.2 Analyse quantitative des films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ par PIGE 160

V.2 Analyse semi-quantitative des films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ par spectroscopie des électrons AUGER 165

V.3 Analyses structurales : RX et TEM 165

V.3.1 Etude par diffraction des rayons X 165

V.3.2 Etude par diffraction des électrons (TEM) 168

V.4 Etude des propriétés électriques 170

V.5 Etude électrochimique 173

Conclusion 175

Bibliographie du chapitre V 176

Conclusion générale 177

INTRODUCTION GENERALE

Les recherches sur les accumulateurs connaissent un renouveau considérable sous l'impulsion d'une demande croissante en matière d'alimentation autonome en énergie électrique. Elle concerne le véhicule électrique, plus que jamais d'actualité, les biens de consommation courante : appareils photos, calculatrices, camescopes, outils portables. Elle concerne également certains dispositifs miniaturisés, dont la consommation en électricité est faible : la micro-informatique (maintien de mémoire, horloge interne), la domotique (commande à distance d'appareils ou de systèmes domestiques), la monétique...etc. Dans un avenir plus lointain le génie biomédical nécessitera des alimentations miniatures très performantes pour des systèmes implantés.

Ces petits systèmes sont à l'origine de la miniaturisation des générateurs électrochimiques.

Les premiers microgénérateurs au lithium comportaient un matériau d'électrode positive à base de sulfures ou d'oxysulfures (1-6), ces systèmes dérivaient en fait de l'utilisation de TiS_2 qui était, il y a une dizaine d'année, l'archétype des matériaux d'électrode positive.

D'autre part, de très nombreux travaux ont eu lieu sur des matériaux massifs à base d'oxydes. Au laboratoire, C. DELMAS et son équipe ont développé de nombreuses familles de matériaux dérivés de $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ et de V_2O_5 (7-9). Ces oxydes donnent, lorsqu'ils sont associés au lithium, des potentiels supérieurs à ceux que l'on obtient avec des sulfures ; puissance et énergie sont donc, par là même, augmentées.

Ce travail fait suite aux travaux de R. DORMOY sur des oxysulfures de titane (1) et d'E. SCHMIDT sur des oxysulfures de molybdène (2).

Les oxysulfures de titane ont fait l'objet d'un dépôt de brevet et ont été à la base d'un transfert de technologie puis d'un développement industriel par la société HEF à Saint Etienne.

L'objectif de ce travail est l'étude de nouveaux matériaux d'électrode positive amorphes sous forme de couche mince, dérivés des oxydes $LiMO_2$ (M : Co ou Ni).

Ces nouveaux matériaux devraient permettre de réaliser des microgénérateurs au lithium ou de type lithium-ion présentant des performances attractives.

Une brève présentation des générateurs électrochimiques fera l'objet du premier chapitre. Le principe de fonctionnement de ces systèmes sera rappelé. Le choix des matériaux constituant le microgénérateur et l'objectif de ce travail seront développés.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des techniques expérimentales utilisées aussi bien pour la réalisation des films minces que pour leurs caractérisations.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de $LiCoO_2$. La première partie de ce chapitre traitera de la caractérisation élémentaire des couches minces Li_xCoO_{2+y} ($0,7 \leq x \leq 1$ et $0,4 \leq y \leq 0,7$) par différentes techniques (réactions nucléaires, analyses chimiques et spectroscopie des électrons AUGER).

Une approche texturale et structurale de ces couches minces sera ensuite effectuée à l'aide de techniques microscopiques (MEB-MET), diffractométriques et spectroscopique (IR).

L'évolution thermique de la conduction électronique sera décrite et discutée, suivie d'une étude par XPS réalisée sur différentes compositions de couches minces. Cette dernière permettra de mieux comprendre leur comportement électrique et électrochimique.

Le quatrième chapitre sera consacré à la caractérisation physico-chimique des couches minces Li_xNiO_z ($0,6 \leq x \leq 0,8$ et $2 \leq z \leq 2,2$). Une analyse élémentaire par RBS, PIGE et spectroscopie des électrons AUGER, ainsi qu'une étude structurale par différentes techniques (MET, RX et spectroscopie infrarouge) seront développées. Les propriétés électriques et électrochimiques de ces matériaux seront ensuite décrites.

Le cinquième chapitre sera consacré à la caractérisation physique et chimique des couches minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ ($0,5 \leq x \leq 0,7$; $0,3 \leq y \leq 0,4$ et $2 \leq z \leq 2,1$). Nous présenterons les résultats des analyses élémentaires et des études par diffraction des rayons X et des électrons, apportant des renseignements sur la structure de ces couches minces. Nous développerons ensuite les résultats obtenus lors des études électriques et électrochimiques réalisées sur différentes compositions de couches minces.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. DORMOY,
Thèse Université Bordeaux I (1990).

2. E. SCHMIDT,
Thèse Université Bordeaux I (1993).

3. J. R. AKRIDGE and H. VOURLIS,
Solid State Ionics, **18-19**, 1082 (1986).

4. S. D. JONES and R. AKRIDGE,
Solid State Ionics, **53-56**, 628 (1992).

5. S. D. JONES and R. AKRIDGE,
Solid State Ionics, **69**, 357 (1994).

6. J. B. BATES, G. R. GRUZALSKI, N. D. J. DUDNEY, C. F. LUCK and XIAOHUA YU,
Solid State Ionics, **70-71**, 619 (1994).

7. I. SAADOUNE,
Thèse Université Bordeaux I (1992).

8. A. ROUGIER,
Thèse Université Bordeaux I (1995).

9. H. COGNAC-AURADOU,
Thèse Université Bordeaux I (1993).

CHAPITRE I

PRESENTATION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire est exclusivement axé sur des matériaux amorphes sous forme de couches minces et utilisables dans des microgénérateurs électrochimiques, qu'il convient au préalable de définir. Le terme microgénérateur désignera un générateur constitué de matériaux ayant une épaisseur de l'ordre du micromètre et une aire de l'ordre du cm^2.

Le principe général d'un générateur électrochimique au lithium repose sur la conversion réversible* d'une énergie chimique en énergie électrique, au travers de deux réactions électrochimiques, mettant simultanément en jeu le transfert d'électrons et des modifications chimiques des composés en présence. Un générateur électrochimique est constitué d'une électrode positive, d'un électrolyte (liquide ou solide) et d'une électrode négative.

Les trois matériaux constituant un générateur électrochimique doivent répondre à un certain nombre de critères et de contraintes. Ce mariage à trois (un couple au sens électrochimique du terme et un intermédiaire : l'électrolyte) est difficile. Beaucoup d'associations ont existé, mais bien peu ont connu un grand succès. Il y a cependant quelques beaux exemples : les piles $Zn//MnO_2$ salines ou alcalines, les accumulateurs $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ et Ni//Cd. Plus récemment, des générateurs au lithium sont apparus, porteurs de beaucoup d'espoirs.

Examinons plus en détail le principe et les différentes parties d'un générateur électrochimique au lithium, qui seul sera pris en compte dans ce travail.

* Seule la conversion réversible de l'énergie chimique en énergie électrique sera prise en compte dans ce travail ; les termes microgénérateurs et microaccumulateurs seront donc synonymes. Lorsque cette conversion n'est pas réversible on utilise le terme pile ou micropile.

I.1 Principe de fonctionnement d'un générateur lithium//matériau d'intercalation

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique est représenté par la figure (I.1).

Lors de la décharge, à l'électrode négative (lithium), la réaction d'oxydation produit des ions lithium et des électrons. Ces électrons sont acheminés par l'intermédiaire d'un collecteur vers le circuit d'utilisation extérieur. Les ions traversent l'électrolyte pour s'intercaler dans le matériau hôte, où les électrons viennent réduire un ou plusieurs éléments. Lors de la charge, la réaction inverse se produit et on observe alors une réduction au sein de l'électrode négative alors que, cette fois-ci, l'électrode positive est le siège d'une oxydation. Si la réaction est parfaitement réversible, le système revient à l'état initial.

I.2 Caractéristiques d'un générateur électrochimique

Les performances d'un générateur électrochimique sont généralement caractérisées par :

- **Sa capacité Q** (en Ah), donnée par :

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

avec :

I : courant traversant le générateur (A)

t : durée de passage du courant (h)

m : masse du matériau actif électrochimiquement

M : masse molaire du matériau actif

F : nombre de Faraday (96500 C)

Δx : nombre d'ions lithium intercalés dans le matériau hôte.

- **Son énergie massique W** (en Wh/kg) définie par la relation :

$$W = \frac{1}{m}\int_0^t V.I.dt = \frac{F}{3600M}\int_{\Delta x} V.dx$$

V : Tension du générateur (volt)

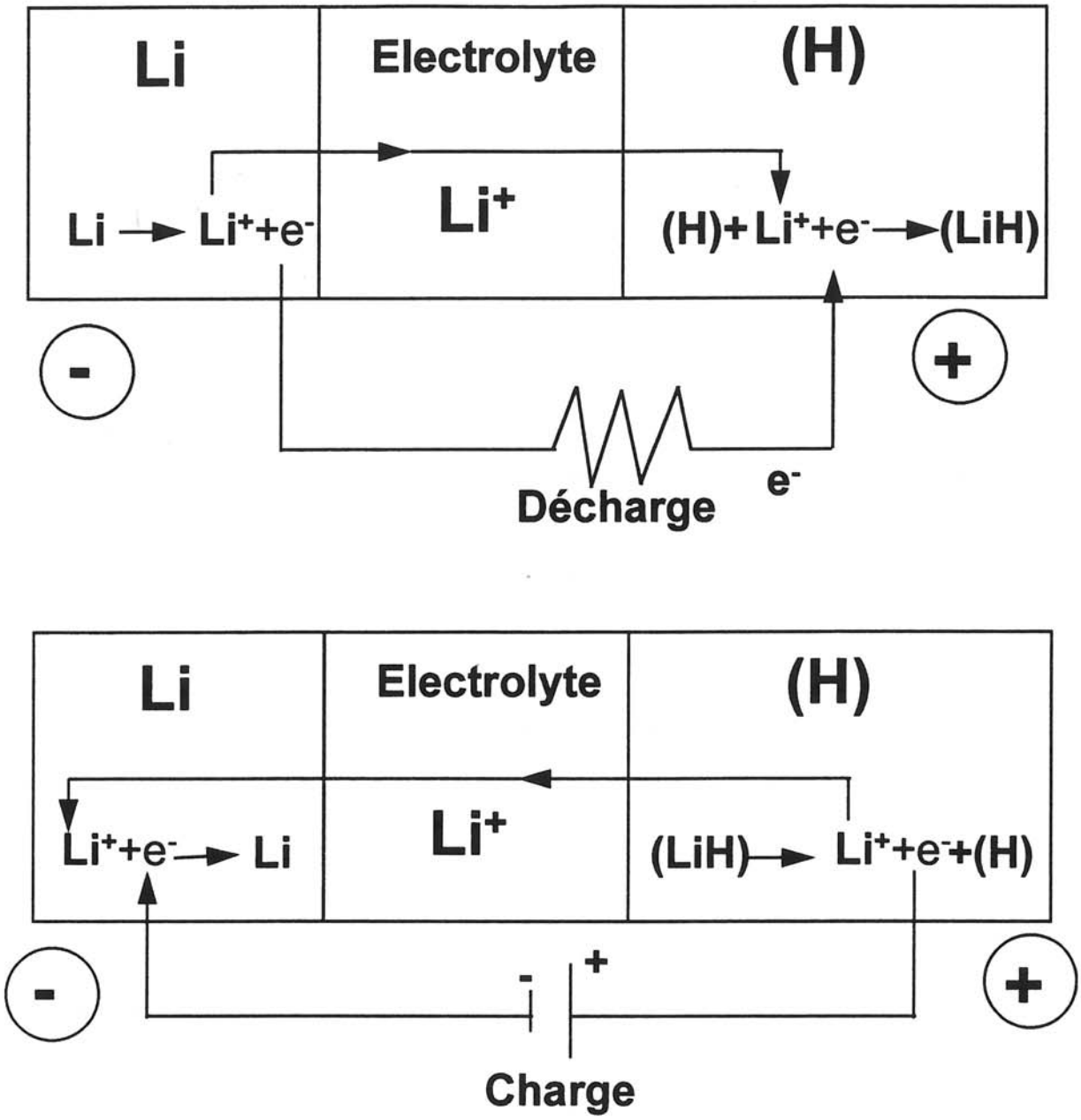


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique au lithium (H représente un matériau hôte).

- **Sa puissance massique P** (en W/kg), définie par la relation :

$$P = (1/m).UI$$

Energie et puissance peuvent également être rapportées à l'unité de volume : un générateur est alors caractérisé par une énergie et une puissance volumique.

Cependant, en fonction de son domaine d'application, un générateur devra présenter d'autres caractéristiques. Par exemple, dans le cadre de ce travail, un microgénérateur a par nature une capacité réduite ; sa rechargeabilité et son aptitude à cycler correctement seront primordiales. Pour pouvoir être intégré dans des systèmes miniaturisés, il devra être d'une très grande fiabilité.

Le choix des différents matériaux constituant les microgénérateurs électrochimiques est capital pour atteindre ces objectifs.

I. 3 Critères de choix des différents matériaux constituant un générateur électrochimique.

I.3.1 L'électrode négative

Les matériaux constituant l'électrode négative sont choisis pour leur aptitude à libérer des électrons. Après le plomb, le zinc, le cadmium ou l'hydrogène, le lithium (le plus réducteur des éléments) est en train de s'imposer.

Un des avantages du lithium est sa faible masse molaire, conduisant ainsi à une capacité massique théorique très élevée (3883 $Ah.kg^{-1}$ soit environ 2000 $Ah.kg^{-1}$ de plus que celle des matériaux d'électrode négative classiques). Par ailleurs, en raison de son pouvoir fortement réducteur (E_0 = -3,03 V/ENH) et s'il est couplé, dans un générateur, avec un matériau d'électrode positive bien choisi (Fig. I.2), une tension élevée pourra être obtenue. Ainsi, il alliera puissance et énergie. De plus, l'ion lithium a l'avantage d'avoir une petite taille, ce qui lui permet, dans certains cas, d'avoir un coefficient de diffusion élevé dans les matériaux les plus divers, la cinétique du processus d'intercalation est ainsi facilitée et des changements structuraux minima peuvent être espérés.

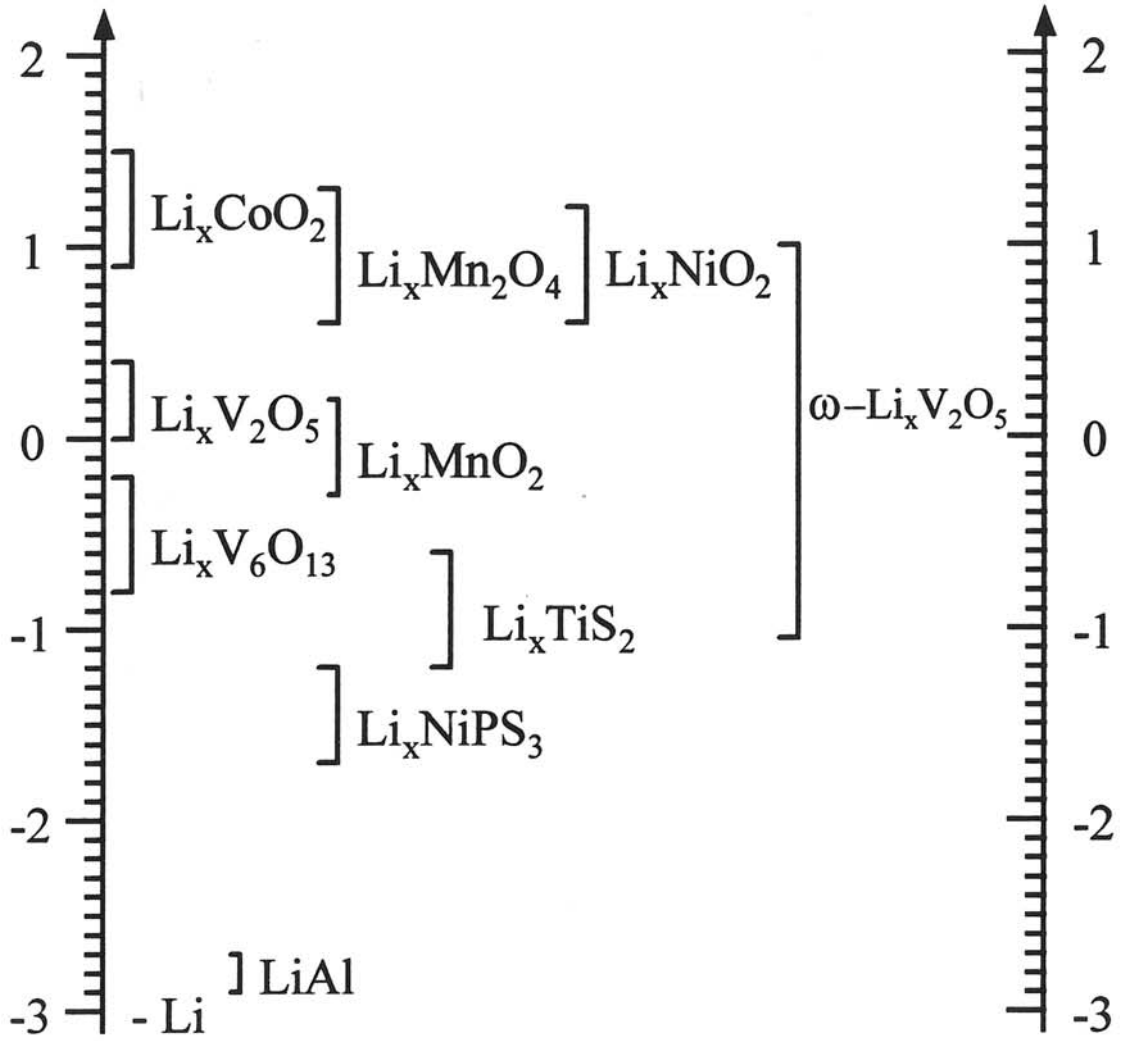


Figure I.2 : Echelle des potentiels rédox donnés par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH).

Il y a cependant un inconvénient majeur : le lithium étant le plus réducteur des éléments, il faudra un électrolyte chimiquement stable. C'est ce point, non résolu jusqu'à un passé récent, qui a retardé son utilisation.

Avec un électrolyte liquide et malgré la présence de séparateurs sophistiqués, l'utilisation du lithium peut provoquer l'apparition de dendrites (1-4), limitant ainsi à quelques centaines de cycles l'utilisation du générateur. Des progrès récents sur la nature des solvants utilisés dans ces électrolytes semblent minimiser ce phénomène (5,6).

Avec un électrolyte solide (qui devra être également chimiquement très stable) il se forme souvent une interphase, produit de l'oxydation du lithium et de la réduction de l'électrolyte. Si cette réaction ne se propage pas et que l'épaisseur de cette phase demeure très faible, les conséquences peuvent être limitées. Il faut, bien sûr, que cette phase présente une conduction ionique, même faible. Une autre solution consiste à déposer, volontairement, à la surface de l'électrolyte solide, une phase même faiblement conductrice mais de quelques centaines d'angströms d'épaisseur seulement. Cette phase ou interphase joue le rôle de séparateur.

De nouvelles voies de recherches et de développement sont actuellement ouvertes autour d'un nouveau concept : la batterie lithium-ion (4,7,8,9). Ce concept a l'avantage de ne pas utiliser du lithium pur, mais un composé d'intercalation lithium-carbone. Ceci entraîne toutefois une légère augmentation du potentiel de cette électrode (par rapport au lithium) et nécessite donc l'emploi de matériaux très oxydants comme électrode positive.

I.3.2 L'électrolyte

Le rôle de l'électrolyte est d'assurer d'une façon sélective le transport des ions lithium dans le circuit interne du générateur : il doit donc posséder une conductivité ionique la plus forte possible et une conductivité électronique extrêmement faible.

On peut distinguer trois types d'électrolytes : liquides, solides minéraux et solides polymères.

- Les électrolytes liquides sont constitués d'un sel de lithium ($LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, ...) mis en solution dans un solvant organique polaire aprotique (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, ...). Cependant, ces systèmes se heurtent aux deux problèmes majeurs (qui semblent partiellement résolus) que nous avons déjà cités au paragraphe précédent et qui sont :

  - la formation d'une couche passivante sur le lithium (5,6),

- l'apparition des dendrites au cours du cyclage, pouvant provoquer un court-circuit dans la cellule, lorsqu'elles atteignent l'électrode positive.

♦ Les électrolytes inorganiques vitreux ont fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire car ils présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux conducteurs ioniques solides cristallisés, avantages inhérents à leur nature vitreuse, comme la facilité de mise en forme, l'isotropie de la conduction, le large domaine de compositions accessibles.

Les électrolytes inorganiques vitreux à base d'oxydes, par exemple ceux obtenus dans le système B_2O_3-Li_2O-Li_2SO_4 (10) présentent une conductivité relativement faible ($10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 25°C), mais qui n'est pas un handicap s'ils sont utilisés sous forme de couche mince (une couche de 1 µm d'épaisseur a, par exemple, une résistance de 100 Ω pour une surface de 1 cm^2). Beaucoup d'autres matériaux de ce type existent ; ils sont à base de silicates, germanates, phosphates...

Les verres à base de sulfures, avec des conductivités de trois ordres de grandeur supérieures à celles de leurs homologues à base d'oxydes et proches de celles des électrolytes liquides, ont suscité beaucoup d'intérêts. Cependant, l'extrême hygroscopicité de ces sulfures impose des précautions d'emploi très sévères.

♦ Les électrolytes polymères constituent une très grande famille d'électrolytes. Initialement à base de PEO (oxyde de polyéthylène) servant de matrice à un sel de lithium, ils ont considérablement évolué et présentent des caractéristiques très intéressantes. Certains d'entre eux sont utilisés dans des petits accumulateurs en cours de commercialisation. Un des atouts de ces matériaux est leur flexibilité qui permet d'adapter les contraintes mécaniques apparaissant dans les électrodes lors du cyclage.

I.3.3 L'électrode positive

Un important aspect du développement des accumulateurs au lithium est lié aux matériaux d'électrode positive. Beaucoup de progrès ont été accomplis ces vingt dernières années, menant à la découverte de matériaux utilisés dans des accumulateurs de puissance.

Les matériaux d'électrode positive ou matériaux d'intercalation sont caractérisés par leur capacité à insérer dans leur structure des ions lithium, provenant de l'anode. Dans ce cas, les échanges ions-électrons sont assurés à l'intérieur du matériau d'électrode.

Un matériau d'intercalation peut avoir une structure mono-, bi-, tridimensionnelle ou isotrope dans le cas d'un matériau amorphe.

Les réactions d'intercalation et de désintercalation du lithium, en principe similaires pour un grand nombre de matériaux d'intercalation, peuvent, cependant, être très différentes à cause des propriétés propres à chaque matériau et des modifications qui peuvent se produire durant ce processus. Pour que ces réactions soient réversibles, le matériau d'intercalation doit respecter un certain nombre de critères :

- une inertie de la structure lors des réactions d'intercalation et de désintercalation, permettant ainsi une bonne réversibilité de celles-ci,

- une conductivité mixte, caractérisée à la fois par une diffusion rapide du lithium et par une conduction électronique élevée,

- une bonne stabilité chimique vis à vis de l'électrolyte ...

La palette des composés présentant ces critères et qui ont été étudiés en vue de leur utilisation dans des accumulateurs au lithium est très étendue.

Les premiers bons résultats ont été obtenus avec des sulfures bidimensionnels. L'archétype de cette catégorie de matériaux est le sulfure de titane TiS_2 (11,12).

Cependant, les matériaux les plus prometteurs et qui présentent les meilleurs caractéristiques sont des oxydes, surtout ceux appartenant à la première série des éléments de transition et tout particulièrement les oxydes $LiCoO_2$ et $LiNiO_2$ (13,14). $LiCoO_2$ a été le premier étudié, car, en plus de sa facilité de préparation, les accumulateurs $Li//Li_xCoO_2$ conduisent à des potentiels élevés, étant donné le pouvoir très oxydant du couple Co^{4+}/Co^{3+}. Si ce dernier point constitue un grand avantage du point de vue énergétique, le coût élevé de ce matériau est un gros handicap. $LiNiO_2$ est moins cher que $LiCoO_2$, il est cependant difficile à préparer. Sa stoechiométrie et donc ses performances électrochimiques dépendent fortement du choix des matériaux de départ et des conditions de synthèse.

Au cours de leur thèse, I. Saadoune (15) et A. Rougier (16), ont montré que les phases $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ et en particulier $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$, constituaient un bon compromis entre les avantages et les inconvénients des deux phases limites $LiCoO_2$ et $LiNiO_2$.

Contrairement aux sulfures, dans ce type d'oxydes, la structure stable contient déjà les ions lithium insérés à l'intérieur de la structure hôte MO_2. Ceci est une conséquence de l'existence des fortes interactions répulsives entre les feuillets MO_2 et qui sont stabilisés par la présence des atomes de lithium entre ces derniers.

Ces matériaux présentent un grand intérêt. Le développement de gros accumulateurs pour les véhicules électriques, utilisant ces oxydes et des matériaux d'électrode négative de type lithium-carbone est en cours chez les grands fabricants mondiaux d'accumulateurs, alors que de petits accumulateurs de ce type sont déjà commercialisés (8).

Dans les paragraphes suivants, nous allons procéder à un bref rappel des différentes structures des oxydes $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ et $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ qui constitueront les cibles à partir desquelles les couches minces Li_xCoO_{2+y}, Li_xNiO_z et $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ seront préparées.

- **Structure de $LiCoO_2$**

Suivant la méthode de synthèse, deux types structuraux principaux de $LiCoO_2$ peuvent être obtenus.

Le premier, synthétisé à 900°C, est appelé phase haute température et noté "HT $LiCoO_2$". Il cristallise dans le système rhomboédrique et a une structure isotype de $\alpha NaFeO_2$ (groupe d'espace $R\overline{3}m$) ; cette dernière dérive d'un empilement cubique faces centrées d'atomes d'oxygène, les cations étant distribués d'une façon ordonnée (Fig. I.3). Il peut être représenté par une maille hexagonale de paramètres $a_{hex} = 2,8Å$ et $c_{hex} = 14,05$ Å (13). Dans cette phase, les ions lithium et cobalt (Co^{3+}) se trouvent dans des environnements octaédriques et sont distribués d'une manière parfaitement ordonnée dans des plans perpendiculaires à l'axe c_{hex} (Fig. I.4.b). La structure de la phase HT $LiCoO_2$ est bidimensionnelle (13).

La deuxième phase, préparée à plus basse température (400°C), sera notée "BT $LiCoO_2$". Elle a une structure similaire à la phase HT $LiCoO_2$, mais présente un certain désordre résultant de la distribution de quelques pourcents d'ions Co^{3+} dans les sites octaédriques du lithium, et quelques pourcents d'ions Li^+ dans les sites octaédriques du cobalt. Par exemple une phase BT $LiCoO_2$ mise en évidence par R. J. GUMMOW et al. présente 6% des ions Co^{3+} dans les sites octaédriques du lithium et 4% d'ions lithium dans les sites du cobalt (17). Cependant, les phases HT $LiCoO_2$ et BT $LiCoO_2$ ont un comportement électrochimique très différent (18,19).

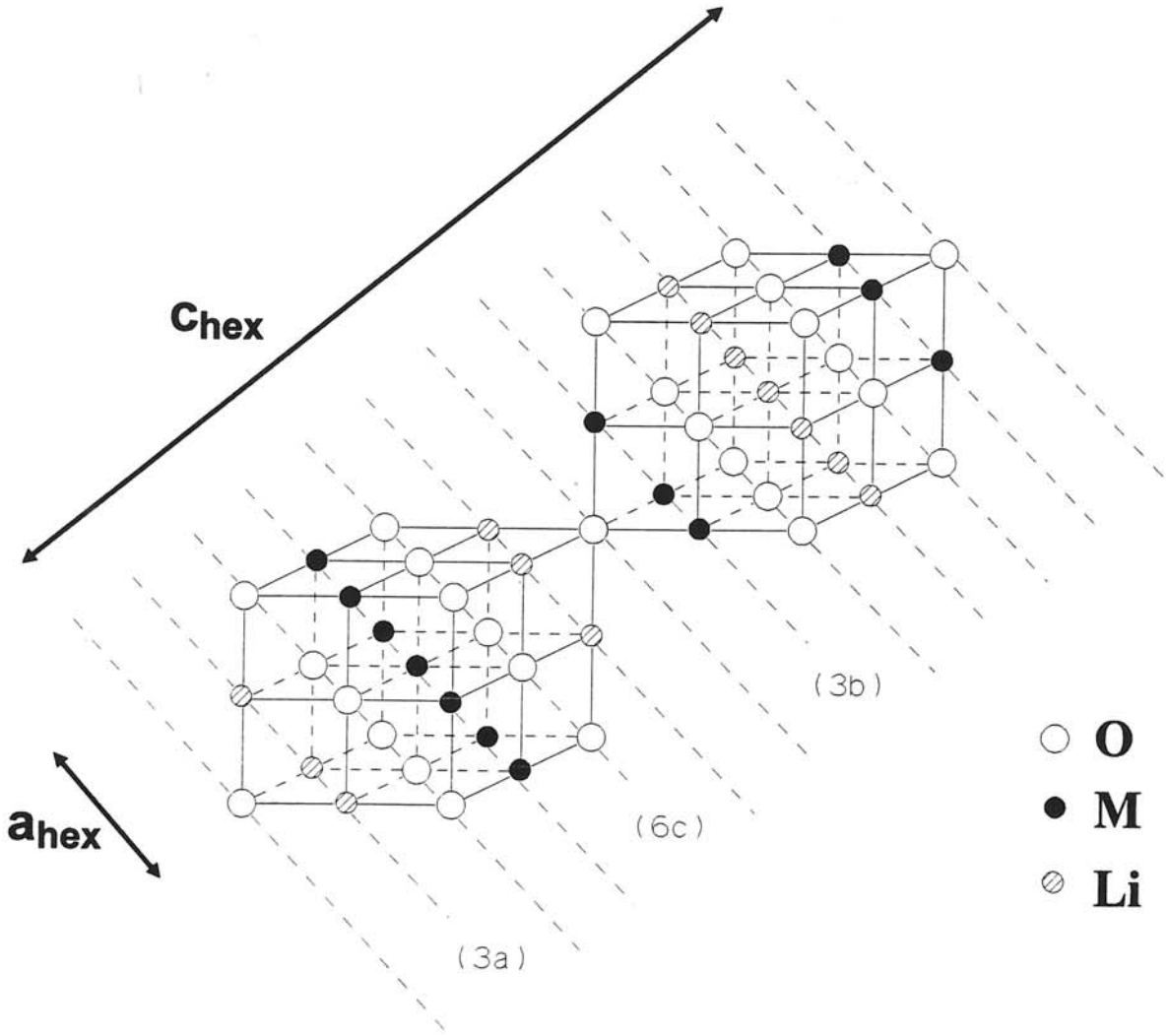


Figure I.3 : (a) Structure lamellaire $LiMO_2$ (M: Co, Ni ou (0,7Ni0,3Co)) de type α $NaFeO_2$ bidimensionnelle (2D). Les positions atomiques indiquées correspondent à la notation des sites occupés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (16).

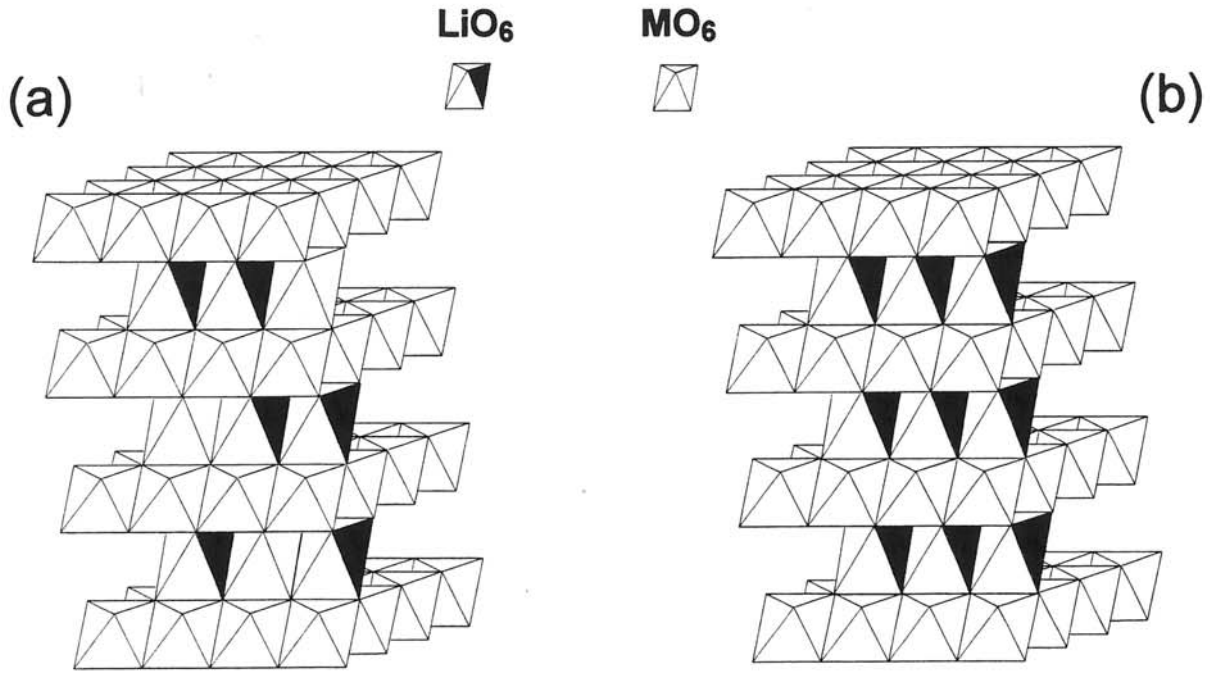


Figure I.4 : (a) Représentation schématique de la structure $LiMO_2$ (M : Ni) avec une distribution des ions nickel excédentaires dans les sites du lithium (15).

(b) Représentation schématique de la structure $LiMO_2$ (M: Co ou (0,7Ni0,3Co)) totalement ordonnée (15).

Certains auteurs (20,21) ont montré que la désintercalation chimique de la phase BT $LiCoO_2$ conduit à une phase BT $Li_{0,49}CoO_2$ cristallisant dans une structure de type spinelle (groupe d'espace Fd3m) dans laquelle la presque totalité des ions lithium se trouvent dans les sites tétraédriques (0,4 atomes de lithium en site tétraédrique et 0,09 en site octaédrique). D'autres phases préparées à basse température ont été obtenues récemment (22-24).

- **Structure de $LiNiO_2$**

$LiNiO_2$ dérive également d'un empilement anionique cubique à faces centrées qu'il est commode d'écrire comme étant le terme limite d'une solution solide $Li_xNi_{1-x}O$ avec x = 0,5 (x pouvant varier entre 0 et 0,5).

Des changements structuraux sont observés suivant le taux de substitution du nickel par le lithium.

Pour des taux de substitution $x \leq 0,3$, les matériaux cristallisent dans le système cubique (structure type NaCl ; groupe d'espace $Fm\overline{3}m$). Les sites octaédriques sont aléatoirement occupés par les deux cations.

Pour $(0,3 < x \leq 0,5)$, la substitution du nickel par le lithium s'accompagne du remplacement progressif d'ions nickel divalents par des ions nickel trivalents de rayon ionique plus faible. La différence de taille de plus en plus importante entre les différents cations tend à favoriser une structure lamellaire ordonnée. Les phases cristallisent dans le système rhomboédrique (structure type $\alpha NaFeO_2$; groupe d'espace $R\overline{3}m$).

La préparation de $Li_{0,5}Ni_{0,5}O$ ($LiNiO_2$) stoechiométrique est difficile. Un déficit en lithium couplé à la présence d'ions nickel excédentaires est, en effet, souvent observé (25) (Fig. I.4).

- **Structure de $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$**

Des travaux antérieurs, effectués au laboratoire (15,16), ont montré que la phase $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ cristallise dans une structure de type $\alpha NaFeO_2$ idéale (Fig. I.3) sans ions nickel dans l'espace interfeuillet (Fig. I.4.b).

I.4. Objectifs de cette étude

Les études sur les oxydes $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ et $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ massifs cristallisés sont très nombreuses (1, 12, 15, 16, 26-36) ; par contre, leurs études sous forme de couches minces amorphes sont rares et surtout axées sur leurs propriétés électrochromes (37-41).

Nous avons porté notre attention sur l'étude des oxydes $LiMO_2$ (M : Co, Ni et (0,7Ni0,3Co)) amorphes sous forme de couches minces pour d'éventuelles applications comme électrode positive dans des microgénérateurs au lithium.

L'amorphicité est un critère important pour les matériaux en couches minces pour plusieurs raisons. La plus importante est la diffusion isotrope du lithium ; en effet, un matériau bidimensionnel se dépose, dans la plus grande majorité des cas, parallèlement au substrat (axe c perpendiculaire à ce dernier). La diffusion du lithium, arrivant à travers l'électrolyte perpendiculairement aux feuillets, est ainsi difficile.

Un deuxième avantage est que la densité des matériaux déposés par pulvérisation cathodique est généralement très inférieure à celle des matériaux cristallisés correspondants.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. J. R DAHN, U. VON SACKEN, M. W. JUSKOW and H. AL-JANABI,
J. Electrochem. Soc., **138**, 2207 (1991).

2. M. LAZZARI and B. SCROSATI,
J. Electrochem. Soc., **127**, 773 (1980).

3. J. R. DAHN, R. FONG and M. J. SPOON,
Phys. Rev. B, **42**, 6424 (1990).

4. K. BRANDT,
J. Power Sources, **54**, 151 (1995).

5. D. AURBACH, I. WEISSMAN, A. ZABAN and O. CHUSID,
J. Electrochimica Acta, **39**, 1, 51 (1994).

6. D. AURBACH, YAIR EIN-ELY and A. ZABAN,
J. Electrochem. Soc., **141**, 1, L1 (1994).

7. K. SEKAI, H. AZUMA, S. FUJITA, H. IMITO, T. ENDO, K. YAMAURA and Y. NISHI,
J. Power Sources, **43-44**, 241 (1993).

8. S. MEGAHED and W. EBNER,
J. Power Sources, **54**, 155 (1995).

9. H. ABE, K. ZAGHIB, K. TATSUMI and S. HIGUCHI,
J. Power Sources, **54**, 236 (1995).

10. A. LEVASSEUR, M. KBALA, J. C. BRETHOUS, J. M. REAU, M. COUZI and P. HAGENMULLER,
Solid State Comm., **32**, 839 (1979).

11. M. S. WITTINGHAM, P. C. JONES, P. J. WISEMAN and J. B. GOODENOUGH,
J. Electrochem. Soc., **123**, 315 (1976).

12. K. MIZUSHIMA, P. C. JONES, P. J. WISEMAN and J. B. GOODENOUGH,
Mat. Res. Bull., **15**, 783 (1980).

13. M. G. S. R. THOMAS, W. I. F. DAVID, J. B. GOODENOUGH and P. GROVES,
Mat. Res. Bull., **20**, 1137 (1985).

14. J. B. GOODENOUGH, D. G. WICKHAM and W. J. CROFT,
J. Phys. Chem. Solidis, **5**, 107 (1985).

15. I. SAADOUNE,
Thèse Université Bordeaux I (1992).

16. A. ROUGIER,
Thèse Université Bordeaux I (1995).

17. R. J. GUMMOW and M. M. THACKERAY,
Mat. Res. Bull., **27**, 327 (1992).

18. E. ROSSEN, J. N. REIMERS and J. R. DAHN,
Solid State Ionics, **62**, 53 (1993).

19. M. ANTAYA, J. R. DAHN, J. S. PRESTON, E. ROSSEN and J. N. REIMERS,
J. Electrochem. Soc., **140**, 575 (1993).

20. R. J. GUMMOW, D. C. LILES and M. M. THACKERAY,
Mat. Res. Bull., **28**, 235 (1993).

21. R. J. GUMMOW, D. C. LILES, M. M. THACKERAY and W. I. F. DAVID,
Mat. Res. Bull., **28**,1177 (1993).

22. R. YAZAMI, N. LEBRUN, M. BONNEAU and M. MOLTENI,
J. Power Sources, **54**, 389 (1995).

23. B. GARCIA, P. BARBOUX, F. RIBOT, A. KAHN-HARARI, L. MAZEROLLES and N. BAFFIER,
Solid State Ionics, **80**, 111 (1995).

24. B. GARCIA, J. FARCY, J. P. PEREIRA-RAMOS, J. PERICHON and N. BAFFIER,
J. Power Sources, **54**, 373 (1995).

25. L. D. DYER, B. S. BORIE, J. R. and G. P. SMITH,
J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1499 (1954).

26. C. DELMAS, I. SAADOUNE and A. ROUGIER,
J. Power Sources, **43-44**, 595 (1993).

27. S. MIYAZAKI, S. KIKKAWA and M. KOIZUMI,
Synthetic Metals, **6**, 211 (1983).

28. A. HONDERS, J. M. der KINDEREN, A. H. van HEEREN, J. H. W. de WIT and G. H. J. BROERS,
Solid State Ionics, **14**, 205 (1984).

29. M. G. S. R. THOMAS, P. G. BRUCE and J. B. GOODENOUGH,
Solid State Ionics, **17**, 13, (1985).

30. M. G. S. R. THOMAS, P. G. BRUCE and J. B. GOODENOUGH,
J. Electrochem., **132**, 1521, (1985).

31. S. KIKKAWA, S. MIYAZAKI and M. KOIZUMI,
J. Solid State Chem., **62**, 35 (1986).

32. J. N. REIMERS and J. R. DAHN,
J. Electrochem. Soc., **139**, 8, 2091 (1992).

33. B. BANOV, J. BOURILKOV and M. MLADENOV,
J. Power Sources, **54**, 268 (1995).

34. M. BROUSSELY, F. PERTON and J. LABAT,
J. Power Sources, **43-44**, 209 (1993).

35. T. OHZUKU, A. UEDA and M. NAGAYAMA,
J. Electrochem. Soc., **140**, 7, 1862 (1993).

36. W. LI, J. N. REIMERS and J. R. DAHN,
Solid State Ionics, **7**, 1, (1993).

37. S. PASSERINI, B. SCROSATI and A. GORENSTEIN,
J. Electrochem. Soc., **137**, 10, 3297 (1990).

38. G. WEI, T. E. HAAS and R. B. GOLDNER,
Proc. Electrochem. Soc., **90**, 2, 80 (1990).

39. G. WEI, T. E. HAAS and R. B. GOLDNER,
Solid State Ionics, **58**, 1-2, 155, (1992).

40. G. WEI,
PhD, Tufts University (1991).

41. G. CAMPET, B. MOREL, J. M. CHABAGNO, D. FERRY, R. GARIE, C. QUET, C. GEOFFROY, J. J. VIDEAU, J. PORTIER, C. DELMAS and J. SALARDENNE,
Mat. Sc. Eng., **B8**, 303 (1991).

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Un microgénérateur électrochimique tout solide est un générateur constitué d'électrodes et d'un électrolyte sous forme de couches minces.

De nombreuses techniques d'élaboration de couches minces permettent la réalisation de microgénérateurs. La technique de dépôt doit être choisie en fonction des propriétés physiques et chimiques du matériau de départ et de celles recherchées dans le matériau final en couche mince.

L'objectif de ce travail, comme nous l'avons vu, est la préparation et la caractérisation de matériaux d'électrode positive amorphes (pour que la diffusion du lithium se fasse de façon isotrope) et leur utilisation dans des microgénérateurs.

La pulvérisation cathodique radiofréquence est particulièrement bien adaptée pour l'obtention de tels matériaux. En effet pour cette technique, les conditions de dépôt utilisées jouent un rôle important sur les propriétés des films ; elles influencent la cristallinité, la stoechiométrie, la densité, la pureté, entre autres.

Par exemple, les couches minces préparées par pulvérisation cathodique peuvent être amorphes si le substrat n'est pas chauffé (ou s'il est refroidi) car les particules n'ont pas l'énergie nécessaire pour se réorganiser. Par contre, lorsque la température du substrat s'élève les particules peuvent se réorganiser pour former un réseau périodique. La température du substrat influence également la formation et la dimension des grains ainsi que la composition de la couche mince.

La nature du substrat a également une grande importance sur la composition et la croissance de la couche mince. L'interface entre le substrat et la couche mince que l'on y dépose, détermine certaines propriétés physiques. Parmi ces propriétés nous pouvons citer : la résistance de contact, le couplage acoustique, le piégeage et la recombinaison d'électrons, l'adhérence de la couche déposée sur son support. Ce dernier point est particulièrement important. Toutes ces caractéristiques dépendent principalement des interactions entre le matériau déposé et la surface du substrat.

D'autres paramètres de dépôt influencent la composition des couches minces tels que :

- la densité de puissance appliquée à la cible dont dépend directement le rendement de pulvérisation des éléments constituant la cible,
- la distance cible-substrat,
- la nature du gaz utilisé pour créer le plasma (gaz de décharge)...

La difficulté de préjuger de l'influence de tous ces paramètres oblige à effectuer de très nombreux essais pour leur optimisation.

Nous allons dans un premier temps présenter le principe de la pulvérisation cathodique et ces principales caractéristiques. Nous présenterons ensuite les méthodes d'élaboration des cibles et les paramètres de dépôt utilisés.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous traiterons les principes de quelques techniques d'analyse qui ont servi à la caractérisation des films minces telles que : les analyses nucléaires RBS, PIGE et (d, p), l'analyse infrarouge en réflexion spéculaire et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS).

II.1 Principe de la pulvérisation cathodique, élaboration des cibles et conditions de préparation des films minces

II.1.1 Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence

Dans une enceinte sous vide, quand un solide servant de cible est bombardé par des ions ayant une énergie de quelques keV, des atomes, des ions, des molécules sont éjectés et peuvent se condenser sur un substrat placé en vis à vis de la cible. L'énergie de ces particules pulvérisées qui est comprise entre 1 et 10 eV, permet un bon accrochage des premières couches sur le substrat (1).

II.1.1.1 Pulvérisation diode continue

La cible (matériau à déposer) est fixée sur une électrode (cathode) qui est portée à une tension négative. Une deuxième électrode (l'anode) est placée en vis à vis de la cathode à quelques centimètres. En appliquant une différence de potentiel continue entre les deux électrodes (3 à 4 kV), on provoque l'ionisation d'un gaz, appelé gaz de décharge, qui est introduit dans la chambre de pulvérisation, créant ainsi le plasma qui contient des électrons

attirés par l'anode et des ions positifs qui sont attirés par la cible (Fig. II.1). S'ils ont suffisamment d'énergie, ces derniers vont éjecter les atomes, molécules, ions, ..., de la cible avant d'être réduits par les électrons apportés par le circuit extérieur à travers la cible. En général le gaz de décharge utilisé est l'argon en raison de son inertie chimique et de sa faible énergie d'ionisation (2).

Cette méthode est utilisée uniquement pour pulvériser des matériaux conducteurs. Avec une cible isolante, les ions argon ne vont pas pouvoir être réduits par les électrons : il n'y aura pas pulvérisation.

II.1.1.2 Pulvérisation diode radiofréquence

Dans le cas des matériaux isolants, il n'y a pas d'écoulement des charges électriques à travers la cible. Il est donc nécessaire d'alterner la polarisation de la cible. A chaque alternance négative les ions argon sont projetés sur la cible il y a alors pulvérisation. A l'alternance positive suivante ce sont les électrons du plasma qui sont attirés par celle-ci et vont neutraliser le tapis de charges positives (Fig. II.2).

Pour que le procédé fonctionne efficacement, il faut que la fréquence de changement de polarité soit comprise entre 10 et 20 MHz : la seule utilisée au cours de ce travail est de 13.56 MHz.

II.1.1.3 Pulvérisation à cible magnétron

La cathode à effet magnétron est un perfectionnement de la cathode considérée précédemment. Elle consiste à combiner un champ magnétique intense perpendiculaire au champ électrique, créé par la cathode, c'est à dire parallèle à la cible. Le champ magnétique est créé par des aimants permanents situés dans le porte cible ; il a pour rôle de confiner les électrons secondaires (émis sous l'effet de l'impact des ions) à proximité de la cible. Ceux-ci se déplacent donc selon des trajectoires qui sont cycloïdales (Fig. II.3). Les collisions ionisantes seront plus nombreuses, et les densités de courant ionique sur la cible également beaucoup plus importantes (1, 2, 3).

Les plasmas intenses ainsi créés permettent d'obtenir des vitesses de pulvérisations élevées, à des pressions assez basses. Le dispositif de pulvérisation (PLASSYS) dont nous disposons au laboratoire est équipé de trois porte cibles magnétron de diamètre 50 mm.

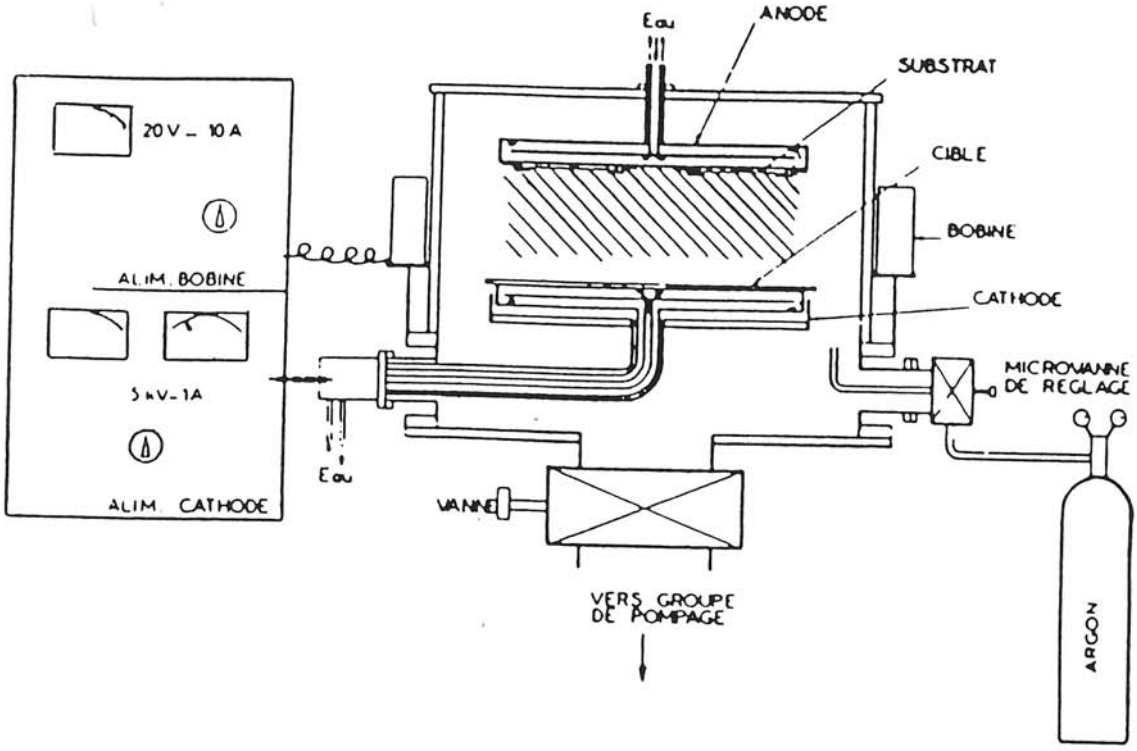


Figure II.1 : Principe de dépôt par pulvérisation cathodique

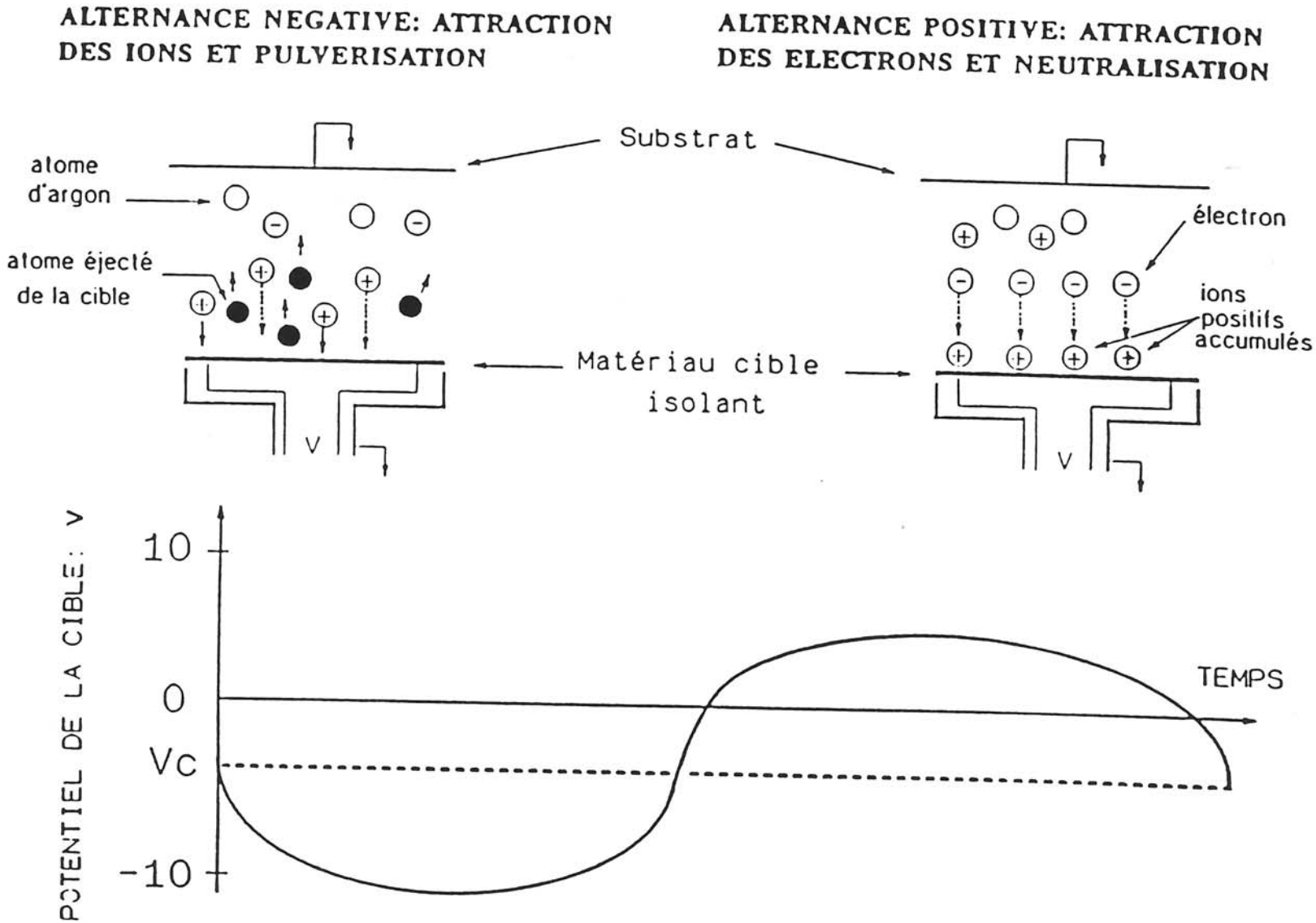


Figure II.2 : Principe de dépôt par pulvérisation cathodique RF

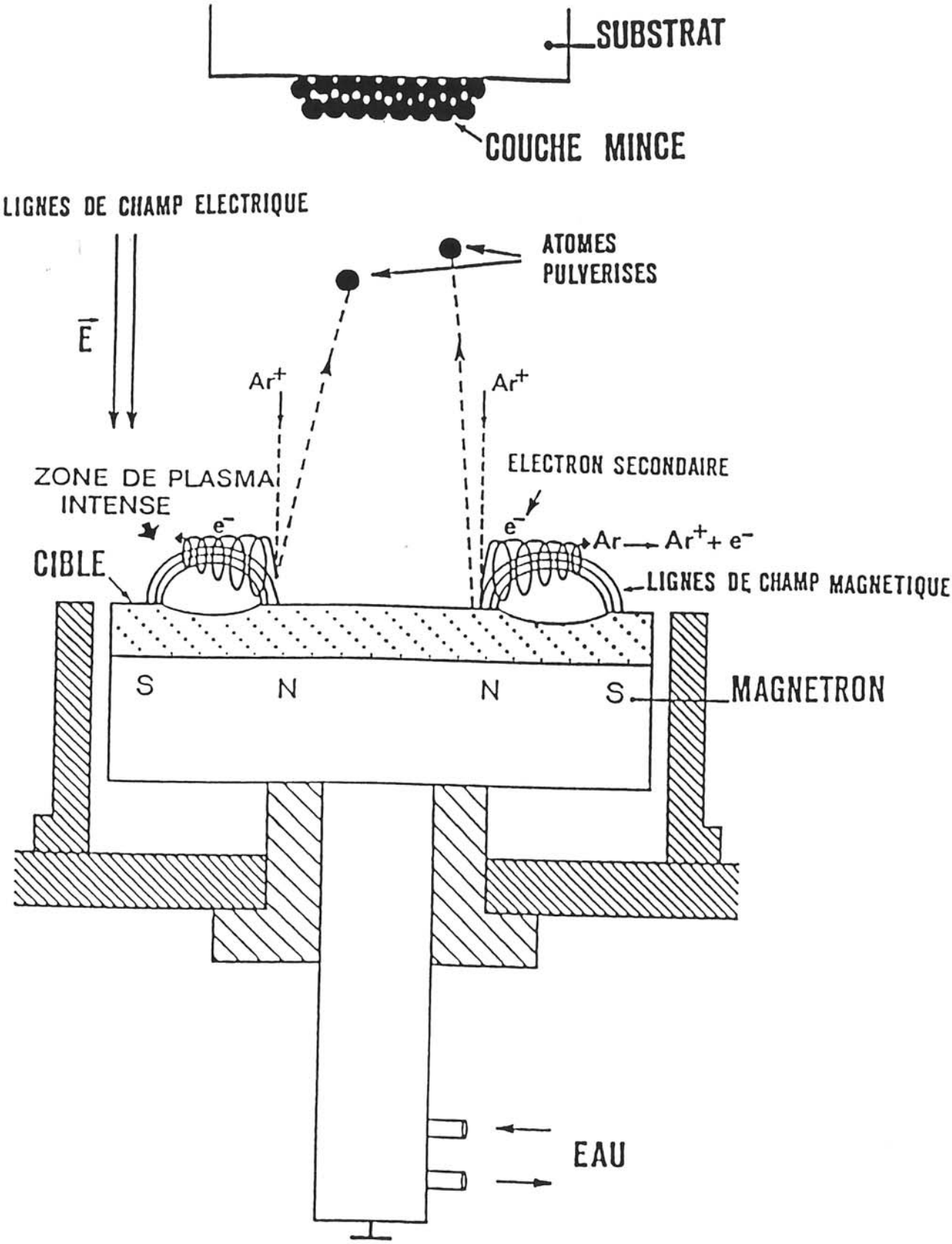


Figure II 3 : Principe de dépôt avec cible magnétron

II.1.1.4 Pulvérisation réactive

La pulvérisation réactive est une technique dans laquelle une des espèces (au moins), destinée à composer la couche entre dans la chambre de dépôt en phase gazeuse. Lorsque l'un des constituants de la cible est volatil, il peut être entraîné lors du pompage et la recombinaison des atomes éjectés de la cible ne donne plus la stoechiométrie du matériau de départ. Pour compenser ce déficit, on introduit un gaz actif lors de la pulvérisation. Ainsi l'oxygène mélangé à l'argon sera employé comme gaz de décharge lors de la pulvérisation d'oxydes.

L'avantage le plus important de la pulvérisation réactive est qu'on peut déposer des couches minces ayant des compositions différentes en faisant varier le pourcentage de gaz réactif dans le plasma. L'inconvénient de cette méthode est la présence de réactions secondaires difficilement prévisibles et maîtrisables. En effet, des réactions chimiques peuvent se produire à la surface de la cible, dans le plasma lors du transport des particules éjectées ou sur le substrat.

La conséquence de ces phénomènes est que les couches minces obtenues peuvent avoir des compositions et donc des propriétés physico-chimiques complètement différentes du produit de départ constituant la cible. Pour des conditions expérimentales données, elles devront donc être systématiquement analysées et caractérisées.

II.1.2 Dispositif utilisé dans le cadre de ce travail

Les couches minces étudiées et présentées dans ce mémoire ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence utilisant une cible magnétron. L'addition d'oxygène dans le gaz de décharge a été utilisée pour modifier la composition des films comme nous le verrons ultérieurement.

Afin de s'affranchir des problèmes de contamination des produits, dûs à l'humidité de l'air, le système de pulvérisation cathodique RF a été totalement intégré dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée de telle sorte que les échantillons ne soient, à aucun moment, en contact avec l'air.

II.1.3 Elaboration des cibles et conditions de dépôt

II.1.3.1 Synthèse des différents oxydes constituant les cibles

♦ **L'oxyde $LiCoO_2$** a été synthétisé par réaction directe de Li_2CO_3 sur Co_3O_4 selon la réaction :

$$0{,}5\ Li_2CO_3 + 1/3\ Co_3O_4 \longrightarrow LiCoO_2 + 0{,}5\ CO_2$$

Le mélange de l'oxyde et du carbonate est broyé en boîte à gants sous argon puis subit les traitements thermiques suivants :

- 15 h à 600°C
- 48 h à 800°C
- 10 h à 900°C

Le spectre de diffraction X montre clairement la présence d'une seule phase qui est $LiCoO_2$ avec une maille hexagonale de paramètres a = 2,81 Å et c = 14,05 Å en parfait accord avec les données indiquées dans la littérature (4).

♦ **L'oxyde $LiNiO_2$** a été préparé par synthèse directe à partir des oxydes NiO et Li_2O qui ont été broyés en boîte à gants sous argon, le mélange est soumis à deux traitements thermiques successifs sous oxygène. Le premier est de 15 h à 600°C et le second de 15 h à 700°C (la vitesse de chauffage est de 1°C/min). Après réaction, les produits ont été refroidis jusqu'à température ambiante à raison de 1°C/min.

Il est important de mentionner la très grande sensibilité de la stoechiométrie aux conditions expérimentales et tout particulièrement à la température, à la durée de la réaction ainsi que la vitesse de chauffage et de refroidissement. En utilisant cette procédure de synthèse le spectre RX montre clairement la présence d'une seule phase pure $LiNiO_2$ ayant une structure isotype à $\alpha NaFeO_2$ (a = 2,88 Å et c = 14,20 Å). Ces résultats sont en accord avec ceux publiés précédemment (5, 6, 7). Il est cependant probable que cette phase contienne, en fait, une faible quantité d'atomes de nickel dans les sites des atomes de lithium ($Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$).

♦ **L'oxyde $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$** a été préparé à partir d'un mélange stoechiométrique de Li_2O, Co_3O_4 et NiO broyé intimement en boîte à gants puis chauffé sous atmosphère d'oxygène :

- 10 h à 700°C
- 10 h à 800°C
- 10 h à 900°C

Une phase pure isostructurale de $LiCoO_2$ est ainsi obtenue avec une maille hexagonale et des paramètres a = 2,86 Å et c = 14,15 Å, en accord avec ceux publiés précédemment (8).

II.1.3.2 Elaboration des cibles des matériaux d'électrode positive

Lors d'un bombardement ionique, la puissance incidente est majoritairement dissipée sous forme de chaleur ce qui peut entraîner des fissures de la cible. Les cibles doivent donc posséder une grande rigidité mécanique associée à une grande compacité. La présence de fissures peut conduire à la pulvérisation d'une partie de la colle conductrice (utilisée pour obtenir une bonne adhérence de la cible sur le porte cible) et donc provoquer une pollution de la couche mince. En tenant compte de l'ensemble de ces considérations, les cibles de 50 mm de diamètre ont été réalisées dans les conditions suivantes :

30 g de poudre de l'un des oxydes $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ ou $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ sont mélangés à 4 % en masse de stéarine. L'ensemble est dispersé dans l'acétone qui est ensuite éliminé par chauffage. Le mélange recueilli est compacté à 280 MPa. La cible ainsi réalisée est recuite à 700°C sous oxygène pendant 10 heures pour accroître sa compacité et éliminer toute trace de liant. L'épaisseur de la cible obtenue est d'environ 2 mm.

Il faut signaler qu'il n'a pas été possible de réaliser des cibles compactes sans ajout de liant et sans recuit.

II.1.3.3 Conditions de dépôt utilisées en pulvérisation cathodique radiofréquence

Les conditions de dépôt ont été déterminées à la suite de nombreux essais. La densité de puissance appliquée aux différentes cibles a été choisie de façon à éviter leur détérioration par fissuration ; elle est de 1,3 W/cm^2. La chambre de pulvérisation est évacuée par le système

de pompage jusqu'à l'obtention d'un vide de 10^{-4} Pa. Le gaz de décharge (argon) est alors admis dans l'enceinte et la pression est maintenue constante et égale à 1 Pa. Lorsque des mélanges argon-oxygène ont été utilisés, l'oxygène est introduit en premier dans l'enceinte jusqu'à l'une des pressions résiduelles suivantes : 10^{-3}, 10^{-2} ou 10^{-1} Pa; l'argon y est ensuite introduit jusqu'à l'obtention d'une pression totale de 1 Pa.

II.2. Spectroscopie des réactions nucléaires

Toutes les analyses nucléaires ont été effectuées au Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation d'Orléans en collaboration avec G. BLONDIAUX.

Les réactions nucléaires produisent des particules légères (protons, neutrons, deutons, particules α ($^4He^+$),...), un rayonnement γ et des noyaux de recul. La détection de l'un de ces différents produits de réaction à des fins d'analyses chimiques remonte au début des années 60. Le principal champ d'application de la méthode est l'analyse superficielle des matériaux. Il n'est pas étonnant que la majorité des premières études aient été consacrées au dosage de l'oxygène et de quelques autres éléments légers, d'autant que ces types d'analyses s'avéraient difficiles par d'autres techniques (9,10).

Le principe de cette technique est de provoquer une réaction nucléaire sur l'élément à doser. Pour une énergie E_1 connue d'une particule incidente, une réaction nucléaire produit l'émission d'une particule dont l'énergie est caractéristique de l'élément analysé. La mesure de cette énergie conduit à l'identification de l'élément analysé et le nombre de particules détectées ayant cette énergie peut en permettre l'analyse quantitative (9,10).

Chacune des méthodes d'analyses nucléaires a son domaine propre. Elles sont souvent complémentaires. En effet, pour notre étude nous avons eu recours à la fois, à la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour les analyses d'éléments lourds sur substrat léger (carbone); à l'analyse PIGE (Proton Induced Gamma Emmission) pour le dosage du lithium qui est un élément plus léger que le carbone et dont le pic caractéristique se trouve masqué par celui du substrat lors de l'analyse RBS et enfin à l'analyse (d, p) (deuton-proton) qui permet aussi de doser les éléments légers en particulier le carbone qui provient souvent de la pollution de la surface des échantillons.

Nous allons rappeler les différents principes de ces trois techniques d'analyses ainsi que leurs limitations.

II.2.1 Principe de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et limitations

II.2.1.1 Principe

La couche à analyser est exposée à un faisceau monoénergétique de particules chargées ($^4He^+$) de quelques MeV. Sous l'influence du champ coulombien créé par les noyaux cibles, les particules incidentes sont rétrodiffusées. Leur énergie et leur direction de propagation sont alors profondément modifiées (Fig. II.4).

En mesurant l'énergie de ces particules à un angle donné, il est possible d'obtenir des informations sur la nature et la composition des atomes de la cible ainsi que sur la distribution de ces atomes dans la masse du matériau.

Les phénomènes intervenant dans l'analyse RBS peuvent être expliqués en considérant trois facteurs physiques importants (10) :

- La collision élastique entre une particule incidente et un atome de la cible conduit au facteur cinématique permettant la détermination de la nature des atomes cibles.
- La probabilité d'une telle collision conduit au facteur de section efficace différentielle permettant une analyse quantitative de la composition de la cible.
- La perte d'énergie des particules incidentes dans la cible conduit au facteur de section efficace d'arrêt, permettant une mesure de l'épaisseur de la cible.
- **Facteur cinématique**

Quand un ion incident de masse M_1 et d'énergie E_0 entre en collision élastique avec un atome de la cible de masse M_2, il y a transfert d'énergie vers l'atome cible. La figure II.4 schématise ce phénomène.

L'application des lois de la mécanique, conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie permet d'établir la relation :

$E_1 = K.E_0$ où K est le facteur cinématique

$$\text{avec} \quad K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin\theta^2)^{1/2} + M_1 \cos\theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

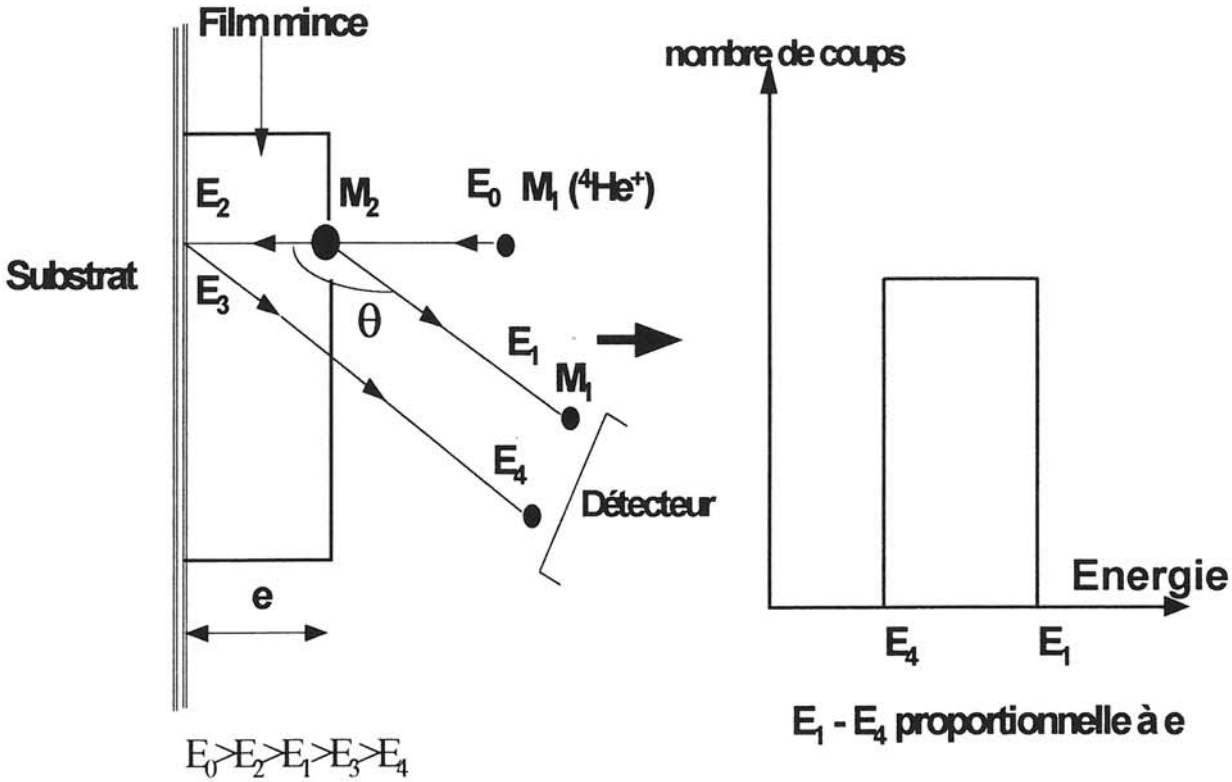


Figure II.4 : Principe de la rétrodiffusion RBS et spectre RBS théorique d'une cible monoatomique.

Expérimentalement, M_1, E_0 et θ sont connus, E_1 est mesurée. Le calcul de M_2 à partir de la relation ci-dessus permet de déterminer la nature des atomes cibles. Le facteur cinématique K permet de faire aisément une analyse qualitative : identification des différents éléments constituant la cible à analyser.

- **La section efficace différentielle**

La section efficace différentielle permet de réaliser une analyse quantitative. Elle représente la probabilité de collision d'une particule incidente avec un atome cible, soit la probabilité de détecter une particule rétrodiffusée pour un nombre de particules incidentes donné. La section efficace différentielle notée ($d\sigma/d\Omega$) est donnée par l'expression :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N.t} \cdot \frac{(dQ / d\Omega)}{Q}$$

avec :

Q : nombre de particules incidentes heurtant la cible,

dQ : la quantité de particules incidentes rétrodiffusées à l'angle θ, dans l'angle solide $d\Omega$,

N : nombre d'atomes de la cible par unité de volume (densité atomique volumique),

t : épaisseur de la cible,

N.t : nombre d'atomes de la cible par unité de surface (densité atomique surfacique).

Quand un faisceau uniforme heurte une cible uniforme sous incidence normale, le nombre de particules détectées A est donné par :

$$A = \sigma.\Omega.Q.N.t$$

Dans l'expérience, A et Q sont mesurés, Ω est supposé petit pour être identifié à ($d\sigma/d\Omega$) qui est une valeur tabulée suivant l'énergie de la particule incidente, de la nature de l'atome cible et de l'angle θ. Il est alors possible de calculer N.t, nombre d'atomes de la cible par unité de surface.

- **Pouvoir d'arrêt**

Le pouvoir d'arrêt qui est la perte d'énergie des particules par unité de longueur peut être utilisé pour des mesures d'épaisseurs des couches minces analysées. En effet, quand les particules incidentes pénètrent dans la cible, tout au long de leur trajet, elles perdent progressivement leur énergie par interaction avec les atomes de la cible (interaction avec les électrons et les noyaux des atomes).

La quantité d'énergie ΔE perdue pour une distance Δx traversée dépend de la particule incidente, de son énergie et de la nature de la cible.

L'ensemble de ces considérations (pouvoir d'arrêt, section efficace, facteur cinématique) est illustré par le spectre RBS théorique d'une cible monoatomique schématiquement représenté à la figure (II.4).

D'une manière plus générale, le spectre RBS d'un film mince homogène se présente sous la forme d'une succession de pics, dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur du film et la position énergétique caractéristique des éléments le constituant.

II.2.1.2 Limitations de la technique

- Sélectivité

Si une cible contient deux types d'atomes de masses voisines, l'identification de ces atomes n'est possible que si la différence ΔE des énergies rétrodiffusées sur ces deux atomes est assez grande. La sélectivité dépend du numéro atomique Z des noyaux cibles et diminue lorsque Z augmente. Elle s'exprime par :

$$\Delta E = E_0 \left(\frac{dK}{dM} \right) . \Delta M$$

avec ΔM, la différence de masse de deux atomes de masses voisines. La plus forte variation de K (facteur cinématique) est théoriquement obtenue pour $\theta = 180°$ ce qui est

impossible expérimentalement. On utilise généralement des angles d'analyse entre 150° et 170°.

Afin d'optimiser la sélectivité, l'énergie E_0 doit être augmentée, sans toutefois dépasser la limite de validité de la loi de Rutherford. Pour des particules α, cette énergie limite en MeV est donnée par la relation semi-empirique $E_0 = 0{,}25\ Z_E + 0{,}4$ où Z_E correspond au numéro atomique de l'élément à doser.

- Sensibilité

On appelle sensibilité le nombre minimum d'atomes par unité de surface $(Nt)_i$ que la méthode peut détecter. Elle dépend de la nature des atomes à détecter et elle est d'autant plus grande que les éléments sont lourds. $(Nt)_i$ varie suivant la formule semi empirique :

$$(Nt)_i = \left[\frac{Z_S}{Z_E}\right]^2 . 10^{14}$$

avec Z_S : numéro atomique du substrat (carbone)

Z_E : numéro atomique de l'élément à doser

La RBS est une méthode d'analyse élémentaire non destructive. Elle permet un dosage simultané des éléments en présence constituant la couche, de numéro atomique supérieur à celui du carbone. La forme du pic caractérisant l'élément analysé permet la mise en évidence d'éventuels gradients de concentration. Elle est par conséquent particulièrement bien adaptée à l'étude des couches minces car elle permet de faire une analyse allant de la surface à une profondeur de quelques microns.

II.2.2 Principe de la spectroscopie d'émission de rayonnement gamma prompt (PIGE) et méthode de dosage

II.2.2.1 Principe

La spectroscopie d'émission de rayonnement γ prompt induit par réactions nucléaires, ou encore Proton Induced Gamma-ray Emission analysis (PIGE) repose sur l'irradiation d'un matériau par un faisceau de protons.

Cette interaction faisceau incident-matériau cible conduit à des réactions nucléaires qui donnent lieu à l'émission de rayonnement de photons γ (Fig. II.5).

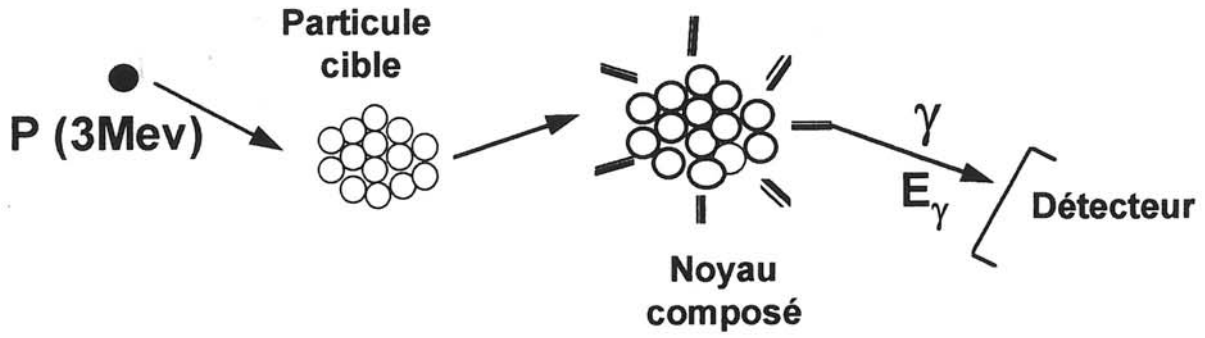


Figure II.5 : Principe de la spectroscopie d'émission de rayonnement gamma. Le noyau composé est le résultat de la fusion du proton avec la particule cible.

Le dosage d'éléments légers (H, Li, Be, C, N, O...) est réalisable de façon très spécifique à l'aide de réactions nucléaires appropriées et ce, indépendamment de l'environnement de l'élément analysé. Une identification rapide des réactions nucléaires induites par l'impact des particules chargées est relativement aisée grâce à l'emploi de tables (11).

Les principales réactions mises en jeu sont :

- <u>La diffusion inélastique</u>

La particule incidente (a) cède une partie de son énergie au noyau cible (A) qui se retrouve à un état excité (A*) dont le retour à l'état stable se fait avec émission d'un rayonnement γ suivant les réactions :

$$a + A \longrightarrow A^* + a' \longrightarrow A + \gamma \qquad \text{notées } A(a, a'\gamma)A$$

- La capture radiative

La particule incidente par réaction avec le noyau cible donne un noyau B* ($B^* \neq A^*$) excité, qui émet un rayonnement γ pour revenir à son état stable B.

$$a + A \longrightarrow B^* \longrightarrow B + \gamma \qquad \text{notée } A(a, \gamma)B$$

- La collision de réarrangement

$$a + A \longrightarrow B^* + b \longrightarrow B + \gamma \qquad \text{notée } A(a, b\gamma)B$$

L'interaction nucléaire conduit à un noyau résiduel B, différent du noyau cible A. Ce type de réaction se rencontre le plus souvent, lors d'interaction de protons incidents sur les noyaux légers. La particule b est la plupart du temps un neutron ou une particule α ($^4He^+$).

II.2.2.2 Méthode de dosage

Les échantillons analysés sont irradiés par des particules chargées (H^+) de quelques MeV. On procède au comptage des événements nucléaires (photons γ) durant l'irradiation.

Nous avons eu recours à cette technique à la fois pour doser le lithium dans les différentes couches minces (Li_xCoO_{2+y}, Li_xNiO_z et $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$) et pour déterminer le taux de cobalt dans les couches minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$.

Le nombre de photons détectés par seconde, issus de la tranche d'épaisseur dx (cm) à la profondeur x dans l'échantillon, est donné par l'expression :

$$d\,N_\gamma = \varepsilon\,\xi\,N(x)\,\Phi\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{E,\,\theta}\Omega\,dx$$

avec ε : efficacité du détecteur pour les photons γ considérés,

ξ : rendement d'émission, par réaction nucléaire, des rayons γ d'énergie E_γ que l'on détecte en vue de l'analyse,

ϕ : nombre de projectiles incidents par seconde,

Ω : angle solide sous-tendu par le détecteur,

N(x) : concentration de l'élément à doser, dans la tranche dx située à la profondeur x de l'échantillon (atomes / cm^3),

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{E,\theta}$: section efficace différentielle de la réaction nucléaire utilisée pour l'énergie E des particules incidentes correspondantes à la profondeur x dans l'angle solide Ω et la direction θ.

Les mesures du nombre de photons γ émis par les étalons, (aire des pics caractéristiques de l'élément i) par proton incident (charge), donnent l'activité de l'étalon $(A)_T$ telle que :

$$(A)_T = \frac{N_\gamma}{N_p}$$

N_γ : Nombre de photons détectés

N_p : Nombre de protons incidents

En répétant plusieurs fois ces mesures en plusieurs points de l'étalon, on obtient une activité moyenne $(\overline{A})_T$. Les étalons utilisés n'ayant pas les mêmes masses, on définit l'activité normalisée ou activité par unité de masse $(\overline{A}_n)$. Pour un étalon composé de plusieurs constituants (cas du fluorure de lithium), cette activité normalisée a pour expression :

$$(\overline{A}_{ni})_T = \frac{(\overline{A})_T}{(m_i)_T}$$

avec $m_i = c_i \cdot m_T$

m_i : masse de l'élément i dans l'étalon

c_i : concentration de l'élément i dans l'étalon

m_T : masse totale de l'étalon.

Le nombre d'atomes i correspondant à la masse m_i est donc donné par :

$$(N_{at\,i})_T = \frac{m_T \cdot c_i}{M_i} \cdot N$$

avec N : nombre d'Avogadro

M_i : masse molaire de l'élément i

On obtient ainsi l'activité normalisée exprimée en photons par nombre d'atomes i de l'étalon :

$$\left(\overline{A}_{ni}\right)_T = \frac{\left(\overline{A}\right)_T}{\left(N_{at\,i}\right)_T}$$

En tenant compte de la surface irradiée (section du faisceau incident) et en inversant l'expression précédente, on obtient l'activité unitaire, par unité de surface, donnée par :

$$\left(\overline{A}_u\right)_T = \frac{\left(N_{at\,i}\right)_T}{\left(\overline{A}\right)_T}$$

Ce développement permet ensuite d'obtenir le nombre d'atomes i par unité de surface dans l'échantillon étudié :

$$(N_{at\,i})_C = \left(\overline{A}\right)_C \cdot \left(\overline{A}_u\right) = \frac{\left(\overline{A}\right)_C}{\left(\overline{A}\right)_T} \cdot \left(N_{at\,i}\right)_T$$

avec $\left(N_{at\,i}\right)_C$: nombre d'atomes i dans l'échantillon

$\left(\overline{A}\right)_C$: activité moyenne de l'échantillon

$\left(\overline{A}\right)_T$: activité moyenne de l'étalon

$\left(N_{at\,i}\right)_T$: nombre d'atomes i dans l'étalon.

Cette expression suppose que les sections efficaces et les pouvoirs d'arrêts sont constants et que les pertes d'énergie sont négligeables dans l'échantillon et l'étalon, ce que l'on peut admettre dans le cadre de nos analyses.

II.2.3 Principe de l'analyse par réaction nucléaire (d, p)

L'analyse par réaction nucléaire (d, p) est particulièrement bien adaptée à l'analyse des éléments légers, en particulier au dosage du carbone et de l'oxygène.

La couche mince à analyser est exposée à un faisceau de deuton monoénergétique. Lorsqu'un deuton s'approche d'un noyau cible, il se polarise, le proton étant repoussé par le champ coulombien. La liaison entre proton et neutron se trouve donc rompue, le neutron pénétrant seul dans le noyau. Cette réaction (d, p) est donc induite par un mécanisme "d'épluchage" de la particule incidente en dessous de la barrière coulombienne. Les protons repoussés sont alors détectés et le signal produit est amplifié puis traité par un analyseur multicanaux.

L'ensemble de ces considérations est illustré par la figure (II.6). Le spectre de l'analyse (d, p) ressemble à ceux des analyses RBS et PIGE. Il est constitué par une succession de pics dont l'aire est proportionnelle au nombre de particules détectées et la position énergétique caractéristique de la réaction nucléaire produite.

II.2.3.1 Principe de l'analyse quantitative

Le nombre n de particules reçues par le détecteur, issues d'une épaisseur t, assez petite de la cible, pour que $d\sigma/d\Omega$ soit considéré comme constant s'écrit :

$$n = \frac{N.t}{\cos\theta} . Q . \frac{d\sigma}{d\Omega} . \Omega \qquad \text{(a)}$$

avec N: nombre d'atomes de l'espèce considérée par gramme de cible,

Q : nombre de particules incidentes,

$(d\sigma/d\Omega)$: section efficace différentielle pour l'énergie E_1 de la réaction et pour des particules éjectées sous l'angle θ_1 (Fig. II.6),

Ω : angle solide sous lequel le détecteur voit l'impact du faisceau sur la cible.

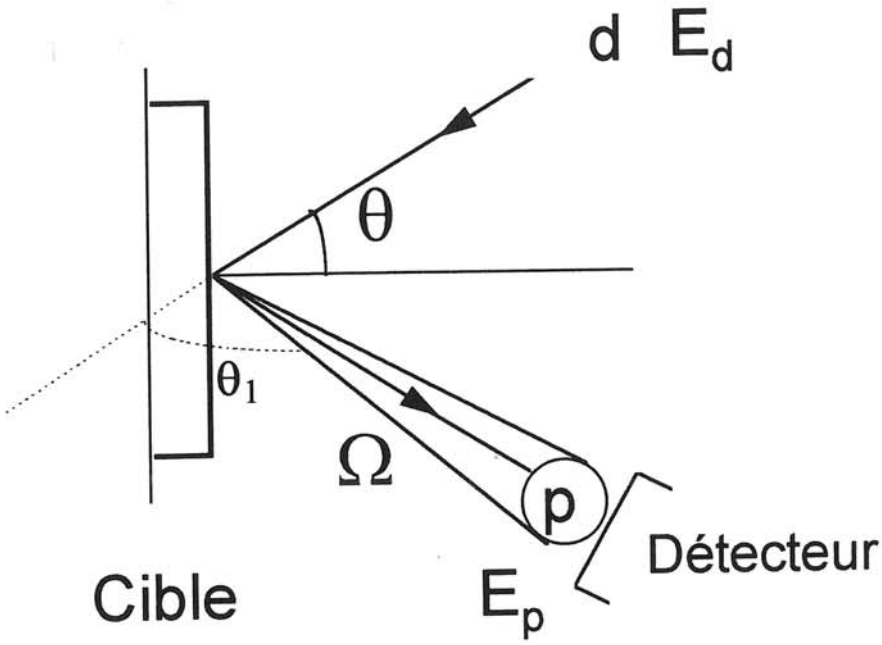


Figure II.6 : Principe de l'analyse (d, p)

La section efficace différentielle de la réaction présente souvent un palier dans un domaine suffisant d'énergie. Il est donc intéressant de choisir l'énergie des particules incidentes dans le domaine ou la section efficace est constante. La relation (a) devient alors :

$$n = \frac{N.t}{\cos\theta} . Q . \sigma . \Omega \qquad (b)$$

L'aire S du pic correspondant à la réaction considérée est en fait le produit $\frac{N\,t\,Q\,\sigma\,\Omega}{\cos\theta}$, d'où l'on obtient directement :

$$N.t = \frac{S\cos\theta}{Q\,\sigma\,\Omega} \qquad (c)$$

σ est tabulée. θ, Q et Ω sont définis par le mode opératoire. Le nombre d'atomes "d'isotope cible" N peut être calculé directement.

La relation (c) peut être utilisée pour des mesures quantitatives, en référence à un étalon connu. Dans des conditions opératoires identiques, il vient :

$$\frac{N_C}{N_T} = \frac{S_C}{S_T} . \frac{Q_T}{Q_C}$$

Les indices C et T correspondent, respectivement, à l'échantillon analysé et à l'étalon utilisé.

II.3 Spectroscopie infrarouge en réflexion spéculaire

Cette étude a été réalisée en collaboration avec B. DESBAT, du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline (LSMC) de l'Université Bordeaux I.

L'étude de matériaux massiques inorganiques par absorption infrarouge comporte de nombreuses difficultés.

En effet, dans de nombreux cas, seuls les spectres en réflexion spéculaire peuvent être réalisés, car les matériaux sont trop épais et donc trop absorbants pour être observés en transmission. Les spectres de réflectance ne sont pas directement exploitables du fait des éclatements des modes de vibrations transverses et longitudinaux. De plus, ces modes optiques ne sont pas précis dans le cas des spectres des poudres inorganiques. Afin d'exploiter ces spectres de réflectance il est nécessaire de faire soit une analyse de Kramers-Krönig (12) soit de faire une simulation de la constante diélectrique du matériau étudié qui permet de reproduire le spectre de réflectance expérimental.

L'analyse de Kramers-Krönig est généralement utilisée dans le cas d'un monocristal, car elle n'est possible que si la valeur de la réflectance pour chaque fréquence est connue avec précision. De plus, pour remonter aux indices $n(\nu)$ et $k(\nu)$ à partir de la réflectance, en utilisant cette méthode, il est nécessaire d'avoir un bon spectre expérimental sur un domaine de fréquences très étendu.

Le modèle de la simulation de la constante diélectrique ne fait intervenir que les fréquences ν_{TO} et ν_{LO} des modes optiques transverses et longitudinaux de chacun des pics du spectre expérimental et leurs amortissements respectifs. Ce modèle peut donc être applicable pour des poudres inorganiques, même sur un domaine étroit de fréquences.

Dans le cadre de ce travail, une étude infrarouge en réflexion spéculaire à été entreprise sur les matériaux inorganiques polycristallins utilisés comme référence. Pour l'exploitation des spectres expérimentaux, la simulation de la constante diélectrique des matériaux étudiés a été utilisée.

Dans un premier temps, nous présenterons quelques rappels d'électromagnétisme nécessaire pour faire la simulation de la constante diélectrique, puis la méthode d'exploitation des résultats expérimentaux.

II.3.1 Rappels théoriques (13,14)

Considérons une onde plane interagissant avec un système air / matériau (Fig. II.7).

La surface de l'échantillon est définie par le plan (X, Y) et le plan d'incidence de l'onde est défini par le plan (X, Z). Le champ électrique incident E_i peut se décomposer en somme de deux vecteurs : E_i^p et E_i^s, respectivement composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Le champ E_i^s se projette entièrement suivant l'axe Y, alors que E_i^p possède deux projections non nulles suivant X et Z, lorsque l'angle d'incidence θ est différent de 0.

II.3.1.1 Les constantes optiques

D'un point de vue électromagnétique, un milieu est caractérisé par deux grandeurs physiques complexes $\varepsilon(\nu)$ (constante diélectrique) $\mu(\nu)$ (perméabilité magnétique). Toutefois, en se limitant au cas usuel des milieux non magnétiques, $\mu(\nu)$ sera considérée comme réelle et égale à 1 (système CGS).

La constante diélectrique complexe peut être exprimée suivant la relation :

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\,\varepsilon''(\nu) \qquad \text{(I)}$$

dans laquelle ν représente la fréquence du rayonnement ou bien encore, en fonction de l'indice de réfraction complexe $\hat{n}$ selon l'expression:

$$\varepsilon(\nu) = \hat{n}^2 \qquad \text{(II)}$$

avec $\hat{n} = n + ik$ (III), équation dans laquelle n désigne l'indice de réfraction classique au sens de l'optique et k le coefficient d'extinction du milieu.

En combinant les équations (II) et (III), on peut écrire :

$$\varepsilon = (n^2 + k^2) + 2\,i\,n\,k \qquad \text{(IV)}$$

En identifiant (I) et (IV), nous déterminons :

$$\varepsilon' = n^2 + k^2$$

$$\varepsilon'' = 2\,n\,k$$

D'un point de vue optique, au sein du matériau, l'indice de réfraction n agit sur la phase de l'onde qui se propage avec une vitesse V = C/n, alors que le coefficient d'extinction k affecte l'amplitude de l'onde sous forme d'une atténuation exponentielle.

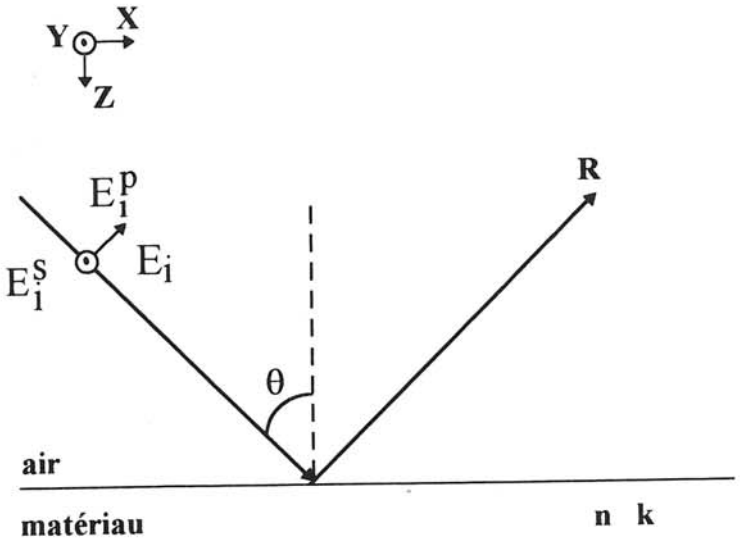


Figure II.7 : Réflexion au sein d'un système air/matériau en interaction avec un champ électrique sous une incidence θ. R désigne un faisceau réfléchi. Le matériau est défini par ses indices (n, k). n et k étant respectivement l'indice de réfraction au sens de l'optique et le coefficient d'extinction du milieu.

II.3.1.2 Composantes transverse et longitudinale d'un mode polaire

On appelle mode polaire, ou onde de polarisation, un phonon actif en infrarouge, qui est par conséquent associé à une variation de moment dipolaire.

Dans un cristal, il existe des forces électriques à longue distance, associées aux phonons polaires de grande longueur d'onde qui s'ajouteront aux forces interatomiques à courtes distances et qui vont, par conséquent, modifier les équations de mouvement.

Nous n'entrerons pas ici dans les détails du développement de ces équations et donnerons seulement les résultats essentiels. Ainsi, d'après les équations de Maxwell, on montre que lorsqu'un champ électrique incident E_i interagit avec un milieu, il y a création d'un champ de dépolarisation à l'intérieur de ce milieu : $E_d = -4\pi P$ (P est la polarisation associée aux déplacements des atomes) (15). Ce champ de dépolarisation possède une composante non nulle seulement suivant l'axe Z.

L'interaction d'un mode polaire avec le champ électrique local $E_\ell = E_i + E_d$ ne sera donc pas de même nature dans le plan de l'échantillon (composante transverse du champ TO) et suivant la normale à ce dernier (composante longitudinale du champ LO). La conséquence directe de ce phénomène est que si l'on considère un oscillateur harmonique résonant à une fréquence ν_o, ce mode pourra apparaître aux fréquences ν_{TO} et/ou ν_{LO} suivant les conditions expérimentales. Par analogie aux études réalisées sur un cristal cubique diatomique (16, 17), on désignera par :

♦ Mode transverse optique, le mode apparaissant à la fréquence ν_{TO}. Celle-ci peut être reliée à la fréquence ν propre de l'oscillateur par la relation :

$$\nu_{TO} = \left(\nu^2 - \frac{1}{4}\gamma^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

dans laquelle γ représente l'amortissement de l'oscillateur. Expérimentalement, les modes TO sont perceptibles quels que soient l'angle d'incidence et l'état de polarisation ; leurs intensités seront maximales pour une incidence normale ($\theta = 0$).

♦ Mode longitudinal optique, le mode apparaissant à la fréquence ν_{LO}. Celle-ci peut être reliée à la fréquence ν_{TO} par la relation de Lyddane - Sacks - Teller (17) :

$$\frac{\nu_{LO}^2}{\nu_{TO}^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \qquad \text{(V)}$$

dans laquelle $\varepsilon(0)$ et $\varepsilon(\infty)$ représentent respectivement la constante diélectrique à fréquence nulle et à fréquence infinie.

Dans le cas d'un système à plusieurs phonons (j), la relation (V) se généralise sous la forme :

$$\prod_j \frac{\nu_{jLO}^2}{\nu_{jTO}^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \qquad \text{(VI)}$$

En spectroscopie de réflexion, le vecteur d'onde est purement imaginaire entre les fréquences TO et LO, l'onde ne peut se propager dans ce domaine de fréquences. Il en résulte que le cristal sera totalement réfléchissant. Ceci ne serait rigoureusement vrai que si les modes optiques transverses et longitudinaux n'étaient pas amortis. Ce phénomène est à l'origine des largeurs importantes des bandes de réflexion, comparées à celles observées en absorption. Les largeurs des bandes de réflexion sont directement liées aux valeurs des éclatements TO-LO.

II.3.2 Exploitation des résultats expérimentaux

Détermination de la réflectance R en fonction de la fréquence ν

Les spectres de réflexion expérimentaux ne sont pas directement exploitables. Mais en déterminant les fréquences $\nu_{j\,TO}$ et $\nu_{j\,LO}$ des différentes bandes j à partir du spectre expérimental et en faisant varier les amortissements $\gamma_{j\,TO}$ et $\gamma_{j\,LO}$ correspondants à l'aide de logiciels de calcul et de simulation développés au LSMC, on peut simuler facilement la constante diélectrique et remonter aux indices $n(\nu)$ et $k(\nu)$. Connaissants ces indices, nous pouvons déduire le spectre de réflectance $R(\nu)$.

Deux méthodes de traitement numérique sont proposées dans la littérature pour simuler la constante diélectrique. L'une fait intervenir la somme des variations des constantes diélectriques de chaque mode et l'autre utilise le produit de ces variations. L'expérience montre que dans le cas des matériaux inorganiques polaires, le modèle "produit" donne le meilleur ajustement. Suivant ce modèle, en utilisant la relation de dispersion de la constante diélectrique établie pour un cristal cubique diatomique (modèle de Born et Huang (16)) et l'équation généralisée de Lyddane-Sachs-Teller (VI), la constante diélectrique s'écrit suivant l'expression :

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon(\infty)\left[\prod_j \frac{\left(\nu_{jLO}^2 - \nu^2 + \gamma_{jLO}\,.\,\nu\right)}{\left(\nu_{jTO}^2 - \nu^2 + \gamma_{jTO}\,.\,\nu\right)}\right] \qquad \text{(VII) avec } \varepsilon(\infty) = \hat{n}^2(\infty)$$

Il suffit de perturber les paramètres ν_{TO}, ν_{LO} et les amortissements correspondants pour chaque mode, pour reproduire au mieux les spectres de réflexion obtenus expérimentalement. En effet, en identifiant (VII) à (IV), on arrive à déterminer n et k et par suite $R(\nu)$, car sous incidence normale, $R(\nu)$ s'écrit en fonction de n et k suivant la relation :

$$R(\nu) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad \text{(VIII)}$$

Les éclatements TO-LO sont toujours présents en spectroscopie infrarouge, où par définition, seuls les modes polaires peuvent être excités. De plus, comme nous l'avons vu, les éclatements TO-LO dépendent du champ électrique créé par les vibrations, ils sont donc très importants dans les structures ioniques et permettent d'exploiter les résultats expérimentaux pour des matériaux massifs inorganiques.

II.4 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS OU ESCA)

Cette étude a été réalisée en collaboration avec D. Gonbeau, J. C. Dupin, L. Benoist et G. Pfister-Guillouzo au laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de L'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

La spectroscopie des photoélectrons consiste à analyser en énergie les électrons émis d'une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X (XPS ou ESCA) ou UV (UPS). Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques de coeur (dont l'énergie de liaison est inférieure à 1000 eV) et de valence (dont l'énergie de liaison est inférieure à 30 eV).

L'énergie de liaison d'un niveau de coeur est spécifique de l'atome (cela permet son identification et son dosage) et renseigne sur l'état chimique des composés. La distribution en énergie des électrons de valence donne des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du système.

La méthode est non destructive et applicable à tous les éléments : il s'agit d'une analyse superficielle.

II.4.1 Principe de base de la technique XPS

La cible à analyser est bombardée par un flux de photons énergétiques d'énergie $h\nu$ (raie $K\alpha$ de l'aluminium : $h\nu = 1{,}486$ keV ou du magnésium : $h\nu = 1{,}253$ keV). La figure II.8 présente les processus impliqués lors de l'éjection d'un photoélectron : l'XPS induit le départ d'un électron de coeur. Il y a également production d'électrons AUGER pouvant compliquer l'interprétation des spectres XPS.

Les photoélectrons mesurés sont caractérisés par leur énergie cinétique E_C, donnée par la relation :

$$E_C = h\nu - E_B - e\Phi sp \qquad (1)$$

où E_B représente l'énergie de liaison de l'électron émis et $e\Phi sp$ est le travail d'extraction de l'électron pour quitter la surface de l'échantillon (caractéristique du spectromètre).

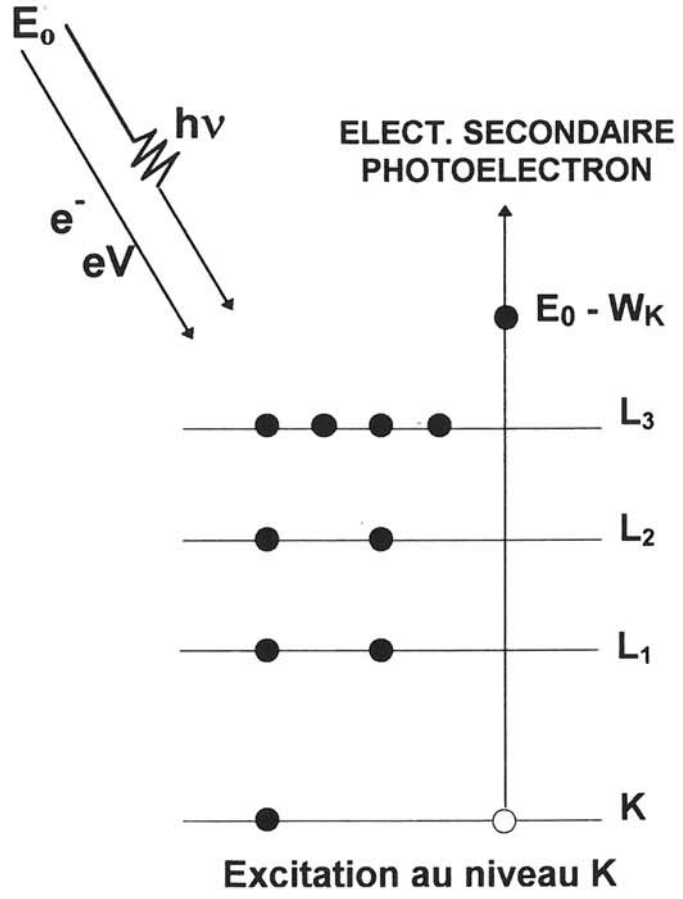


Figure II.8 : Processus impliqués lors de l'éjection d'un photoélectron.

Si l'énergie hν et le travail d'extraction $e\Phi_{sp}$ sont connus, il est possible de déterminer directement l'énergie de liaison E_B des atomes se trouvant dans la couche du matériau d'épaisseur l_m. L'énergie des niveaux variant avec l'état de liaison de l'atome, on dispose d'une technique qui, outre l'identification des atomes, permet l'étude de leurs liaisons. On enregistre les courbes $N = f(E_B)$ représentant la variation du nombre de photoélectrons émis N en fonction de l'énergie de liaison E_B.

II.4.2 Information spectrale

Le processus de photoémission traduit par la relation (1) correspond à une transition entre un état initial et un état final. En réalité, il peut y avoir des transitions vers plusieurs états finals (un état fondamental et des états excités). En effet, si un électron célibataire est dans une orbitale dégénérée (p,d,f, ...), le moment angulaire de spin S et le moment angulaire orbital L peuvent se coupler pour former de nouveaux états, dont le moment magnétique résultant J sera égal à $L \pm S$ ($L = 0,1,2,\ldots$, $S = 1/2$). Pour chaque valeur de L, J peut prendre deux valeurs distinctes : on observe alors deux raies dont l'intensité est proportionnelle à $2J + 1$.

Outre les pics primaires, il peut apparaître des raies supplémentaires sur les spectres XPS. Ces structures additionnelles résultent soit de phénomènes intrinsèques (ayant lieu durant la photoionisation) ou extrinsèques (ayant lieu durant le trajet du photoélectron dans le solide) (20). Elles apparaissent généralement à une énergie de liaison plus élevée que le pic primaire et révèlent de façon évidente le caractère multiélectronique du phénomène de photoionisation. Parmi les phénomènes qui sont à l'origine de ces raies additionnelles nous pouvons citer :

- **Multiplet Splitting**

Dans le cas de systèmes à couches fermées (deux électrons sur le dernier niveau énergétique), la photoémission d'un électron de coeur conduit à un seul état final. Cependant, lors d'études de composés paramagnétiques, plusieurs états finals existent suite aux couplages entre les électrons non appariés de valence et l'électron de coeur non apparié, résultant de la photoémission.

- **Pertes d'énergie inélastiques**

Dans un parcours à travers la matière, le photoélectron peut subir des collisions inélastiques et perdre progressivement de l'énergie cinétique. Ce phénomène conduit à l'apparition de bandes larges, mal structurées du côté des hautes énergies des pics principaux.

- **Plasmons**

Ces bandes situées à quelques eV du pic principal, correspondent à un transfert d'énergie cinétique des photoélectrons au réseau cristallin, suffisant pour permettre des oscillations électroniques collectives.

- **Satellites multiélectroniques**

Raies «shake up », «shake off »

Ces raies sont une manifestation de la relaxation : la perturbation du potentiel de Coulomb, soudainement ressentie par les électrons de valence (approximation soudaine) lors du départ du photoélectron provoque une contraction des orbitales externes vers le trou positif et crée une énergie de relaxation provoquant l'excitation d'un électron de valence. Ces raies sont appelées «shake up » si l'excitation s'effectue vers une orbitale non occupée et «shake off » si l'électron est éjecté dans le continuum (Fig. II.9).

II.4.3 Déplacement chimique

L'XPS est une technique permettant de distinguer, pour un élément donné, le ou les environnements chimiques dans lequel il se trouve. Cela s'explique par le fait qu'en plaçant un atome dans un environnement chimique, dans un état d'oxydation ou dans un site structural différent, cela se traduit par une modification des énergies de liaison des électrons des niveaux de coeur. En se rapportant à la position des pics donnés par des éléments purs pris comme témoins, la mesure du déplacement d'un pic, dit déplacement chimique, apporte des informations sur les états de liaison de surface d'un solide, par exemple, le degré d'oxydation de métaux, la coordinence, etc...

Un modèle souvent utilisé, appelé modèle à potentiel électrostatique, permet de rationaliser et même de fournir des directives simples pour déduire le sens et l'ordre de grandeur des déplacements chimiques des niveaux de coeur. Il est possible, par exemple, de prédire que l'énergie de liaison croît algébriquement avec le degré d'oxydation, ou plus précisément, avec la charge partielle de l'élément (pour un environnement atomique considéré).

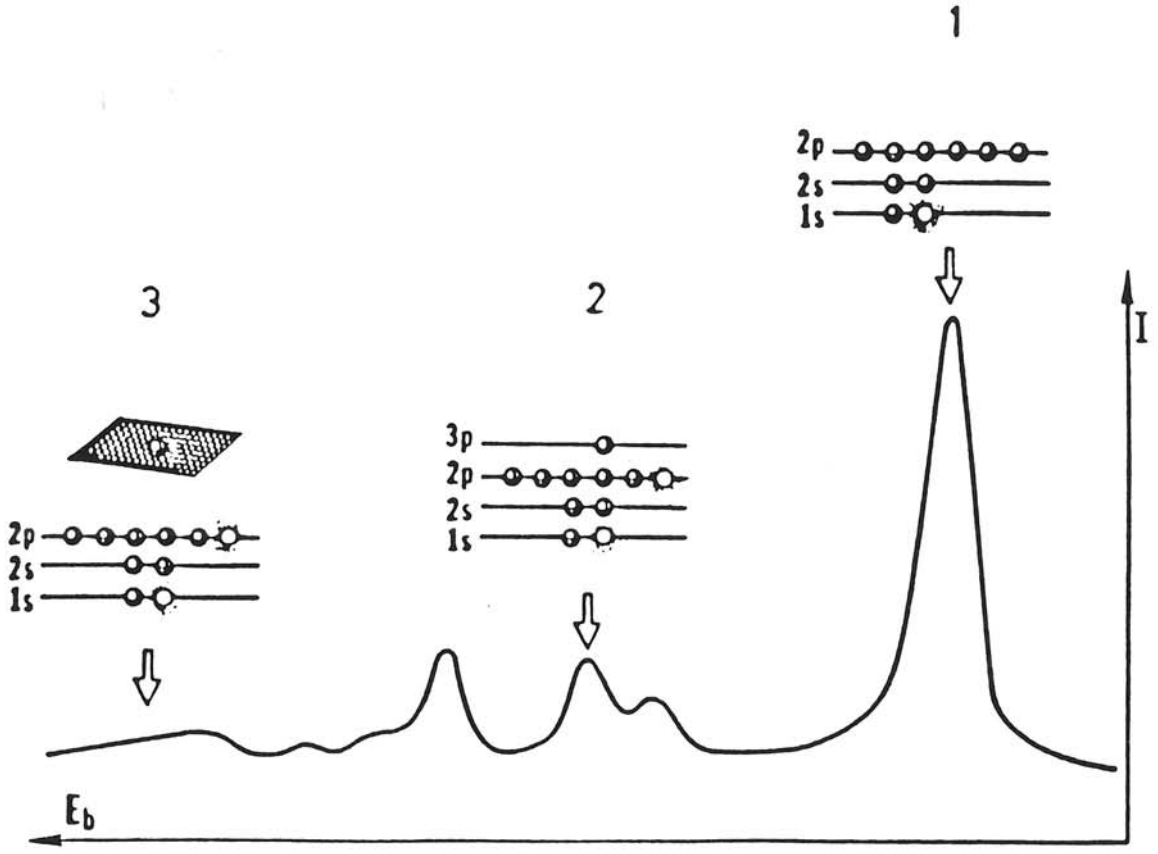


Figure II.9 : Mécanisme d'apparition des raies satellites :

1. pic principal
2. raies satellites shake-up
3. raies satellites shake-off.

II.4.4 Traitement numérique des données XPS

Le spectre des photoélectrons enregistré sur un calculateur se présente sous une forme digitalisée et échantillonnée. Il est la résultante d'opérations de convolution schématisée de la façon suivante.

$$\begin{bmatrix}\text{fonction}\\ \text{d'excitation}\end{bmatrix} * \begin{bmatrix}\text{distribution des}\\ \text{électrons dans}\\ \text{le solide}\end{bmatrix} * \begin{bmatrix}\text{fonction}\\ \text{pertes}\\ \text{d'énergie}\end{bmatrix} * \begin{bmatrix}\text{fonction}\\ \text{spectromètre}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{spectre}\\ \text{théorique}\end{bmatrix}$$

(E) (F) (S)

(1) (2) (3) (4)

Les méthodes de traitement numérique ont pour but de restituer avec le plus de précision possible la fonction (2), distribution des électrons dans le solide, qui contient les informations physiques intéressantes.

Différentes procédures peuvent être distinguées :

- opération de lissage,
- soustraction du bruit de fond,
- désommation ou résolution d'un spectre en plusieurs composantes,
- comparaison, addition, soustraction de spectres expérimentaux,
- calcul de dérivées.

Les programmes de simulation de spectres développés par le groupe «informatique» de «Surface Science Instrument» ont été utilisés.

Il convient de souligner que l'appareil XPS sur lequel les mesures ont été effectuées présente une source monochromatisée (seule la raie Kα à 1486,6 eV de l'aluminium est conservée) ce qui permet de minimiser la contribution expérimentale liée à la source d'excitation et au spectromètre.

Dans ce travail, aucune opération de lissage (pouvant entraîner certaines distorsions) n'a été effectuée. De plus, afin d'extraire la contribution réelle d'un signal, il faut toujours éliminer les contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastique des électrons dans le

solide; dans ce but, un bruit de fond non linéaire (proportionnel à la surface) a été soustrait dans tous les cas, conformément à la proposition faite initialement par SHIRLEY (19).

Ces opérations ayant été réalisées, l'exploitation finale d'un spectre requiert, lorsqu'il existe plusieurs composantes qui se recouvrent, l'estimation des caractéristiques de chacune d'elles (intensité, énergie...).

La procédure générale consiste au départ :

- à préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur dans le cas de doublet, écart entre les composantes du doublet, écart entre pic fondamental et satellite),
- à définir le nombre de composantes,
- à effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre théorique qui sera comparé au spectre expérimental.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange 80 % de fonction gaussienne, 20 % de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au L.P.C.M. (PAU). Le spectre théorique a été ajusté sur le spectre expérimental par une procédure de moindres carrés.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. H. K. PULKER,
Coatings on Glass, Elsevier (1984).

2. J. L. VOSSEN and W. KERN,
Thin Film Processes, Academic Press (1978).

3. A. RICHARDT and A. M. DURAND,
Le vide-Les couches minces-Les couches dures, In Fine (1994).

4. M. G. S. R. THOMAS, W. I. F. DAVID, J. B. GOODENOUGH and P.GROVES,
Mat. Res. Bull., **20**, 1137 (1985).

5. J. B. GOODENOUGH, D. G. WICKHAM and W. J. CROFT,
J. Phys. Chem. Solidis, **5**, 107 (1985).

6. L. D. DYER, B. S. BORIE, J. R. and G. P. SMITH,
J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1499 (1954).

7. F.KERN and N. PERAKIS,
C.R. Acad. Sc. Paris, **279**, 143 (1974).

8. I. SAADOUNE,
Thèse Université Bordeaux I (992).

9. Z. B. ALFASSI,
Chemical Analysis By Nuclear Methods, J. Wiley & S. Ltd (1994).

10. W. K. CHU, J. W. MAYER and M. A. NICOLET,
Backscattering Spectrometry, Academic Press, Inc. (1978).

11. C. M. LEDER, V. S. SHIRLEY,
Tables of Isotopes, Willy Interscience Publications, New-York (1978).

12. T. S. ROBINSON,
Proc. Phys., **C5**, 38 (1977).

13. J. L. PAUL,
Thèse Université Bordeaux I (1992).

14. T. BUFFETEAU,
Thèse Université bordeaux I (1989).

15. M. C. PAYNE and J. C. INKSON,
J. Non-cristalline Solids, **68**, 351 (1984).

16. M. BORN and K. HUANG,
Dynamical Theory of cristal Lattices, Clarendon Press, Oxford (1968).

17. F. ABELE,
Optica Properties of Solids, North Holland Publishing Company (1972).

18. C. KITTEL,
Physique de l'état solide, 5ème édition, ed Dunod Université (1983).

19. D. A. SHIRLEY,
Phys. Rev., **B5**, 4709 (1972).

20. M. G. FABA,
Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour (1993).

CHAPITRE III

ETUDE DE $LiCoO_2$ EN COUCHE MINCE

III.1 Analyses élémentaires des films minces Li_xCoO_{2+y}

Cette étude a été réalisée en collaboration avec G. BLONDIAUX au Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation (C.E.R.I.), laboratoire du CNRS à Orléans qui possède un accélérateur de type Van de Graff équipé des lignes d'analyses nécessaires à cette étude. Les principes des différentes techniques utilisées sont rappelés au chapitre II.

III.1.1 Analyse quantitative des films minces par RBS

III.1.1.1 Conditions expérimentales

Le faisceau utilisé est constitué d'ions $^4He^+$ (particules α) dont l'énergie est limitée à 2 MeV afin d'éviter le domaine des réactions ou des résonances nucléaires, où le modèle de Rutherford n'est plus applicable*.

Le courant du faisceau incident est de l'ordre du nanoampère, afin de minimiser les phénomènes de migration des atomes de lithium sous le faisceau. La section du faisceau utilisée est de l'ordre du millimètre carré pour un dépôt dont la surface a une aire d'environ 100 mm^2.

Le temps d'acquisition est de 600 s permettant ainsi une bonne résolution des pics.

Le détecteur (de 25 mm^2) est placé à 165°, par rapport au faisceau incident, et à 100 mm de l'échantillon analysé.

Des substrats en carbone vitreux, dont l'utilisation permet d'étudier tous les éléments de masse atomique supérieure à la sienne, ont été choisis pour cette étude. Le polissage des substrats est réalisé à partir de suspensions diamantées (1/10 de µm), suivi d'un nettoyage très soigneux dans une cuve à ultrason, dans le but d'obtenir des substrats de haute pureté.

* Expérimentalement, ces phénomènes apparaissent vers 2,5 MeV pour l'oxygène qui est l'élément le plus sensible parmi ceux constituants les films minces Li_xCoO_{2+y} étudiés.

III.1.1.2 Résultats expérimentaux

Les énergies des particules α rétrodiffusées sont mesurées par une diode transformant le nombre de particules en impulsions classées sur les différents canaux de l'analyseur.
Une calibration permettant la correspondance énergie-canal est donc nécessaire avant tout traitement. Dans ce but, nous avons utilisé trois étalons successifs qui sont, respectivement, du silicium, du carbone et une couche d'or sur silicium, afin d'avoir un bon calibrage dans la gamme d'énergie utilisée sachant que les facteurs cinématiques de ces matériaux sont bien connus.

Plusieurs points de mesure sont effectués sur la surface des dépôts analysés pour minimiser l'influence d'éventuelles inhomogénéités ponctuelles.

Le spectre RBS, d'une couche mince obtenue avec une pression partielle d'oxygène de 10^{-1} Pa (Fig. III.1), est donné à titre d'exemple. Il est constitué d'une bande assez large, représentative du substrat en carbone, et de deux pics caractéristiques de l'oxygène et du cobalt, éléments contenus dans la couche.

Le spectre expérimental est ensuite traité à l'aide du logiciel RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program) afin de déterminer le rapport O/Co dans la couche mince. Ce logiciel permet d'intégrer les pics en tenant compte de la section efficace des éléments correspondants.

La composition totale de la couche mince sera obtenue avec l'appoint des résultats de l'analyse par spectroscopie d'émission de rayonnement gamma, permettant ainsi d'obtenir la teneur en lithium. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

La connaissance de la composition des couches minces et en particulier le taux de lithium dans ces dernières est un facteur important pour expliquer leur comportement et faciliter leur caractérisation. Nous avons donc étudié la variation de la composition des films minces Li_xCoO_{2+y} en fonction de leurs conditions de préparation et en particulier en fonction de la pression partielle d'oxygène présente dans le plasma lors du dépôt, les autres paramètres opératoires étant fixés (cf. § II.1).

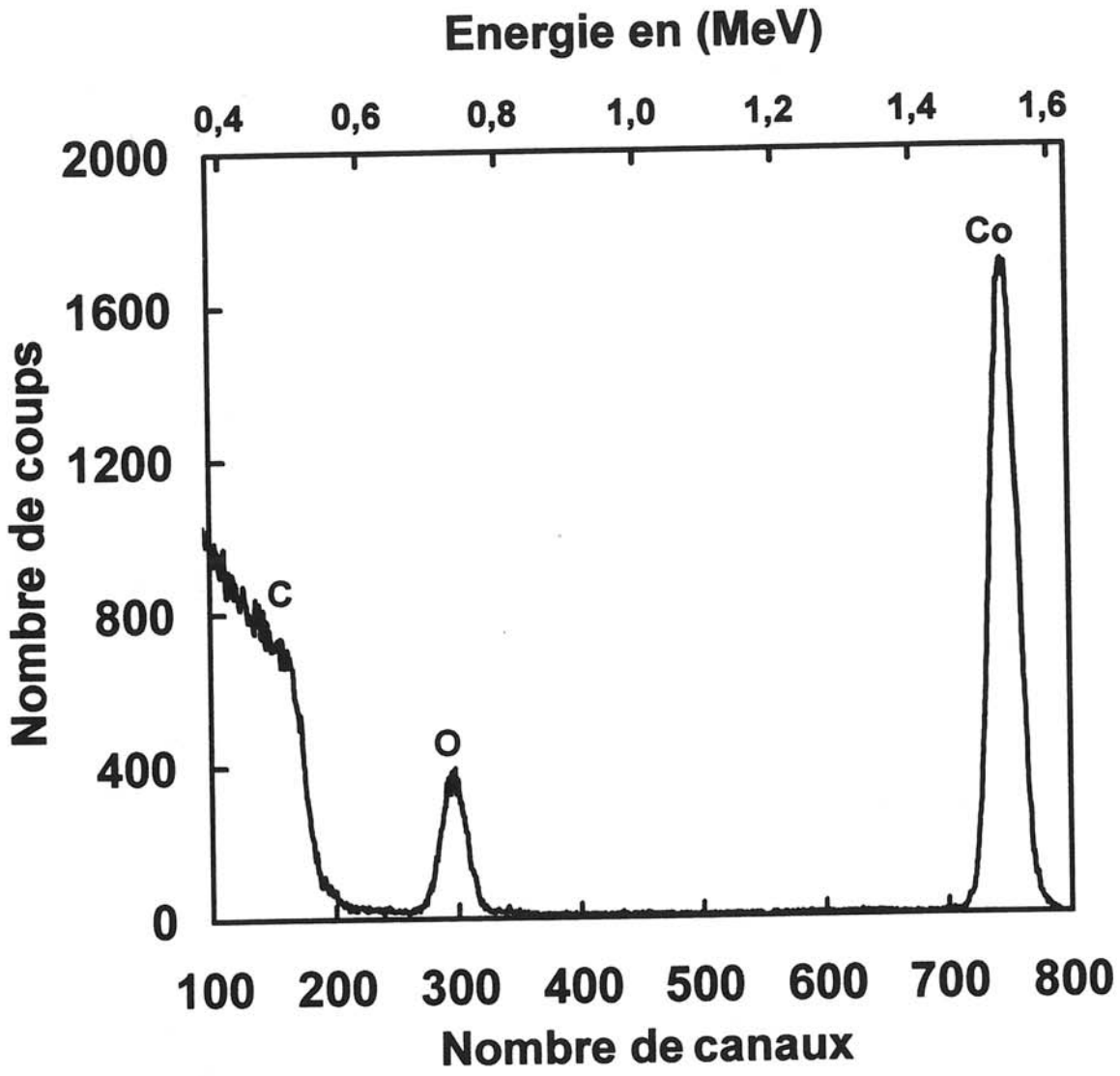


Figure III.1 : Spectre expérimental RBS d'une couche mince de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$, obtenue à partir d'une cible de $LiCoO_2$ avec une pression partielle d'oxygène de 10^{-1} Pa présente dans le plasma.

Le tableau (III.1) regroupe les résultats obtenus pour différentes pressions partielles d'oxygène dans le plasma lors du dépôt.

$P(O_2)$ (Pa)	3.10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
O/Co	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1

Tableau III.1 : Evolution du rapport O/Co en fonction de la pression partielle d'oxygène présente dans le plasma lors du dépôt.

III.1.2 Détermination du taux de lithium dans les couches minces Li_xCoO_{2+y} par analyse PIGE

Le principe de l'analyse PIGE est rappelé dans le chapitre II. Cette technique d'analyse permet le dosage du lithium contenu dans les couches étudiées et par conséquent de compléter l'analyse RBS afin de connaître la composition chimique des couches minces.

Les émissions de rayons γ détectées et caractéristiques du lithium sont dues :

- aux collisions de réarrangement : ^7Li (p, nγ) à une énergie $E\gamma = 429$ keV.
- à la diffusion inélastique : ^7Li (p, p'γ)^7Li à une énergie $E\gamma = 478$ keV.

Un spectre caractéristique est donné à titre d'exemple (Fig. III.2). Il permet de noter la présence de deux pics supplémentaires.

Le premier, de très faible intensité, caractéristique de la réaction ^{23}Na (p, p'γ)^{23}Na qui donne lieu à une émission γ à une énergie de 439 keV. Le sodium est une impureté du substrat.

Le second correspondant à une énergie de 511 keV, est caractéristique de l'annihilation d'un positon (e^+) avec un électron (e^-). Les positons sont la conséquence d'une désintégration β^+ qui consiste en la transformation d'un proton p en un neutron n, un neutrino ν et un positon e^+.

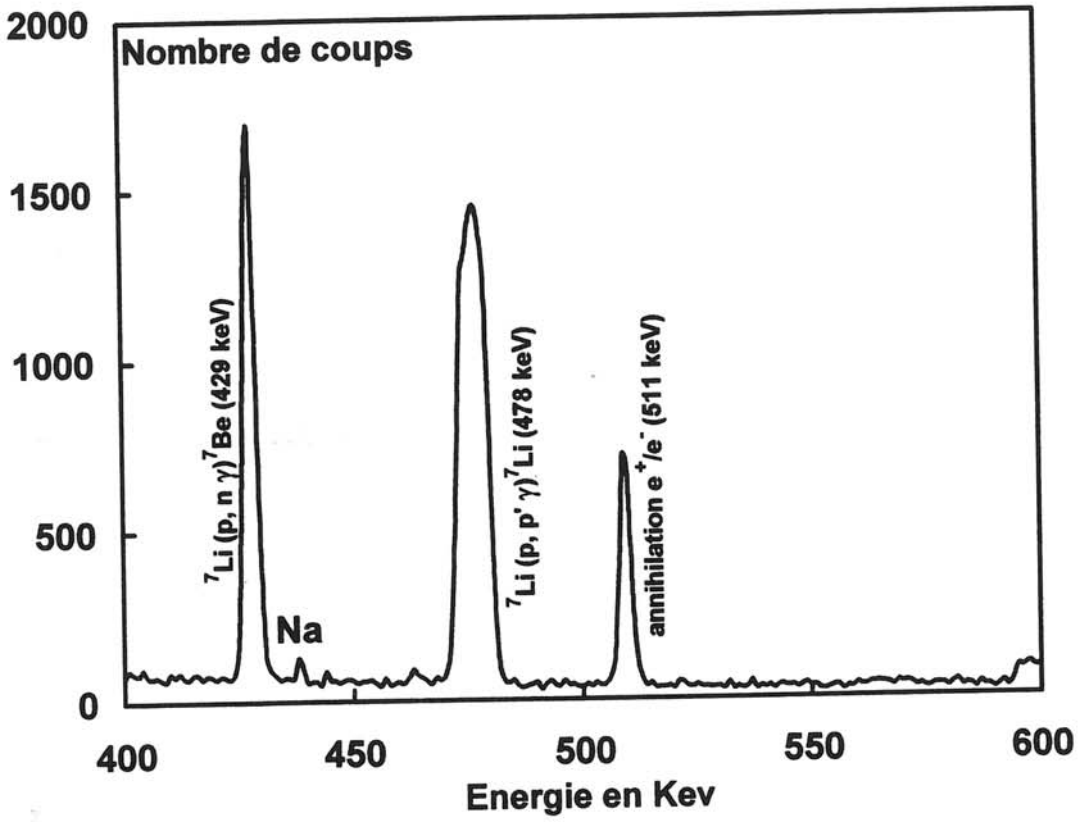


Figure III.2 : Spectre expérimental obtenu par PIGE d'une couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$, préparée à une pression partielle d'oxygène de 10^{-1} Pa dans le plasma lors du dépôt.

En outre, il faut noter que le pic situé à l'énergie $E\gamma = 478$ keV, caractéristique du lithium, est plus large que tous les autres pics. Ce phénomène est dû à l'effet Doppler lié à la durée de vie du niveau.

Le dosage du lithium dans les couches minces est réalisé à partir d'étalons de fluorure de lithium (LiF) de concentrations connues. Les résultats sont obtenus, à partir des spectres expérimentaux, à l'aide de la méthode décrite au chapitre II, pour chaque pression partielle d'oxygène. Ils sont regroupés dans le tableau III.2.

$P(O_2)$ (Pa)	**3.10^{-4}**	**10^{-3}**	**10^{-2}**	**10^{-1}**	**1**
Li/Co	$1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,09$	$0,9 \pm 0,09$	$0,8 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,07$

Tableau III.2 : Evolution du rapport Li/Co en fonction de la pression partielle d'oxygène présente dans le plasma lors du dépôt.

Il faut cependant noter que, compte tenu des différentes incertitudes intervenant dans nos mesures (erreur relative sur la masse et donc sur la concentration de l'étalon, erreur statistique de comptage, erreur relative entre les différentes acquisitions sur plusieurs points des échantillons et des étalons) l'erreur relative totale est estimée à environ 10%.

Pour contrôler la validité de nos mesures, nous avons déposé successivement dans les mêmes conditions ($P(O_2) = 10^{-1}$Pa) trois couches minces afin de déterminer leur composition à la fois par des analyses chimiques (Spectroscopie d'absorption atomique et ICP) et par des analyses nucléaires (RBS et PIGE). Pour les analyses nucléaires, la couche mince a été déposée sur un substrat en carbone et pendant une durée très courte, pour les raisons citées précédemment. Alors que pour les analyses chimiques, deux types de substrats ont été utilisés : lame de verre et silicium. Les analyses chimiques nécessitent des quantités de matière importantes pour leur réalisation, il a donc été indispensable de réaliser des dépôts de très longue durée.

La couche mince déposée sur lame de verre a été analysée par absorption atomique. Après mise en solution de la couche mince dans de l'acide chlorhydrique concentré, les dosages ont été effectués. L'utilisation de solutions étalons adaptés a permis de déterminer les teneurs en lithium et en cobalt.

La couche mince déposée sur substrat en silicium a servi pour le dosage du cobalt et du lithium par spectroscopie ICP (Inductived Coupled Plasma). Cette analyse a été faite par le service d'analyses du CNRS à Vernaison.

Ces deux techniques d'analyses chimiques ne permettent pas le dosage de l'oxygène.

Les rapports Li/Co trouvés par ces deux techniques d'analyses chimiques sont proches de la valeur trouvée par analyse nucléaire (Tableau III.3). Ceci permet de valider les résultats trouvés par cette dernière technique.

L'évolution des compositions des couches en fonction de la pression partielle d'oxygène présente dans le plasma lors du dépôt est représentée au tableau III.3.

On note la diminution de la quantité de lithium contenue dans les couches minces lorsque la pression partielle d'oxygène augmente ce qui pourrait être liée à l'oxydation des atomes de cobalt.

On remarque également que le rapport O/Co est supérieur à 2, que ce soit pour un plasma d'argon, d'oxygène pur ou pour un plasma constitué à partir d'un mélange d'oxygène et d'argon (la pression totale étant maintenue constante et égale à 1 Pa). Ce rapport augmente avec la pression partielle d'oxygène.

La présence de carbonate de cobalt détecté lors des études par spectroscopie infrarouge et XPS (§ III.5 et § III.6), d'une espèce d'atome d'oxygène dont le nombre d'oxydation est supérieur à -2 et d'atomes de cobalt au degré d'oxydation +4 détectés par XPS (§ III.6), pourraient expliquer en partie cet excès d'oxygène par rapport au $LiCoO_2$ de départ. La présence de cet excès d'oxygène sera discutée dans la conclusion de ce chapitre.

Nous avons procédé au dosage du carbone par analyse (d, p) pour essayer d'évaluer l'incidence du carbonate de cobalt sur le taux d'oxygène trouvé.

$P(O_2)$ (Pa)	O/Co RBS	Li/Co RBS+PIGE	Composition	Li/Co A.A	Li/Co ICP
3.10^{-4}	2,4 ± 0,1	1 ± 0,1	$LiCoO_{2,4}$	---	---
10^{-3}	2,5 ± 0,1	0,9 ± 0,09	$Li_{0,9}CoO_{2,5}$	---	---
10^{-2}	2,6 ± 0,1	0,9 ± 0,09	$Li_{0,9}CoO_{2,6}$	---	---
10^{-1}	2,7 ± 0,1	0,8 ± 0,08	$Li_{0,8}CoO_{2,7}$	0,9 ± 0,1	0,7 ± 0,1
1	2,7 ± 0,1	0,7 ± 0,07	$Li_{0,7}CoO_{2,7}$	---	---

Tableau III.3 : Composition des films minces Li_xCoO_{2+y} en fonction de la pression partielle d'oxygène présente dans le plasma lors des différents dépôts.

III.1.3 Dosage du carbone dans les couches minces Li_xCoO_{2+y} à l'aide de l'analyse (d, p)

Le dosage du carbone a été réalisé sur des couches minces déposées sur silicium.

Pour un faisceau incident de deuton, la variation de la section efficace en fonction de l'énergie incidente présente un palier autour de 950 keV. L'énergie du faisceau de deutons utilisée est de 950 keV afin de se placer dans ce cas particulier où la section efficace est une constante égale à 30,5 mbarn/sr.

Le détecteur (de 450 mm^2) est placé à 30° par rapport au faisceau incident et à 64 mm de l'échantillon analysé. La section efficace σ et les paramètres géométriques étant connus, le dosage du carbone peut se faire sans utilisation d'étalons (cf. § II.2). Cependant, pour pouvoir s'affranchir des erreurs pouvant être introduites par la polarisation de la cible, l'utilisation d'étalon de carbone dont on connaît la concentration surfacique est préférable.

La contamination des couches minces, par du carbone de pollution provenant de la décomposition sous le faisceau incident des vapeurs d'huile rétrodifusées par le système de pompage (pompe à huile), est très fréquente. Pour éviter ce phénomène nous avons utilisé une pompe cryogènique qui permet d'atteindre un vide très poussé dans la chambre d'analyse, de l'ordre de 2.10^{-7} Pa. Enfin, pour contrôler l'origine du carbone dosé, nous avons procédé à deux acquisitions successives sur un même point de l'échantillon analysé.

Le taux de carbone trouvé est le même pour les deux acquisitions, ce qui prouve qu'il est propre à la couche mince.

Un spectre expérimental des particules émises (H^+), lors de l'analyse (d, p) d'une couche mince de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$, est donné à titre d'exemple à la figure III.3.

Le tableau III.4 regroupe les taux de carbone obtenus pour un substrat en silicium, ainsi que pour deux films minces de compositions $LiCoO_{2,4}$ et $Li_{0,8}CoO_{2,7}$.

	Substrat Silicium	**Couche mince $LiCoO_{2,4}$**	**Couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$**
Taux de carbone (atomes/cm^2)	$1,0.10^{16}$	$1,2.10^{16}$	$1,9.10^{16}$

Tableau III.4 : Concentration du carbone (atomes/cm^2) dans le substrat en silicium et dans les couches minces $LiCoO_{2,4}$ et $Li_{0,8}CoO_{2,7}$.

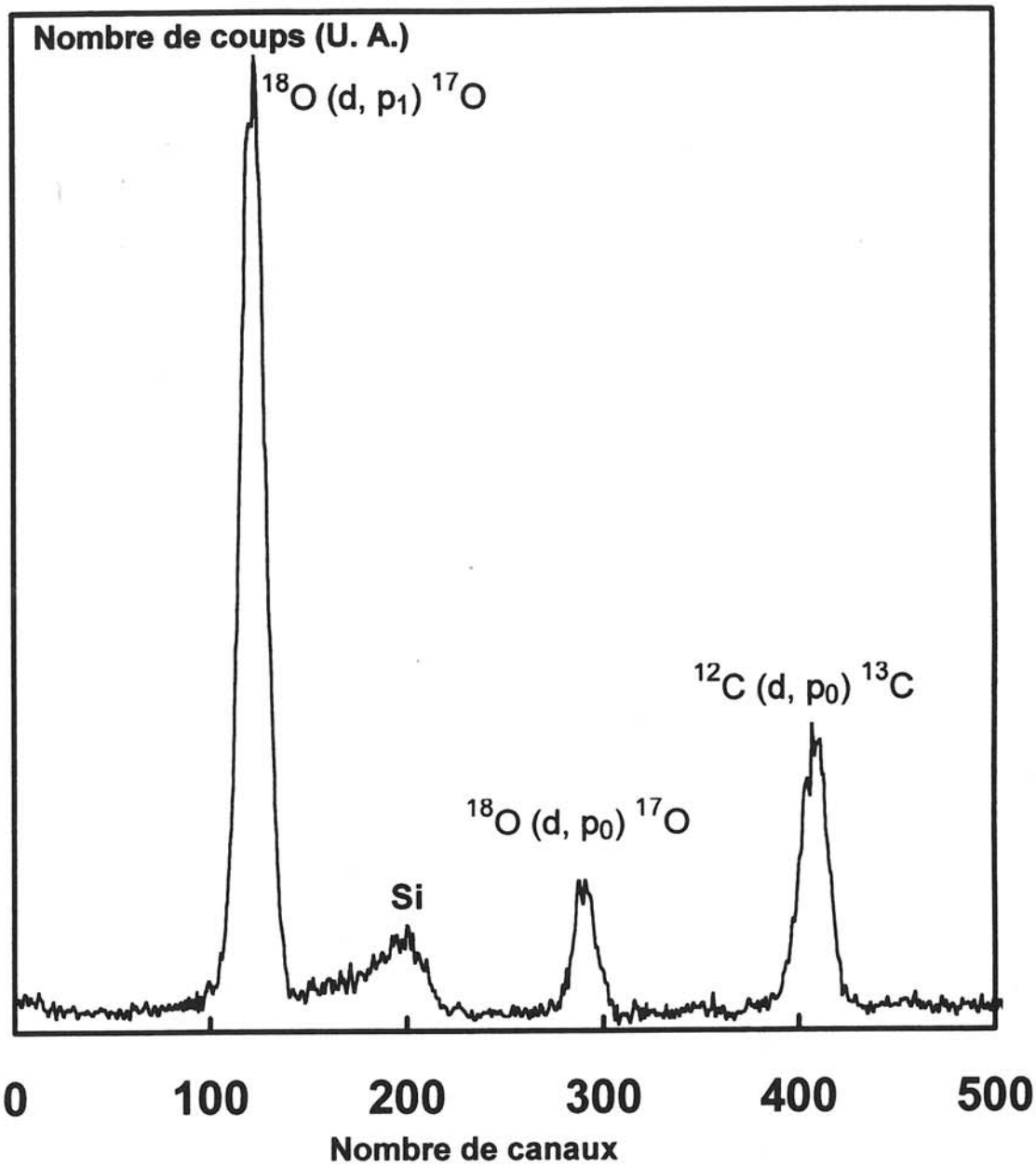


Figure III.3 : Spectre des particules (H^+) émises par un film mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ lors de l'analyse (d, p). La calibration canal-énergie n'a pas été réalisée dans le cas de cette analyse.

Nous remarquons que les taux de carbone, dans le cas des couches minces, sont très légèrement supérieurs à celui du substrat en silicium.

L'excès d'oxygène pourrait provenir de la présence du carbonate de cobalt dans les couches minces Li_xCoO_{2+y}, sans pour autant en être la seule origine.

Afin de connaître la répartition des différents éléments constituant les couches minces (O, Co, Li et C), au coeur de ces dernières, nous avons entrepris une analyse par spectroscopie des électrons AUGER.

III.2 Analyse semi-quantitative des films minces de Li_xCoO_{2+y} par spectroscopie des électrons AUGER.

III.2.1 Principe

Un niveau électronique de coeur est ionisé par un rayonnement électronique d'énergie comprise entre 3 et 10 keV.

La désexcitation s'effectue par la transition d'un électron externe venant combler la lacune électronique créée. L'énergie de cette désexcitation peut se dissiper sous forme d'un photon ou par émission d'un deuxième électron appelé électron AUGER. La transition AUGER prend donc place entre un état initial une fois ionisé et un état final doublement ionisé. Cette transition double est notée XYZ où X désigne le niveau d'excitation, Y le niveau origine de la désexcitation et Z le niveau origine de l'électron AUGER. L'origine et la nature du processus AUGER sont illustrées à l'aide de la figure III.4. L'énergie d'un électron AUGER, quittant un échantillon solide, dépend de l'énergie des niveaux atomiques impliqués lors du processus AUGER suivant la relation :

$$E_{AUGER} = E_x - E_y - E_z - U_{eff}$$

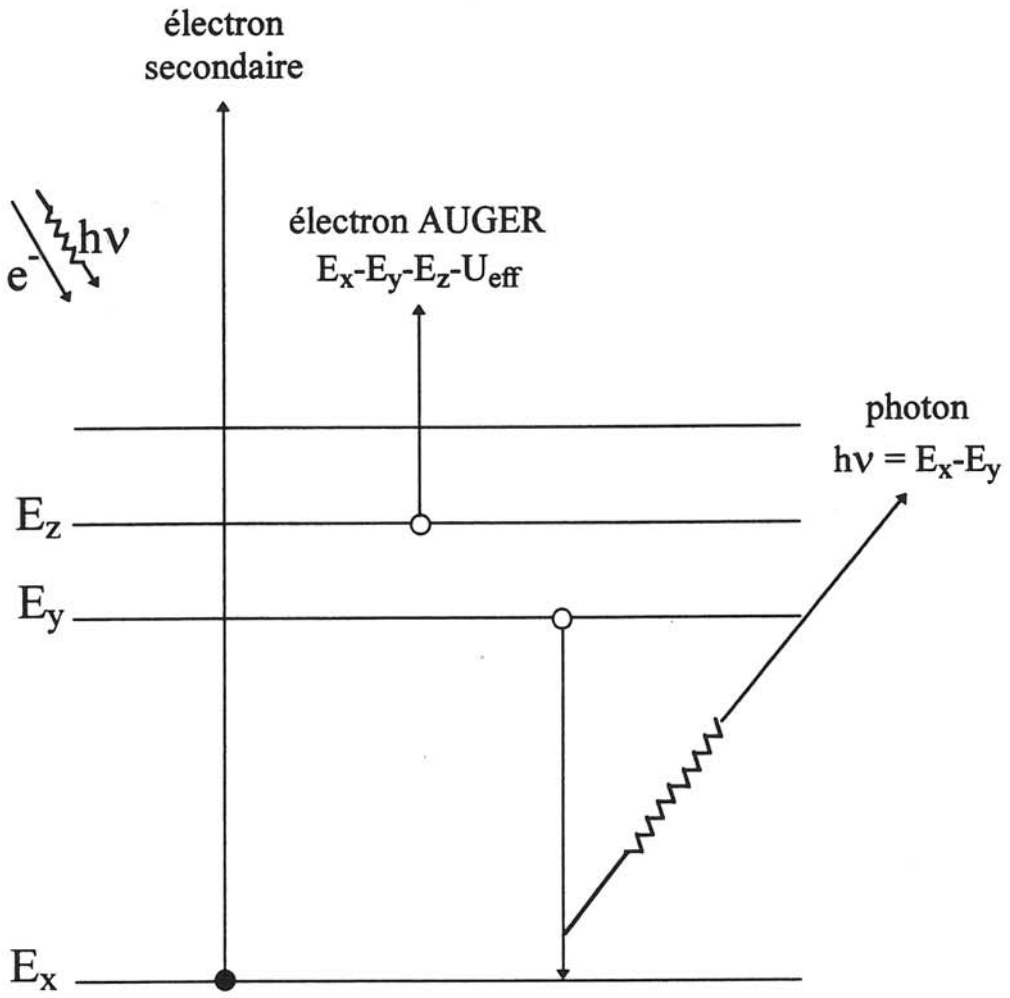


Figure III.4 : Processus mis en jeu lors de l'émission d'un électron AUGER.

où E_x et E_y correspondent, respectivement, aux énergies de liaison des électrons sur les niveaux X et Y (pour l'atome considéré dans son état fondamental), E_Z à l'énergie de seconde ionisation au niveau Z et U_{eff} au travail d'extraction. L'énergie d'un électron AUGER est donc caractéristique de l'atome dont il est issu. La spectroscopie AUGER est une technique de surface permettant l'analyse des premières couches atomiques. Elle permet une analyse qualitative et semi-quantitative. Nous nous intéresserons à cette dernière.

III.2.2 Analyse semi-quantitative

L'intensité d'un signal produit par les électrons AUGER peut être liée à la concentration atomique de l'élément émetteur. La concentration atomique C_x de l'élément x dans un composé constitué de i éléments est donnée par la relation :

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}}$$

I_i et I_x désignent l'intensité relative des pics AUGER, respectivement, aux éléments i et x et S_i et S_x sont leurs facteurs de sensibilité.

Le facteur de sensibilité dépend de l'énergie du faisceau incident et de la transition énergétique considérée.

La spectroscopie AUGER associée à un décapage ionique, peut être utilisée pour obtenir des profils de répartition en profondeur des éléments constituant les films minces de Li_xCoO_{2+y}. Ces derniers ont été déposés sur un substrat de silicium poli, leur épaisseur étant de l'ordre de 100 à 200 nm. La surface est érodée lentement (vitesse de décapage de 100 Å/min) par le faisceau ionique, jusqu'à l'interface couche/substrat. Le profil obtenu pour un film mince de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ est donné sur la figure III.5. Il met en évidence une répartition homogène des différents éléments dans la couche. L'homogénéité des couches minces de Li_xCoO_{2+y} est observée quels que soient x et y. On peut noter la présence du carbone de pollution en surface qui disparaît après décapage ionique d'une minute. Le carbone est systématiquement présent dans les spectres obtenus par spectroscopie AUGER ; cette présence est principalement liée au spectromètre lui même (systèmes de pompage, de transfert des échantillons,...). Nous remarquons également que le rapport O/Co est légèrement supérieur à 2 ce qui est en accord avec l'analyse RBS.

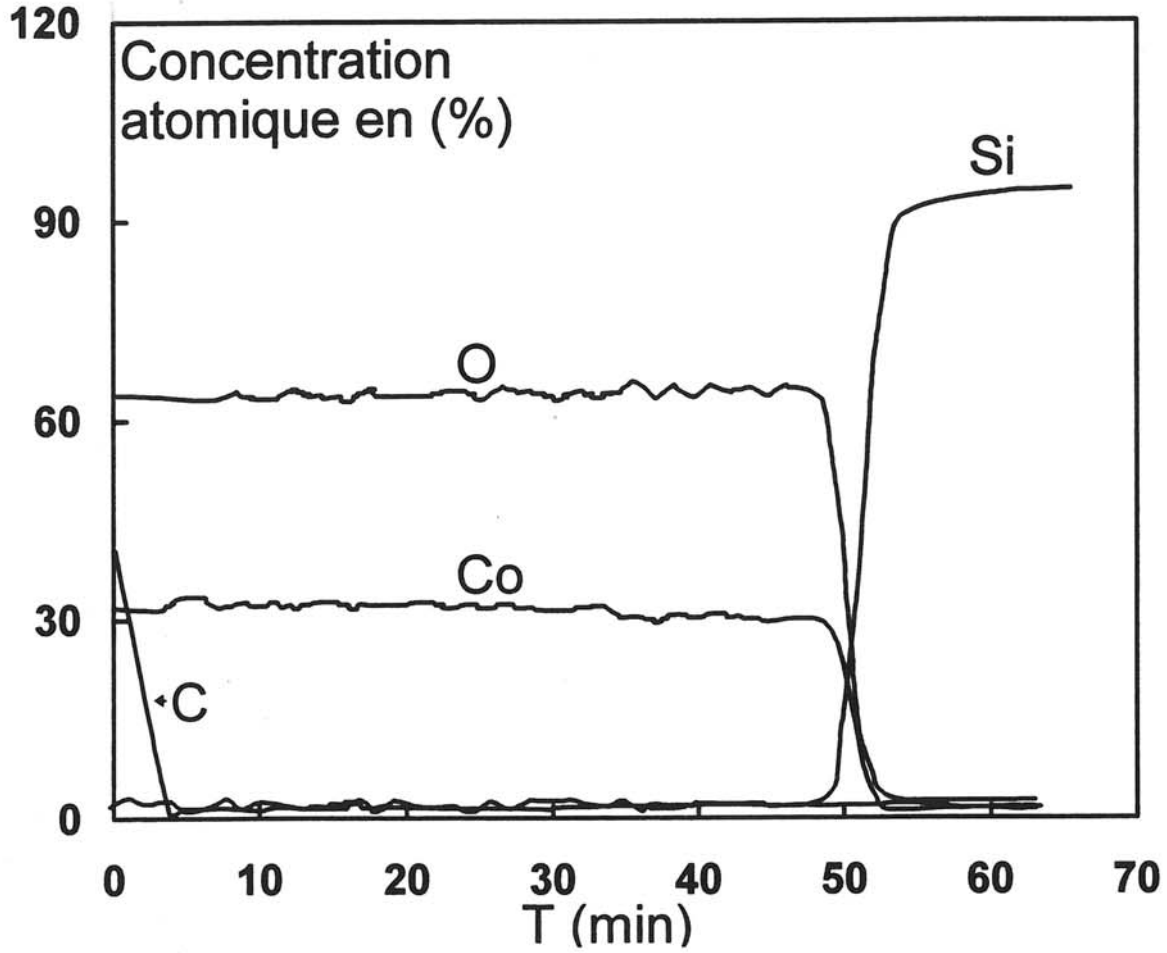


Figure III.5 : Profil AUGER en profondeur d'une couche mince de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$.

Afin de déterminer la texture des films minces Li_xCoO_{2+y} une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) a été entreprise.

III.3 Morphologie des couches minces Li_xCoO_{2+y}

La figure III.6 présente une photographie MEB d'une couche mince $LiCoO_{2,4}$. Nous remarquons une structure en colonnes dont les axes parallèles sont orientés perpendiculairement au substrat en aluminium. Ce type d'arrangement montre de manière directe la porosité de la couche et sa nature granulaire.

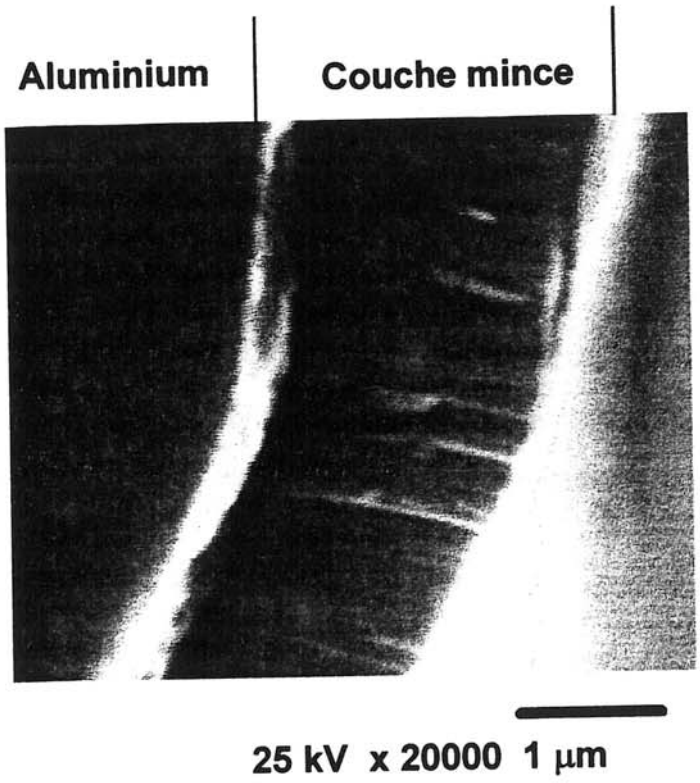


Figure III.6 : Photographie MEB d'une couche mince $LiCoO_{2,4}$ sur un substrat en aluminium.

III.4 Etude des couches minces Li_xCoO_{2+y} par diffraction X et par diffraction des électrons

Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des films minces Li_xCoO_{2+y} d'une épaisseur de 1 µm environ, déposés sur des disques en acier inoxydable suivant les conditions énoncées au paragraphe II.1.

Les diagrammes de diffraction X obtenus sont typiques d'un matériau amorphe ou très mal cristallisé (raies très larges). Un exemple de diagramme de diffraction X est représenté sur la figure III.7. Cependant, l'étude par diffraction électronique, qui nous donne des informations d'ordre textural et structural, a révélé la présence de nanodomaines cristallisés désorientés les uns par rapport aux autres (cf § III.4.2).

Le recuit des couches minces permet leur cristallisation et donc l'apport de quelques renseignements supplémentaires. Cependant, la température de recuit doit être bien choisie pour éviter leur décomposition.

Il faut noter que $LiCoO_2$ massif polycristallin est stable jusqu'à 900°C (1,2) alors que dès 150°C les phases désintercalées $Li_{1-x}CoO_2$ ne sont plus stables (3,4).

A des températures inférieures à 400°C, les couches minces sont encore amorphes; elles commencent à cristalliser à 500°C.

Nous présenterons, au préalable, les réactions de décomposition thermique de $Li_{1-x}CoO_2$ et $LiCoO_2$, qui nous semblent nécessaire pour cette étude et pour les études TEM et IR suivantes.

- Décomposition des phases $Li_{1-x}CoO_2$

Les phases déficitaires en lithium $Li_{1-x}CoO_2$ ($0,06 < x < 1$) cristallisées se décomposent entre 80 et 500°C en $LiCoO_2$, Co_2O_3 et O_2 (3,4). A des températures plus élevées (950-1050°C) les produits de la décomposition sont Co_3O_4 et Li_2O (3,4).

Leur apparente stabilité est due au fait que le processus de leur décomposition est très lent. Une élévation de température favorise donc la cinétique de leur décomposition.

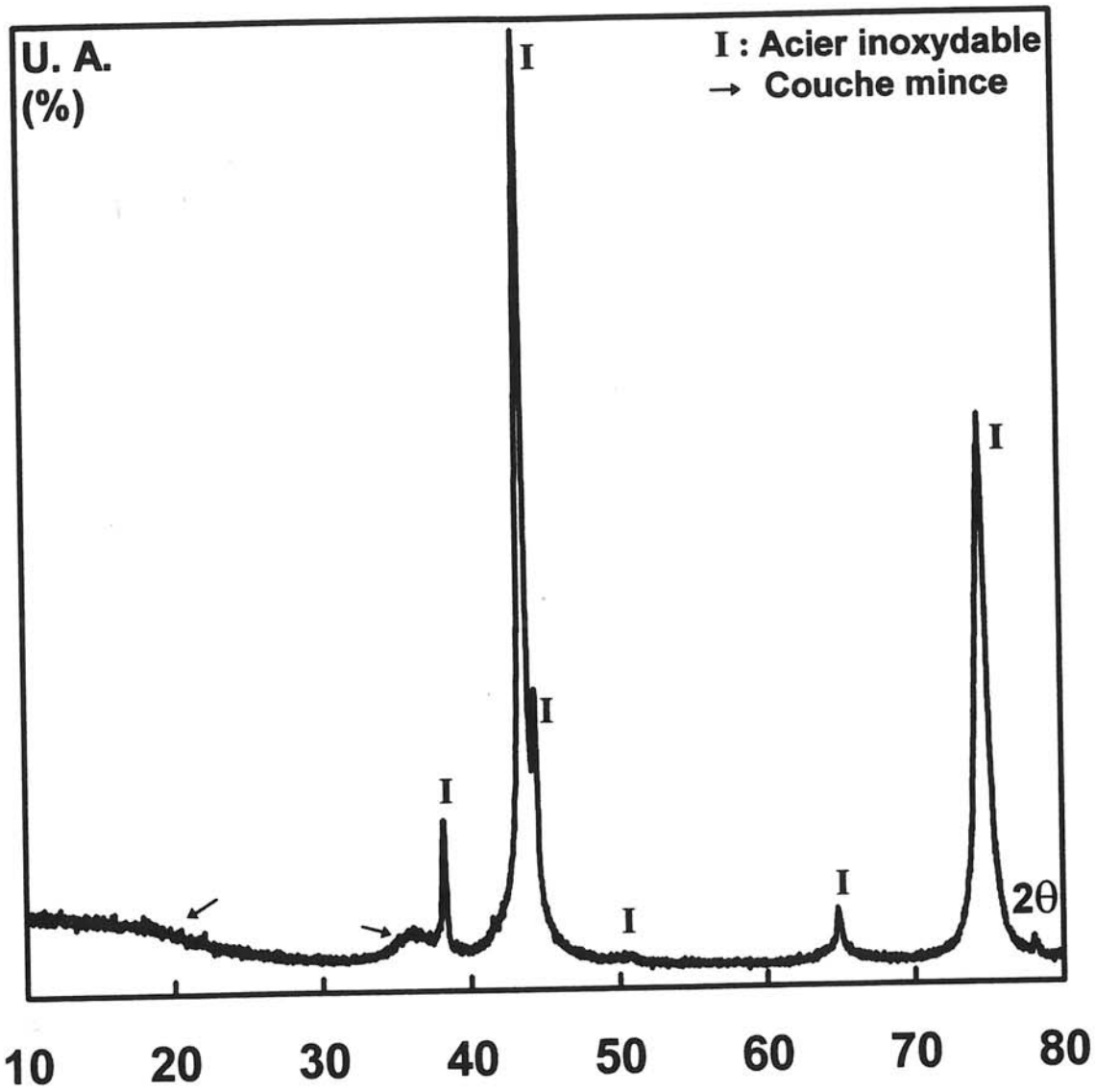


Figure III.7 : Diagramme de diffraction X d'un film de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$. Les pics notés I correspondent à l'acier inoxydable qui supporte la couche.

- Décomposition de $LiCoO_2$

$LiCoO_2$ stoechiométrique se décompose en $LiCoO_2$ et Co_3O_4 pour des températures comprises entre 950°C et 1000°C. Au-delà de 1000°C la décomposition de $LiCoO_2$ donne un mélange de Co_3O_4, $LiCoO_2$ et de $Li_xCo_{1-x}O$ (1,2).

III.4.1 Etude par diffraction X de couches minces recuites à 600°C

Des recuits ont été réalisés sur deux couches minces de compositions $LiCoO_{2,4}$ (préparée sans oxygène dans le plasma) et $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ (préparée à une pression partielle d'oxygène de 10^{-1} Pa). Les échantillons sont chauffés rapidement (entre dix et quinze minutes), jusqu'à 600°C, température à laquelle ils sont maintenus pendant cinq minutes, puis refroidis jusqu'à la température ambiante. Le chauffage s'effectue sous flux d'oxygène.

Les diagrammes de diffraction X, obtenus pour les deux échantillons recuits et pour HT $LiCoO_2$ massif cristallisé, sont donnés sur la figure III.8. Le tableau III.5 rapporte les valeurs de d_{hkl} obtenues pour les deux films et celles de HT $LiCoO_2$ cristallisé.

Nous avons vu au chapitre I que $LiCoO_2$ existe sous deux formes BT $LiCoO_2$ et HT $LiCoO_2$. Lors de l'étude de ces deux phases par diffraction des rayons X deux caractéristiques permettent de les distinguer. La première est la présence des doublets [(0 0 6) ; (0 1 2)] et [(0 1 8) ; (1 1 0)] dans le cas de la phase HT $LiCoO_2$ alors que dans le cas de la phase BT $LiCoO_2$ ces doublets disparaissent au profit d'une seule raie. La seconde est la diminution du rapport d'intensité des raies (0 0 3) et (1 0 4) ($I_{(0\,0\,3)}/I_{(1\,0\,4)}$) dans le cas de la phase BT $LiCoO_2$ par rapport à celui de la phase HT $LiCoO_2$ qui est de 1,4.

- **Couche mince $LiCoO_{2,4}$ préparée sans oxygène dans le plasma (Fig.III.8c)**

Les deux doublets caractéristiques de la phase HT $LiCoO_2$ sont présents ainsi que les raies (003) et (104). Cette dernière est d'une intensité très faible. Cependant le premier pic de chaque doublet coïncide avec un pic caractéristique du substrat en acier inoxydable* ce qui rend ambiguë l'attribution exacte de ces pics. Le tableau III.5.2 rassemble les données devant permettre l'attribution des pics caractéristiques des couches minces (présence ou non des doublets mentionnés au paragraphe précédent). Il en ressort que les deux formes haute et basse température peuvent être présentes.

* Plusieurs autres substrats ont été utilisés (Al, Ni, Si) tous présentent le même défaut : coïncidence des pics du substrat et de $LiCoO_2$.

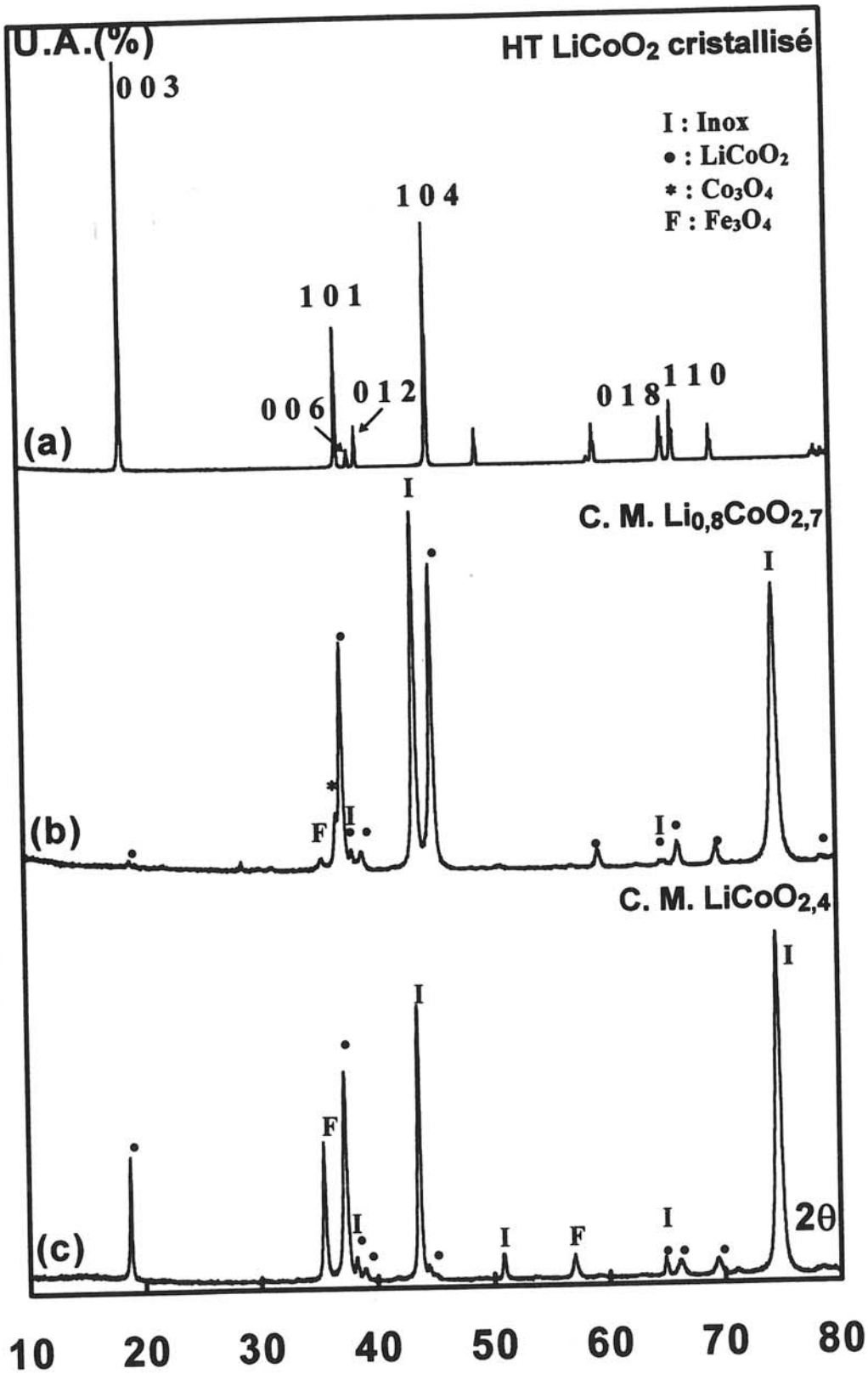


Figure III.8 : Diagrammes de diffraction X : (a) HT $LiCoO_2$ massif cristallisé (b) Couche mince recuite à 600°C de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ préparée avec une pression partielle de 10^{-1} Pa d'oxygène dans le plasma (c) Couche mince recuite à 600°C de composition $LiCoO_{2,4}$ préparée sans oxygène dans le plasma.

	HT $LiCoO_2$ Massif		Couche mince $LiCoO_{2,4}$ recuite à 600°C	Couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ recuite à 600°C
h k l	**d_{hkl}(Å)**	**I (%)**	**d_{hkl} (Å)**	**d_{hkl} (Å)**
0 0 3	4,7	100	4,7	4,6
				2,43 (Co_3O_4)
1 0 1	2,40	40	2,41	2,40
0 0 6]	2,34	5	2,35	2,34
1 0 2]	2,30	14	2,31	2,30
1 0 4	2,00	71	2,03	2,00
1 0 5	1,84	14		
0 0 9	1,56	2		
1 0 7	1,55	14		1,55
0 1 8]	1,42	19	1,43	1,43
1 1 0]	1,40	19	1,41	1,40
1 1 3	1,34	14	1,35	1,34
1 0 10	1,21	3	-	-
2 0 1	1,21	4	1,21	1,21

Tableau III.5.1. : Comparaison des différentes valeurs de d_{hkl} obtenues pour les deux films $LiCoO_{2,4}$ et $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ avec celles de HT $LiCoO_2$ cristallisé.

Acier inoxydable	HT $LiCoO_2$ Massif	BT $LiCoO_2$ Massif	Couche mince $LiCoO_{2,4}$ recuite à 600°C	Couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ recuite à 600°C
d_{hkl} (Å)	**d_{hkl}(Å)**	**d_{hkl} (Å)**	**d_{hkl} (Å)**	**d_{hkl} (Å)**
2,351	2,346		2,353	2,347
	2,302	2,309	2,312	2,301
1,436	1,424		1,435	1,433
	1,407	1,413	1,411	1,407

Tableau III.5.2. : Comparaison de quelques valeurs de d_{hkl} obtenues pour les deux films $LiCoO_{2,4}$ et $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ avec celles des phases HT $LiCoO_2$, BT $LiCoO_2$ cristallisées et du substrat en acier inoxydable.

- **Couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ préparée sous une pression partielle importante d'oxygène $P(O_2) = 10^{-1}$ Pa (Fig. III.8b)**

Les deux doublets caractéristiques de la phase HT $LiCoO_2$ sont également présents et on observe une inversion importante des intensités relatives des raies (003) et (104) par rapport à la couche mince précédente. Ce changement d'intensité peut traduire une orientation préférentielle des films par rapport au substrat.

Les orientations préférentielles sont généralement dues à la nature du substrat. Dans ce cas d'étude (pour des substrats en acier inoxydable) l'orientation préférentielle pourrait être liée à la concentration en oxygène dans le plasma, lors de la préparation des couches minces. Ce phénomène a également été observé dans des travaux précédents sur d'autres types de couches minces préparées avec la même technique (5-7).

D'après les données du tableau III.5.2, la couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$, après recuit, semble donc également être un mélange des formes haute et basse température de $LiCoO_2$. Pour avoir plus de précision concernant les sites cationiques occupés, qui permettent de distinguer entres les deux formes de $LiCoO_2$, une étude par spectroscopie infrarouge et XPS a été entreprise ; elle sera présentée dans la suite de ce chapitre.

En plus des raies de $LiCoO_2$, la présence d'un pic dont la distance réticulaire $d_{hkl} = 2,43$ Å indique, sans ambiguïté, la présence de Co_3O_4. Ce qui prouve que la couche mince de départ (avant recuit) est déficitaire en lithium (Tableau III.5.1).

La concentration en oxygène dans le plasma, lors de la préparation des couches minces, semble influer également sur leur teneur en lithium (évolution confirmée par les analyses élémentaires).

Cette étude par diffraction X donne des résultats assez ambigus. Les couches minces, après recuit pourraient être un mélange des formes haute et basse température de $LiCoO_2$. Il est donc possible que les couches minces amorphes aient un ordre local voisin de celui des matériaux massifs dont ils dérivent. L'excès d'oxygène mentionné au paragraphe précédent pourrait donc ne pas changer profondément la nature de cet ordre, *d'autant plus qu'une analyse RBS d'une couche mince de composition initiale $LiCoO_{2,4}$, après recuit indique qu'elle a une composition voisine de $LiCoO_2$ (il n'y a pas d'excès d'oxygène).*

Le recuit provoquant la cristallisation modifie la composition des couches ; seules des orientations préférentielles restent visibles. La comparaison matériau amorphe-matériau cristallisé *de même composition* n'est donc pas possible dans ce cas et n'amène que peu de renseignements sur la structure des matériaux amorphes constituants les couches minces.

Une étude par diffraction électronique a été entreprise pour compléter l'étude par diffraction X. En effet, l'intérêt de cette technique d'analyse est la possibilité d'observer l'échantillon sur une très petite surface et donc de mettre en évidence de très petites zones ordonnées ce qui est impossible avec la diffraction des rayons X.

III.4.2 Diffraction électronique

Les films ont été déposés sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe. Les films destinés à être recuit ont été déposés sur une grille en or, de façon à éviter toute réaction du substrat avec la couche déposée.

- **Couches minces n'ayant pas subit de recuit**

Les images réalisées par microscopie électronique par transmission, ont permis d'observer des nanodomaines à caractère bidimensionnel évident, désorientés les uns par rapport aux autres. Chaque nanodomaine n'est pas strictement ordonné au sens cristallographique du terme ; il présente un certain degré de désordre relatif à une distribution des longueurs et des angles de liaison.

Le cliché de diffraction relatif à l'ensemble de ces nanodomaines est représenté sur la figure III.9. Aucune évolution des matériaux en fonction du temps d'observation n'est visible sur les images en transmission. Ceci semble indiquer que les nanodomaines observés ne sont pas induit par le faisceau électronique incident comme c'était le cas lors de l'étude des films minces d'oxysulfures de molybdène (7). Les larges anneaux présents sont le signe d'une faible cristallinité du matériau.

Les distances réticulaires associées aux différents anneaux pour un film mince de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ sont voisines de celles de $LiCoO_2$ massif cristallisé. Elles sont regroupées au tableau (III.6). La précision des mesures ne permet pas de distinguer la présence ou non des doublets qui permettent de différencier entre les phases BT $LiCoO_2$ et HT $LiCoO_2$.

Afin de mieux approfondir l'identification des nanodomaines, l'étude s'est poursuivie sur des films minces cristallisés après recuit.

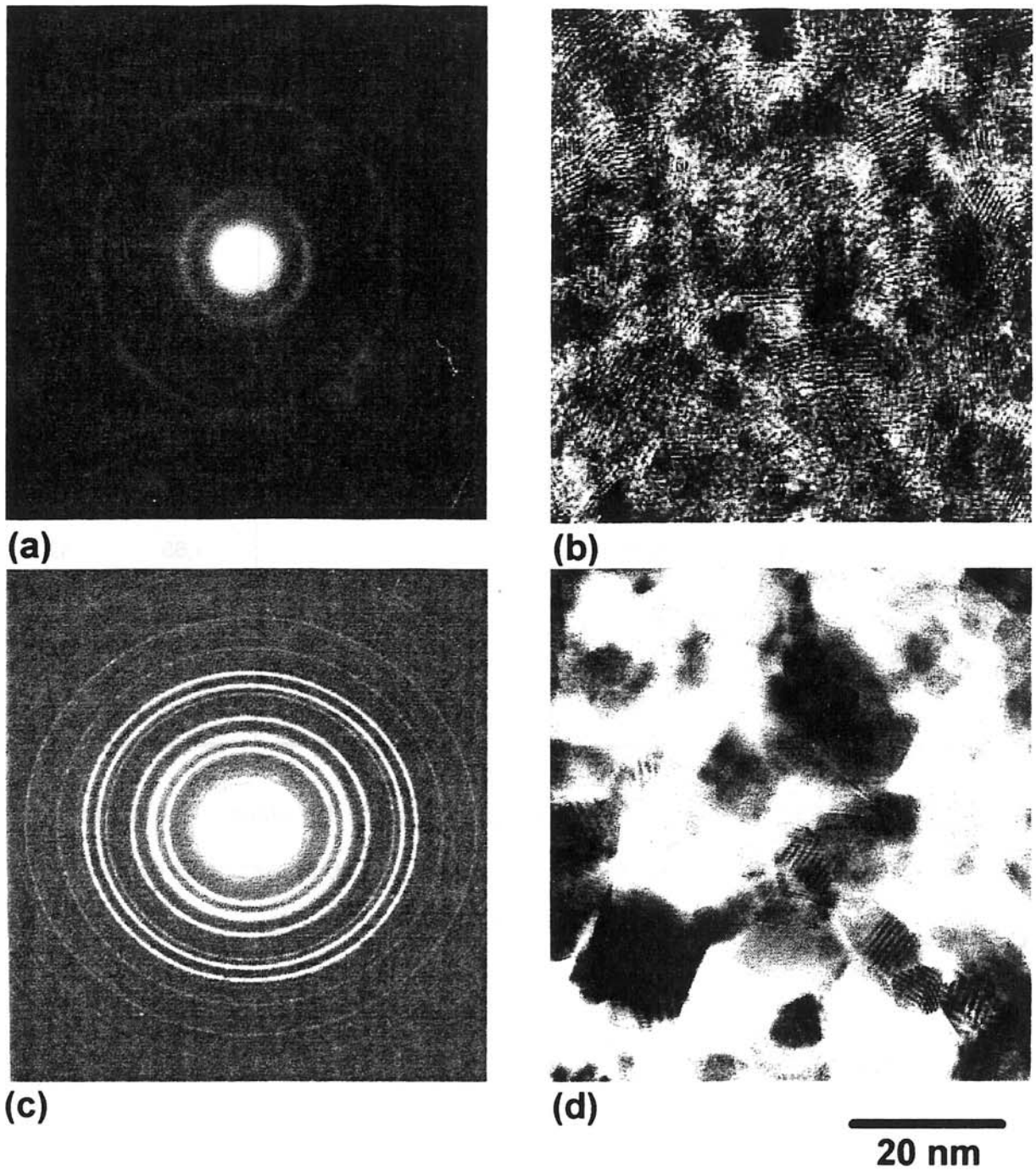


Figure III.9 : (a) Cliché de diffraction électronique d'un film mince de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ non recuit

(b) Image en transmission d'un film mince de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ non recuit

(c) Cliché de diffraction électronique d'un film mince de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ recuit à 600°C

(d) Image en transmission d'un film mince de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ recuit à 600°C

$Li_{0,8}CoO_{2,7}$ Couche mince non recuite d_{hkl}(Å)	$Li_{0,8}CoO_{2,7}$ Couche mince recuite à 600C° d_{hkl}(Å)	$LiCoO_2$ massif d_{hkl}(Å)	(Intensité)	Co_3O_4 massif d_{hkl}(Å)	(Intensité)
4,8	4,8	4,7	100	4,7	20
	2,85			2,86	40
2,43	2,43			2,43	100
	2,38	2,40	40		
	1,85	1,84	14		
2,04	2,04	2,00	71	2,02	25
	1,66			1,65	12
	1,56	1,55	14	1,55	35
1,42	1,42	1,42	19	1,42	45
	1,34	1,34	14		

Tableau III.6 : Comparaison des différentes valeurs de d_{hkl} obtenues par diffraction électronique pour un film mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ avec celles de $LiCoO_2$ cristallisé et celles de Co_3O_4 spinelle.

- **Films recuits**

Une étude par microscopie électronique en transmission a été entreprise sur des films recuits à 600°C. Quelle que soit la composition des films minces les mêmes clichés ont été obtenus.

La figure III.9 représente le cliché de microscopie électronique par transmission et le diagramme de diffraction correspondant obtenu pour le film $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ recuit à 600°C. On observe que la taille des nanodomaines pseudo-ordonnés est plus élevée. Le diagramme de diffraction est caractérisé par un mélange d'anneaux continus brillants qui correspondent majoritairement à Co_3O_4 et à $LiCoO_2$. Co_3O_4 est le produit de la décomposition de la couche mince.

Le tableau (III.6) rassemble les valeurs de d_{hkl} obtenues par diffraction électronique pour un film mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ recuit ainsi que celles de $LiCoO_2$ cristallisé et celles de Co_3O_4 spinelle.

Le cliché de diffraction de la couche mince $LiCoO_{2,4}$ recuite à 600°C montre également la présence de Co_3O_4, ce qui est un peu surprenant du fait de la non déficience en lithium de la couche mince. La décomposition de cette couche mince à cette température peut être la conséquence de sa très faible quantité de matière (épaisseur inférieure à 100 nm).

Les analyses par diffraction X ont montré que les couches minces, **après recuit**, pourraient être un mélange des formes haute et basse température de $LiCoO_2$.

L'étude par diffraction des électrons, montre que les nanodomaines pseudo-ordonnés dans les couches minces Li_xCoO_{2+y}, **avant recuit**, pourraient avoir la même structure que $LiCoO_2$ mais ne permet pas de distinguer entre forme haute ou basse température.

Une étude par spectroscopie infrarouge a été entreprise pour compléter ces deux études. Cette technique est en effet bien adaptée à la détermination des symétries locales et donc des différents types d'environnement cationique.

III.5 Caractérisation des films minces de Li_xCoO_{2+Y} par spectroscopie infrarouge

Cette étude a été réalisée en collaboration avec B. DESBAT, du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline (LSMC) de l'Université Bordeaux I.

Nous avons vu au chapitre I que $LiCoO_2$ existe sous trois formes : BT $LiCoO_2$, HT $LiCoO_2$ et BT $Li_{0,49}CoO_2$. La seule différence qui existe entre la phase HT $LiCoO_2$ et la phase BT $LiCoO_2$ est que cette dernière présente des ions cobalt dans les sites octaédriques du lithium et des ions lithium dans les sites du cobalt ; l'originalité de la phase BT $Li_{0,49}CoO_2$ est qu'elle présente la presque totalité des ions lithium en site tétraédrique (8-11).

Une étude par spectroscopie infrarouge a été entreprise, pour essayer d'identifier le ou les types de sites des atomes de lithium et de cobalt dans les films minces.

Il a été nécessaire de réaliser des spectres de référence de Co_3O_4 et de HT $LiCoO_2$ sous forme de poudre polycristalline afin d'avoir un élément de référence pour déterminer la nature des vibrations Co-O et Li-O dans les couches minces Li_xCoO_{2+Y}.

III.5.1 Spectres de référence

- **HT $LiCoO_2$**

Les mesures ont été effectuées en transmission sur un interféromètre (Perkin-Elmer PE983) ayant une résolution de l'ordre de 4 cm^{-1} et pouvant couvrir la gamme spectrale 4000-180 cm^{-1}. Quelques milligrammes de poudre HT $LiCoO_2$ ont été soigneusement mélangés à du polyéthylène puis introduits dans une pastilleuse en acier inoxydable et soumis à une pression de 5 MPa pendant quelques minutes. La pastille obtenue est translucide. Le polyéthylène a été choisi comme diluant car cette substance n'absorbe pas entre 200 cm^{-1} et 650 cm^{-1}, domaine où HT $LiCoO_2$ a toutes ses bandes d'absorption.

Deux bandes sont observées en transmission dans cette gamme de fréquences, une vers 600 cm^{-1} et l'autre vers 275 cm^{-1}. Ces bandes sont mals définies à cause de la mauvaise

dispersion de HT $LiCoO_2$ dans le polyéthylène. Si l'on utilise du bromure de potassium comme matrice (il n'absorbe pas entre 400 et 5000 cm^{-1}), on observe en plus de la bande à 600 cm^{-1} une bande à 530 cm^{-1}(Fig. III.10). Pour avoir plus de précision, on a eu recours à la spectroscopie infrarouge par réflexion spéculaire.

La réflexion spéculaire est normalement une technique d'analyse spécifique à l'étude des monocristaux. Son utilisation pour des poudres compactées permet seulement d'avoir une évaluation du spectre sans quantification de l'intensité des bandes. Les spectres obtenus en réflexion spéculaire ne sont pas directement exploitables, une simulation de la constante diélectrique décrite au paragraphe (II.3) est nécessaire.

Le spectre infrarouge obtenu pour HT $LiCoO_2$ pur par réflexion spéculaire présente trois bandes de vibration (Fig. III.11a). La meilleure simulation qui permet de reproduire le spectre expérimental permet de positionner les trois modes TO à 590 cm^{-1}, 550 cm^{-1} et 260 cm^{-1} et les modes LO correspondants à 690 cm^{-1}, 560 cm^{-1} et 290 cm^{-1}(Fig. III.11b). Ces résultats sont rassemblés dans le tableau III.7 et sont tout à fait conformes à ce qui est rapporté dans la littérature (12-15).

L'attribution de ces bandes est basée sur l'étude effectuée par P. TARTE (12) sur différents oxydes $LiX^{III}O_2$ (X^{III} : Al, Co, Cr,...) qui cristallisent avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$ et dans lesquels les cations (Li et X^{III}) sont distribués d'une manière ordonnée dans les sites octaédriques. Ce type d'environnement octaédrique XO_6 présente six modes normaux de vibration dont seulement deux sont actifs en IR (16). Ces deux modes $\nu_3(F_{1u})$ et $\nu_4(F_{1u})$ sont représentés sur la figure III.12b. Cet auteur a observé en substituant du lithium 6 au lithium 7 dans HT $LiCoO_2$ un déplacement isotopique significatif (18 cm^{-1}) pour la bande située à 275 cm^{-1} alors que la bande à 600 cm^{-1} ne bouge pas. Il attribue donc la bande à 275 cm^{-1} aux vibrations Li-O dans les octaèdres LiO_6 et celles à 600 cm^{-1} aux vibrations du cobalt dans un environnement octaédrique oxygéné. Il ne mentionne pas la bande à 555 cm^{-1}. Par contre cette dernière que nous avons observée est mentionnée par T. A. HEWSTON (14). Elle est attribuée aux vibrations Co-O dans les octaédres CoO_6.

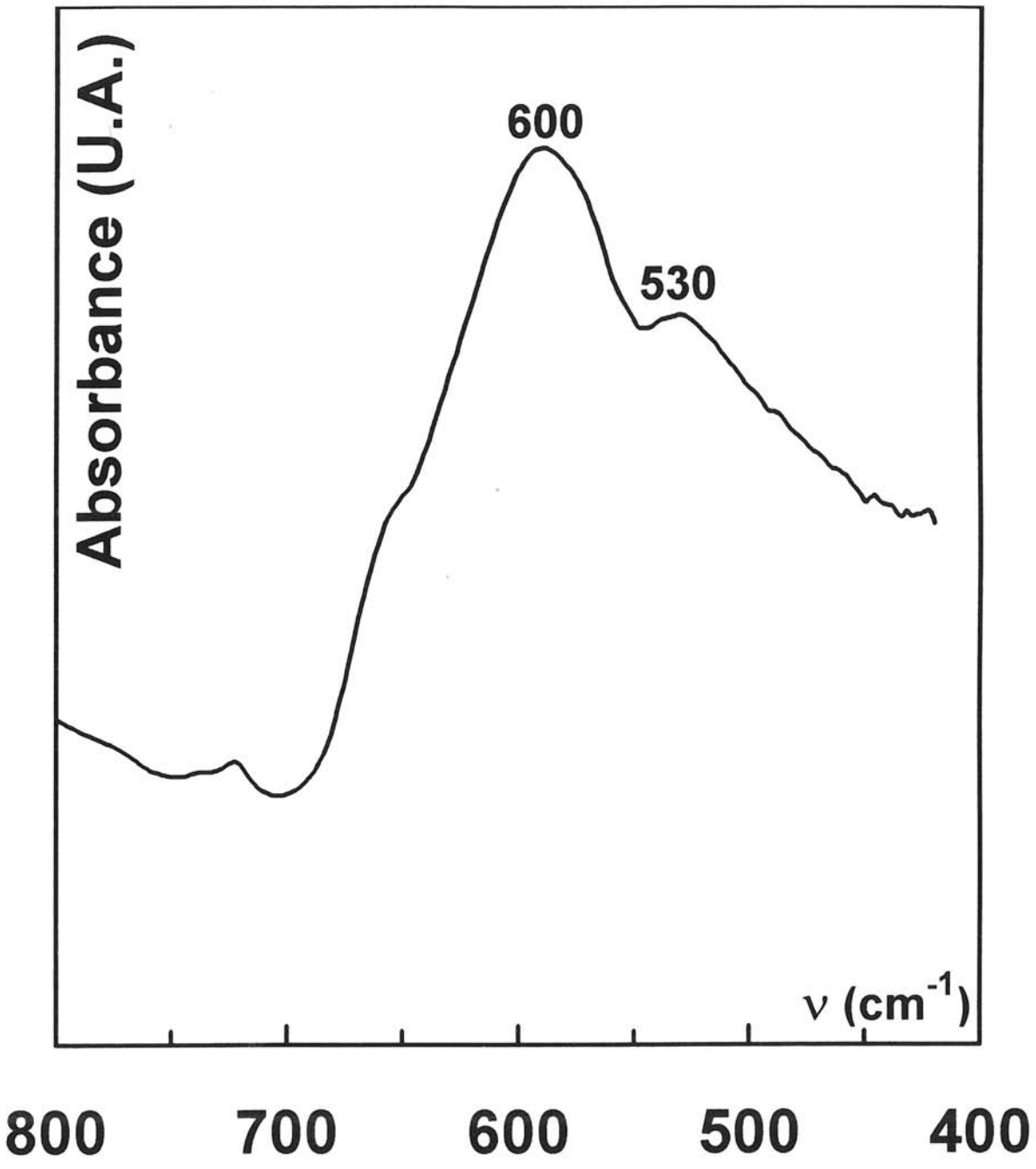
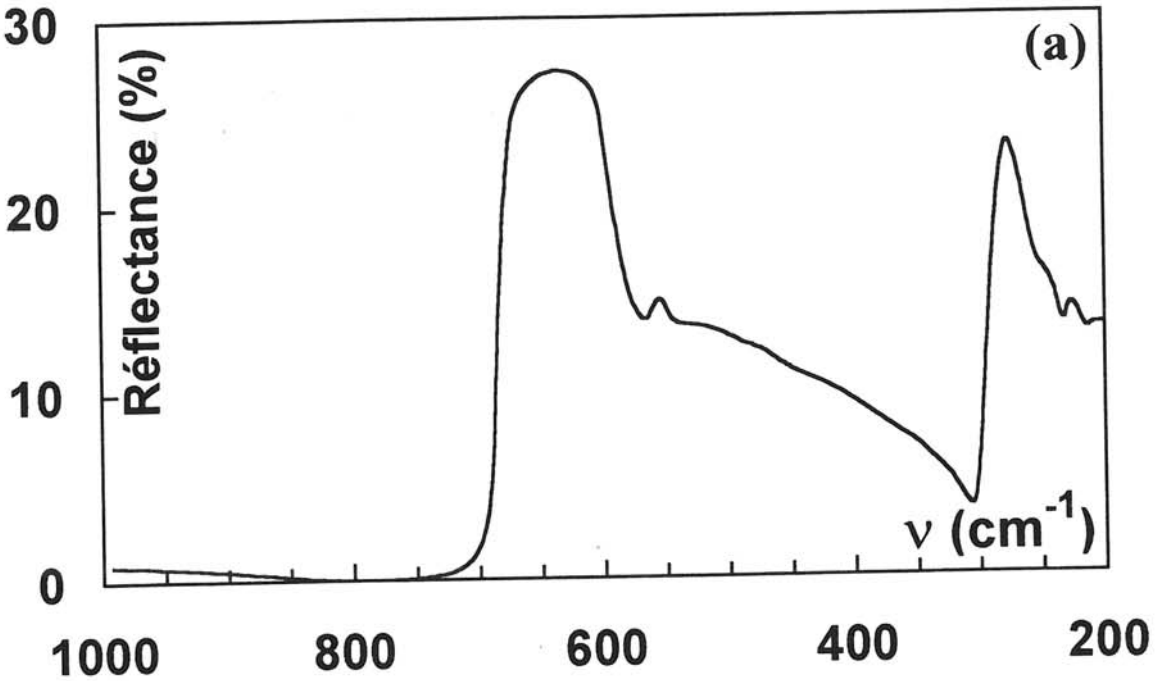


Figure III.10 : Spectres IR en transmission du HT $LiCoO_2$ massif cristallisé dilué dans du KBr.



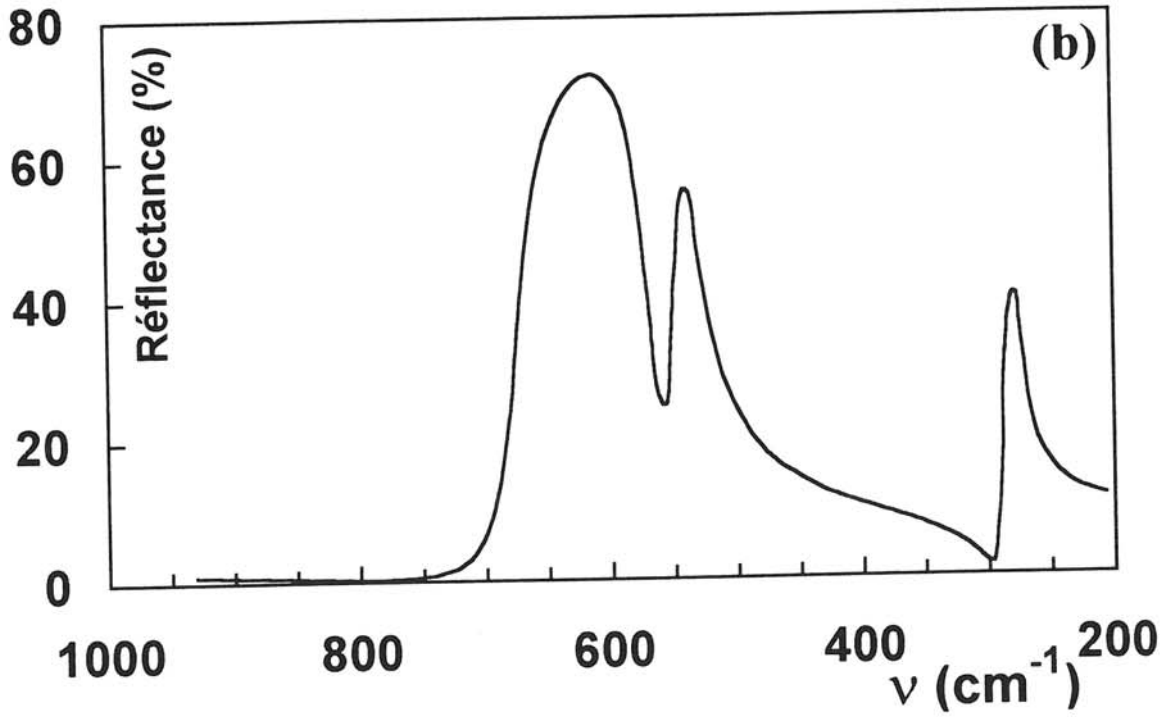


Figure III.11 : Spectres IR en réflexion spéculaire du HT $LiCoO_2$ massif cristallisé

(a) Spectre expérimental,

(b) Spectre simulé à partir des données du spectre expérimental suivant la méthode décrite au paragraphe II.3.

- **Co_3O_4**

Pour vérifier, l'éventuelle décomposition des couches minces Li_xCoO_{2+y}, des études analogues ont été effectuées sur Co_3O_4, produit de la décomposition thermique de $LiCoO_2$ et $Li_{1-x}CoO_2$. Co_3O_4 a été préparé au laboratoire à partir des nitrates de cobalt et a été étudié à la fois par transmission et par réflexion.

Co_3O_4 cristallise dans le système cubique (structure type spinelle, groupe d'espace Fd3m). Dans Co_3O_4 les deux cations Co^{2+} et Co^{3+} occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques.

Pour un environnement octaédrique XO_6, seules sont actives comme nous l'avons vu les vibrations ν_3 et ν_4 (Fig. III.12b).

Pour un environnement tétraédrique XO_4, deux modes ν_3 et ν_4 sont également actifs en IR (Fig. III.12a).

Le spectre de Co_3O_4 est caractérisé par quatre bandes : deux bandes situées à 655 cm^{-1} et 555 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations du Co^{3+} dans son site octaédrique et deux bandes situées à 390 cm^{-1} et 215 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations du Co^{2+} dans son site tétraédrique (17).

Bien que l'ion Co^{3+} occupe le même type de site (octaédrique) à la fois dans Co_3O_4 et HT $LiCoO_2$, on remarque un décalage des vibrations Co-O vers les hautes fréquences pour Co_3O_4 par rapport à HT $LiCoO_2$ (la bande à 600 cm^{-1} pour HT $LiCoO_2$ est à 655 cm^{-1} dans le cas de Co_3O_4). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'environnement du cobalt est le même dans HT $LiCoO_2$ et dans Co_3O_4 au niveau des premiers voisins mais qu'il est différent au niveau des deuxièmes voisins.

Le tableau III.8 regroupe les résultats obtenus par transmitance et par réflectance ainsi que ceux obtenues par N. V. KOZLOVA (17).

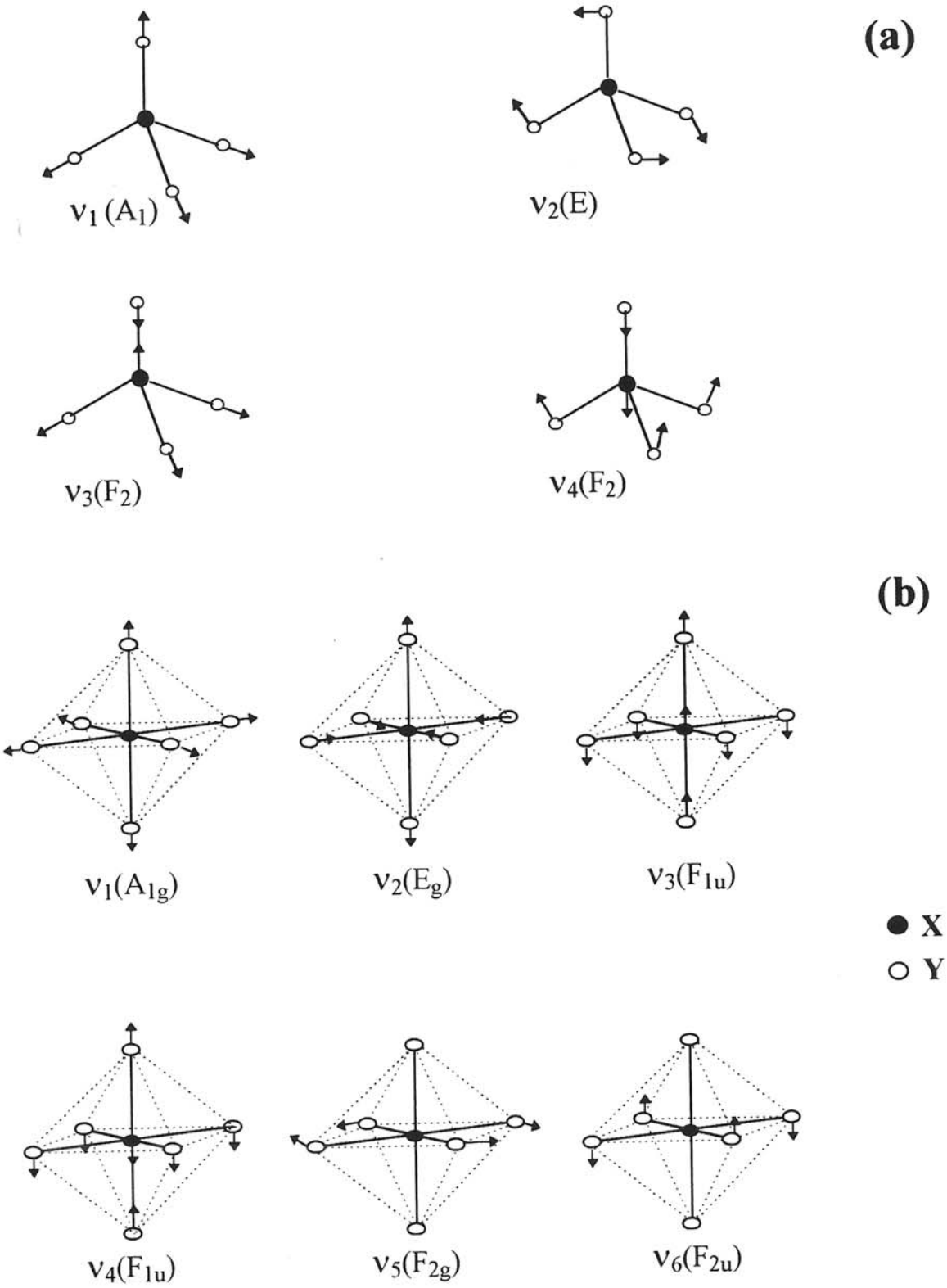


Figure III.12 : (a) Modes normaux de vibration pour un environnement tétraédrique XY_4 (seuls les modes ν_3 et ν_4 sont actifs en IR) (b) Modes normaux de vibration pour un environnement XY_6 (seuls les modes ν_3 et ν_4 sont actifs en IR) (16).

HT $LiCoO_2$ [a] (ce travail) Transmitance ν (cm^{-1})		HT $LiCoO_2$ [b] (ce travail) Transmitance ν (cm^{-1})		HT $LiCoO_2$ (ce travail) Réflectance ν_{TO} (cm^{-1})	ν_{LO} (cm^{-1})	HT $LiCoO_2$ (12) Transmitance ν (cm^{-1})		HT $LiCoO_2$ (14) Transmitance ν (cm^{-1})	
600	I	600	I	590	690	600	I	598	I
-	-	-		550	560	-		555	Ep f
530	Ep	-		-	-	-		527	Ep m
*	*	275	I	260	290	275	I	*	*

(a) : matrice utilisée KBr ; (b): matrice utilisée polyéthylène; I : Intense; Ep : Epaulement; m : moyen; f : faible; * : la matrice utilisée KBr ne permet pas de distinguer les fréquences en dessous de 400 cm^{-1}.

Tableau III.7 : Comparaison des différentes fréquences de vibration observées par spectroscopie I R en transmission et en réflexion pour HT $LiCoO_2$ massif et cristallisé.

Co_3O_4 (ce travail) Transmitance ν (cm^{-1})		Co_3O_4 (ce travail) Réflectance ν_{TO} (cm^{-1})	ν_{LO} (cm^{-1})	Co_3O_4 (17) Transmitance ν (cm^{-1})	
655	I	643	673	658	I
555	I	530	583	558	I
390	m	375	395	388	m
215	I	200	215	216	m

Tableau III.8 : Comparaison des différentes fréquences de vibration observées par spectroscopie I R en transmission et en réflexion pour Co_3O_4 massif.

III.5.2 Etude des films minces Li_xCoO_{2+y}

Pour l'étude des couches minces Li_xCoO_{2+y} les dépôts sont réalisés sur des substrats en silicium. Les spectres des couches minces sont obtenus après soustraction du spectre du silicium.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés :

- Soit sur un spectromètre Perkin-Elmer PE983 pouvant couvrir la gamme spectrale 4000 -180 cm^{-1}.

- Soit sur un interféromètre Nicolet 20F dans le lointain infrarouge entre 650 et 50 cm^{-1}.

La figure III.13 présente les spectres entre 2000 et 200 cm^{-1} d'une couche mince $Li_{0,9}CoO_{2,6}$ sans recuit et après recuit sous oxygène pendant cinq minutes à 600°C.

Le spectre de la couche mince non recuite est typique d'un matériau amorphe. Il est composé d'un massif intense, large, centré à 500 cm^{-1} et qui est l'enveloppe des bandes de la couche mince après recuit situées dans la même région. Ce phénomène est très courant pour les matériaux amorphes, aussi bien en couches minces que massifs. Plusieurs auteurs (18,19) ont observé ce phénomène pour des verres massifs et les matériaux cristallisés de même composition.

Pour la couche mince non recuite on observe également deux massifs de plus faible intensité, l'un centré vers 870 cm^{-1} et l'autre vers 1450 cm^{-1} et qui sont attribués respectivement aux vibrations ν_2 et ν_3 des ions carbonates (Fig. III.14) (16,20). Les positions de ces bandes sont en faveur d'un composé $CoCO_3$ ayant une structure de type calcite (20) dans laquelle les groupements CO_3^{2-} ne sont pas déformés. En effet dans la structure de type calcite l'interaction entre l'atome de cobalt et les atomes d'oxygène ne modifie pas la symétrie propre des anions CO_3^{2-} (D_{3h}). Ceci est confirmé par le fait que la bande vers 1060 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements CO_3^{2-} n'a pas été observée dans le cas des couches minces. Les massifs caractéristiques des ions carbonates disparaissent après recuit, ce qui montre que ces ions doivent provenir d'une contamination de la surface de la couche mince

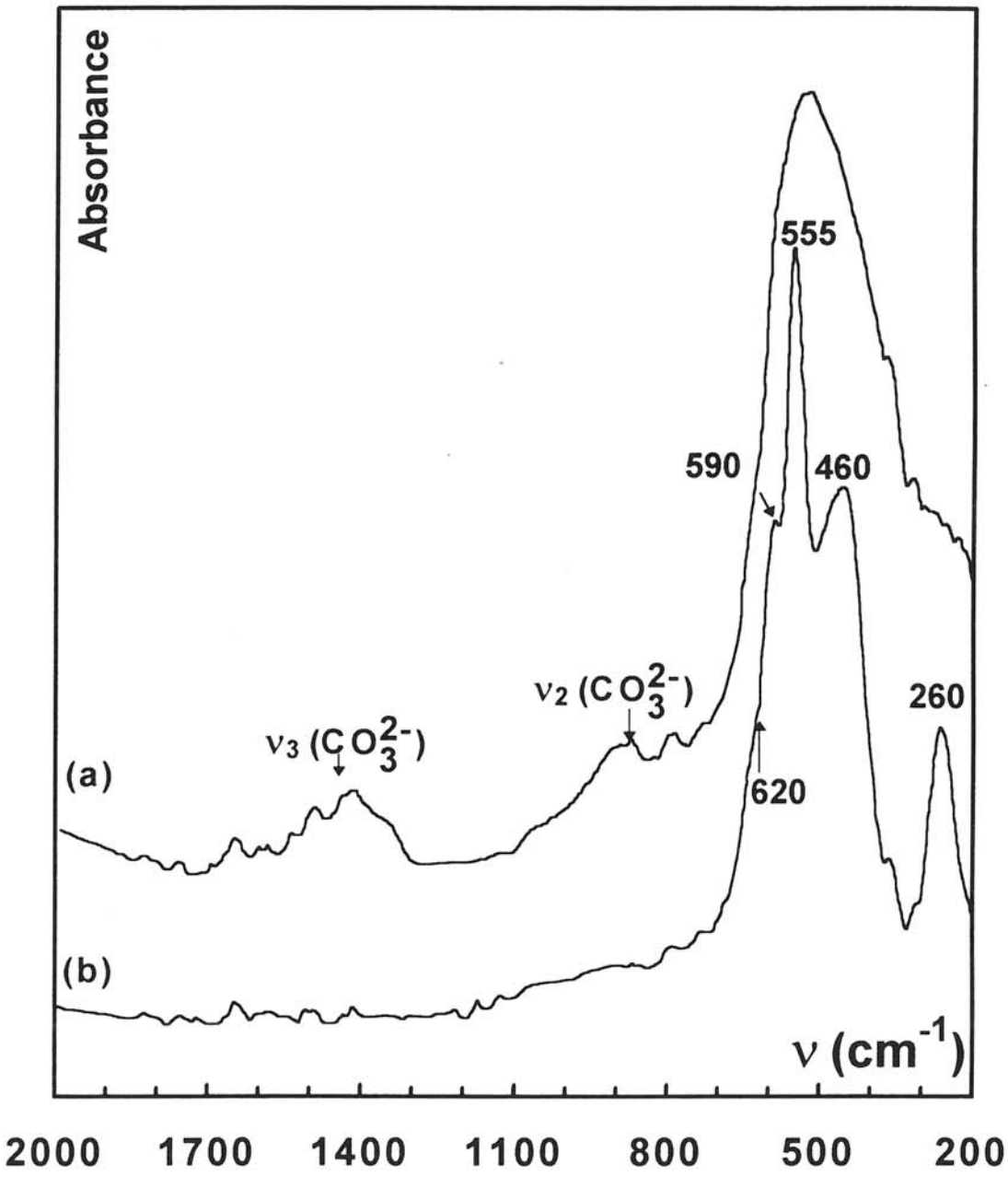


Figure III.13 : Spectres I R entre 200 et 2000 cm^{-1} d'une couche mince de composition $Li_{0,9}CoO_{2,6}$: (a) non recuite
(b) après recuit à 600°C

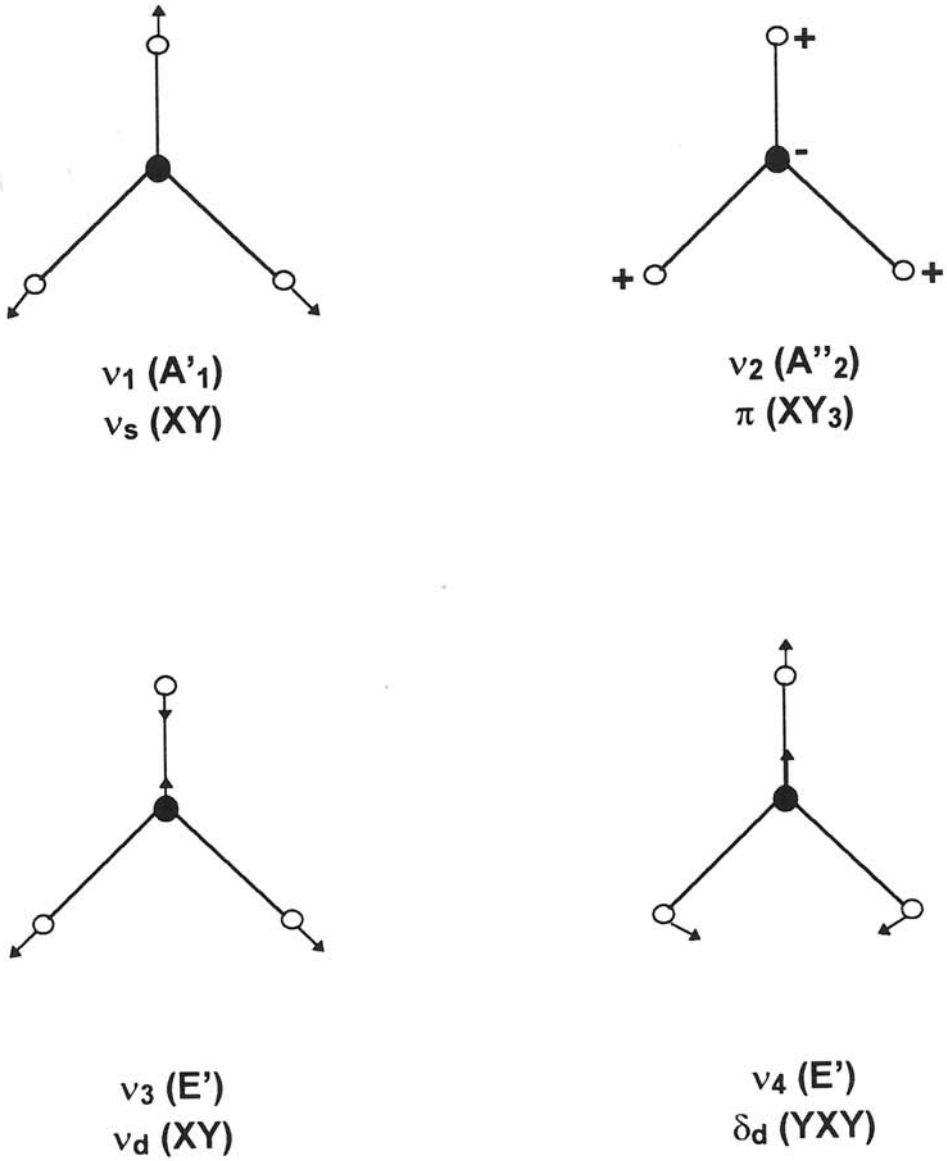


Figure III.14 : modes normaux de vibration de CO_3^{2-} (seuls ν_2, ν_3 et ν_4 sont actifs en spectroscopie infrarouge) (16).

La carbonatation à l'air des couches minces préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence est un phénomène fréquent car les couches minces ont souvent une structure granulaire avec une taille de grain très petite et elles présentent souvent beaucoup de défauts telles que des liaisons non satisfaites ; les couches minces sont donc très réactives et sont rapidement polluées en surface. Le caractère granulaire des couches minces Li_xCoO_{2+y}, a été montré par microscopie électronique à balayage (cf. § III.3). Cette pollution est également mise en évidence lors des études XPS ou lors de l'analyse des couches par spectroscopie AUGER (cf. § III.6 et § III.2). Un décapage de l'extrême surface des couches minces est toujours nécessaire soit mécaniquement (scraping) soit par décapage ionique à l'aide d'un flux d'ions argon (ion milling) pour atténuer ce phénomène.

Il faut cependant signaler que l'ion O_2^{2-} présente deux de ses bandes de vibration aux mêmes fréquences que l'ion carbonate. Une à plus haute fréquence vers 3320 cm^{-1} n'a pas été observée. Ce point sera repris dans la discussion concernant la composition des couches minces, à la fin de ce chapitre.

Une étude plus approfondie en fonction de la température de recuit a été entreprise dans la gamme spectrale 650-150 cm^{-1}. La figure III.15 regroupe les spectres infrarouge d'une couche mince de composition $Li_{0,9}CoO_{2,6}$ non recuite et recuite à 350°C et 750°C.

Pour la couche mince recuite à 350°C, on note un début de cristallisation qui se manifeste par une résolution du massif de la couche mince non recuite en quatre bandes assez larges respectivement à 260, 460, 555 et 590 cm^{-1} assez semblables à celles observées dans le cas de la couche mince recuite à 600°C (Fig. III.13b).

Un recuit à 750°C conduit à une meilleure cristallisation de la couche mince (Fig. III.15c). Les bandes deviennent plus fines et plus intenses avec en particulier la résolution de la bande à 460 cm^{-1} en deux bandes à 485 et 420 cm^{-1}.

L'attribution des principales vibrations observées est la suivante :

Bandes à 590 et 555 cm^{-1}

La bande à 590 cm^{-1} correspond aux vibrations Co-O dans un environnement octaédrique comme dans $LiCoO_2$ massif (voir tableau III.7). La bande à 555 cm^{-1} est caractéristique des vibrations Co-O dans un environnement octaédrique identique à ceux qui existent dans HT $LiCoO_2$ et dans Co_3O_4 (Tableaux III.7 et III.8).

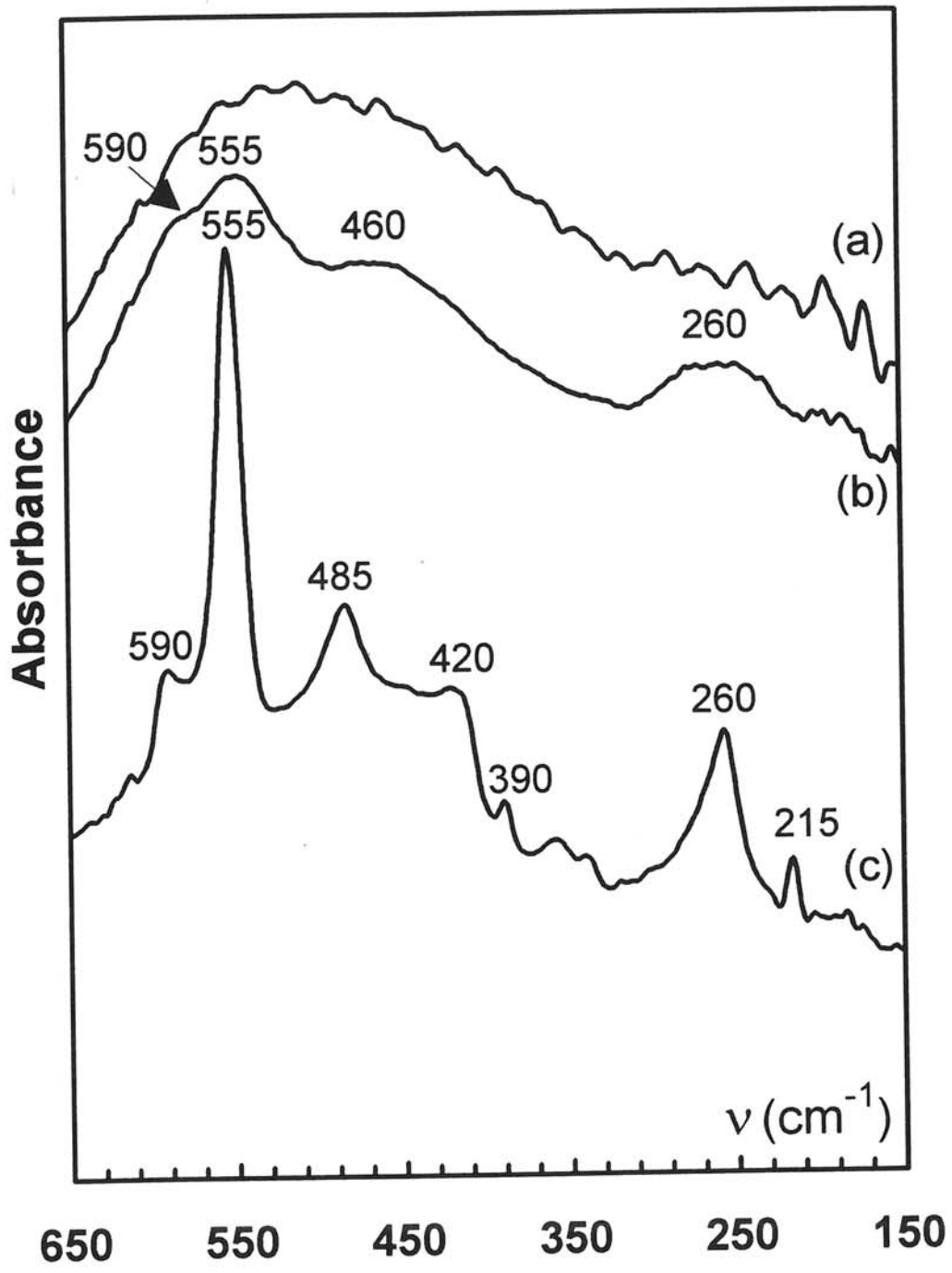


Figure III.15 : Spectres IR d'une couche mince de composition $Li_{0,9}CoO_{2,6}$

(a) Sans recuit

(b) Recuite à 350°C

(c) Recuite à 750°C.

Ce dernier a également une bande vers 655 cm^{-1} (Tableau III.8) qu'il n'est pas possible d'observer à cause de la limite de fréquence imposée par l'interféromètre (Nicolet 20F) utilisé. Par contre lors du recuit à 600°C (Fig. III.13), le spectre enregistré sur un spectromètre Perkin-Elmer PE983 a révélé la présence d'un épaulement vers 620 cm^{-1} qui peut être attribué aux vibrations Co-O dans un environnement octaédrique comme dans Co_3O_4.

Les deux bandes 590 cm^{-1} et 555 cm^{-1} présentent cependant une inversion des intensités dans le cas des couches minces Li_xCoO_{2+y} par rapport aux intensités de celles de HT $LiCoO_2$ massif cristallisé. Ceci peut être expliqué par l'anisotropie importante (orientation préférentielle) des couches minces. Ce comportement a également été observé lors de l'étude par diffraction des RX.

Bandes à 485 cm^{-1} et 420 cm^{-1}

P. TARTE (21, 22) a également étudié d'autres matériaux tels que Li_2CO_3 pour lesquels le lithium est en site tétraédrique.

Les spectres infrarouge de $^7Li_2CO_3$ et $^6Li_2CO_3$ sont représentés par la figure III.16. Ils mettent en évidence les effets isotopiques ^6Li-^7Li lors de la substitution du lithium 6 au lithium 7. L'importance du décalage isotopique qui affecte les bandes du domaine spectral 550-400 cm^{-1} prouve que celles-ci sont caractéristiques des vibrations Li-O dans les tétraèdres LiO_4.

La théorie prévoit deux fréquences actives en infrarouge ν_3 et ν_4 dans un tétraèdre (16). Théoriquement la valeur de ν_4 est inférieure à 300 cm^{-1}. En effet, pour un grand nombre de composés comportant des tétraèdres oxygénés XO_4, la valeur de ν_4 est environ la moitié de celle de ν_3 (22) ; le groupe de bandes entre 400 et 550 cm^{-1} correspond donc aux vibrations $\nu_3(F_{1u})$. Pour P. TARTE, la multiplicité des bandes pourrait être due à deux causes : soit à la déformation des tétraèdres LiO_4 soit au fait qu'ils soient en interaction les uns avec les autres.

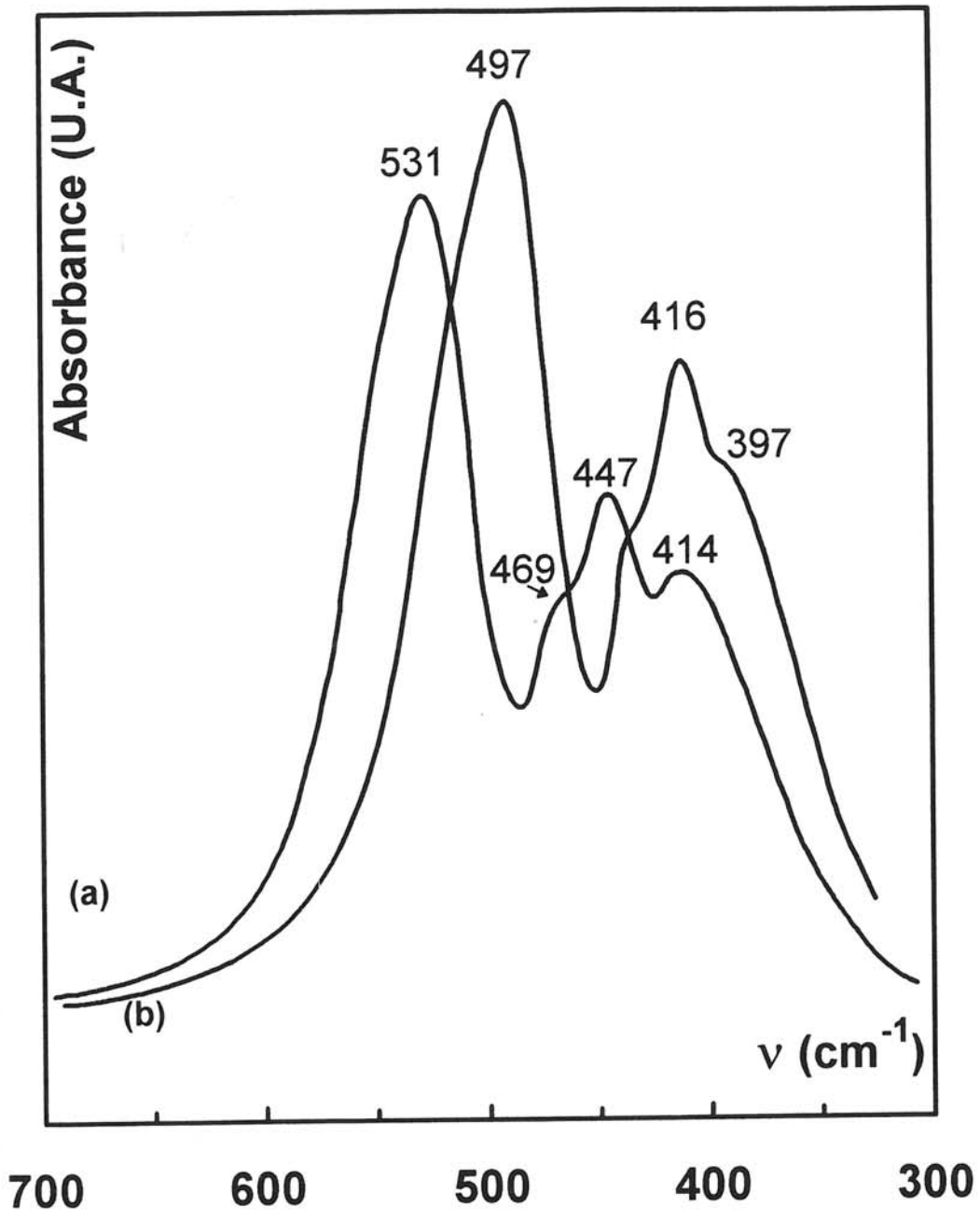


Figure III.16 : Effet isotopique sur le spectre IR de Li_2CO_3 (21)

(a) Spectre IR en transmission de $^7Li_2CO_3$

(b) Spectre IR en transmission de $^6Li_2CO_3$

Dans notre cas on observe deux bandes à 485 cm^{-1} et à 420 cm^{-1} qu'on attribue aux vibrations Li-O dans un environnement tétraédrique. La présence de ces deux bandes pourrait s'expliquer par :

- une distorsion des tétraèdres LiO_4 entraînant une levée de dégénérescence de la vibration ν_3 et donc l'apparition de une ou deux raies supplémentaires,

- un dédoublement des bandes dû à la résonance de Fermi** (influence des bandes de combinaison* sur les bandes intenses).

L'écart entre les deux bandes observées est cependant relativement important ce qui accréditerait plutôt la première explication.

L'anisotropie des couches minces peut également contribuer à l'apparition de bandes faibles qui peuvent ne pas être observées pour les matériaux polycristallins.

Bandes à 390 cm^{-1}

Cette bande peut être attribuée à des vibrations Co-O dans un environnement tétraédrique comme dans Co_3O_4.

Bande à 260 cm^{-1}

HT $LiCoO_2$ massif cristallisé présente une bande à 275 cm^{-1} due aux vibrations Li-O dans un environnement octaédrique (Tableau III.7). La bande à 260 cm^{-1} observée pour la couche mince $Li_{0,9}CoO_{2,6}$ recuite à 750°C a donc été attribuée aux mêmes types de vibration que celle de HT $LiCoO_2$ massif cristallisé.

La différence de fréquence (15 cm^{-1}) entre la couche mince et le matériau cristallisé peut être expliquée par l'imprécision des fréquences obtenues à partir de poudre (dispersée dans des diluants). Pour les films minces les modes polaires sont très intenses ce qui entraîne un éclatement net des modes TO et LO, d'où des fréquences plus précises (un monocristal donnerait une précision rigoureuse des fréquences) (cf. § II.3).

---

* Les bandes de combinaisons sont des bandes de faible intensité apparaissant à des fréquences somme ou différence des fréquences de deux ou plusieurs bandes fondamentales.

** Lorsque deux modes de vibration ont la même symétrie et des fréquences voisines il y a possibilité de transfert d'énergie d'un mode à l'autre et donc changement d'intensité des deux bandes. C'est la résonance de Fermi. Ce phénomène est généralement observé lorsqu'une bande de combinaison se trouve située à une fréquence voisine de celle d'une bande fondamentale (les deux bandes doivent avoir la même symétrie). Dans ce cas l'intensité de la bande de combinaison qui est généralement faible devient plus élevée.

Bande à 215 cm^{-1}

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la valeur de ν_4 est environ la moitié de celle de ν_3 dans un environnement tétraédrique XO_4 (22). Dans le cas de la couche mince $Li_{0,9}CoO_{2,6}$, nous avons observé une bande à 460 cm^{-1} correspondant aux vibrations ν_3 de Li-O dans un tétraèdre LiO_4, on s'attend donc à avoir une fréquence de ν_4 voisine de 230 cm^{-1}. Pour le matériau de référence Co_3O_4 nous avons observé une bande à 390 cm^{-1} qui correspond aux vibrations ν_3 de Co-O dans un environnement CoO_4, la valeur de ν_4 prévue par la théorique est de 195 cm^{-1}. Cependant l'expérience a montré que la valeur de ν_4 est de 215 cm^{-1} pour Co_3O_4 (Tableau III.8). Il y a donc un écart de 15 cm^{-1} entre l'expérience et la théorie.

A ce stade de l'étude la bande observée à 215 cm^{-1}, pourrait être attribuée soit aux vibrations Li-O dans un tétraèdre LiO_4 soit aux vibrations Co-O dans un tétraèdre CoO_4 comme dans le cas de Co_3O_4.

Les autres bandes faibles observées entre 300 et 390 cm^{-1} pour la couche mince $Li_{0,9}CoO_{2,6}$ recuite à 750°C n'ont pas pu être attribuées. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer leur présence : soit l'anisotropie des bandes faibles non observées dans le cas des poudres, soit des bandes de combinaison qui sont en générale faibles.

Conclusion

En conclusion, la spectroscopie IR des films Li_xCoO_{2+y} (les mêmes résultats ont été obtenus quelle que soit la composition des couches minces) révèle plusieurs aspects du matériau :

- Les couches minces natives sont amorphes. Elles semblent présenter de nombreux défauts structuraux et sont de ce fait très réactives.

- La présence de deux sites (octaédrique et tétraédrique) pour les atomes de lithium dans le cas des films recuits. Leur présence pourrait signifier que ces deux types de sites sont également présents dans les couches minces amorphes.

- L'influence de la nature du substrat sur la croissance des couches minces Li_xCoO_{2+y}. En effet l'étude IR a montré que toutes les couches minces Li_xCoO_{2+y} présentent la même orientation préférentielle par rapport au substrat en silicium (axe c perpendiculaire au substrat).

- La présence d'un seul type de site pour les atomes de cobalt.

- La présence de Co_3O_4 dans les couches minces recuites quelques que soient leurs compositions.

III.6 Caractérisation par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des films minces Li_xCoO_{2+y}

Cette étude a été réalisée en collaboration avec D. Gonbeau, J. C. Dupin, L. Benoist et G. Pfister-Guillouzo au laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de L'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

III.6.1 Remarques préliminaires

Le principe de la méthode, ainsi que la technique de désommation des spectres sont rappelés au chapitre II. L'analyse XPS permet, pour un élément donné, de déterminer l'énergie de liaison des électrons de coeur : cette dernière dépend de l'environnement des atomes (déplacement chimique). Cette technique fournit des informations sur les distributions de charges, les transferts électroniques ou les degrés d'oxydation des différents éléments.

Une première partie de cette étude sera consacrée à la détermination de la nature des espèces chimiques présentes dans les films minces Li_xCoO_{2+y}. Ce point sera un élément important pour la compréhension du comportement électrique et l'explication de l'excès d'oxygène dans les couches minces Li_xCoO_{2+y} par rapport à $LiCoO_2$ polycristallin.

Une deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'évolution des nombres d'oxydation des espèces chimiques lors de l'intercalation et de la désintercalation du lithium permettant, ainsi, une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydoréduction.

III.6.2 Conditions expérimentales

L'étude a été réalisée sur un spectromètre SSI (Surface Science Instrument) couplé à un bâti ultravide Meca 2000. Lors de l'analyse, la pression dans l'enceinte est comprise entre

10^{-7} et 10^{-8} Pa. La raie Kα monochromatisée de l'aluminium est utilisée comme source de rayonnement (1,486 keV).

La manipulation des échantillons (ouvertures « des tubes étanches » ayant servi au transfert et mise en place sur le porte-échantillon d'analyse) est intégralement effectuée dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée reliée directement au sas d'introduction du spectromètre.

Les films minces, d'une épaisseur de l'ordre de 0,2 µm, ont été déposés sur des disques en acier inoxydable.

La majorité des échantillons examinés ayant une conductivité suffisante, aucune calibration n'a été nécessaire. Pour les composés isolants, un canon à électrons ou « flood gun » a été utilisé (afin de compenser les effets de charges créés lors de la photoionisation) ; la calibration a été alors effectuée par rapport au pic C1s du carbone de contamination dont l'énergie a été fixée à 284,6 eV. L'étude a été réalisée sur les pics de coeur Co2p, O1s et Li1s.

Afin de disposer d'éléments de comparaison, une étude préliminaire de composés de références a été effectuée.

III.6.3 Etude des composés de références

Dans le cadre de cette étude les degrés d'oxydations les plus importants pour les atomes de cobalt sont +3 et +4. $LiCoO_2$ massif polycristallin sera utilisé comme élément de référence pour le degré d'oxydation +3. Le degré d'oxydation +4, est obtenu par désintercalation électrochimique de $LiCoO_2$.

III.6.3.1 Etude de $LiCoO_2$ massif polycristallin

Comme nous l'avons vu précédemment $LiCoO_2$ est caractérisé par une structure lamellaire ordonnée dans laquelle les atomes de cobalt (au degré d'oxydation + 3) et les atomes de lithium sont situés dans des sites octaédriques.

Les pics principaux caractéristiques des atomes de cobalt sont accompagnés de satellites de type shake-up (cf. § II.4.2). Les valeurs des énergies de liaison des pics Co2p principaux et satellites sont données dans le tableau III.9.

	$Co2p_{3/2-1/2}$			O1s	Li/O
	pic principal	pic satellite	distance pp-ps	pic principal	
$LiCoO_2$ massif	779,5 (2,6) 64% 794,8 (2,8) 27%	789,0 (2,7) 4% 804,5 (2,8) 5%	9,5 9,7	D 529,1 (1,2) 68% E 531,1 (1,7) 32%	0,5
$Li_{0,6}CoO_2$ massif	779,6 (2,6) 67% 794,8 (2,6) 26%	789,2 (2,9) 3% 804,1 (2,8) 4%	9,6 9,3	D 529,1 (1,6) 36% E 531,1 (1,9) 26% F 532,2 (2,4) 38%	0,16
$Li_{0,9}CoO_2$ massif	779,8 (2,7) 64% 795,1 (2,8) 27%	789,7 (2,9) 4% 804,8 (2,6) 5%	9,9 9,7	D 529,1 (1,5) 50% E 531,1 (1,8) 36% F 532,3 (2,3) 14%	0,3

Tableau III.9 : Position énergétique (eV) et intensité relative (%) des pics de coeur Co2p, O1s ainsi que les rapports Li/O dans $LiCoO_2$, $Li_{0,6}CoO_2$ et $Li_{0,9}CoO_2$ (les valeur entre parenthèses sont les largeurs à mi-hauteur des pics).

Le spectre XPS correspondant à $LiCoO_2$ est représenté par la figure III.17 (a). La distance pic principal-pic satellite Co2p est de 9,5 eV. Dans la littérature, pour le cobalt les écarts pic principal-pic satellite que l'on peut trouver sont compris entre 3,8 et 6,3 eV en moyenne (23, 24). L'écart de 9,5 eV obtenu dans le cas du cobalt au degré d'oxydation + 3 est un cas particulier très caractéristique de ce degré d'oxydation dans un environnement octaédrique spécifique à $LiCoO_2$. Les seules études réalisées à notre connaissance en XPS sur $LiCoO_2$ font état de résultats très voisins de ceux que nous avons obtenus (25, 26).

Dans le tableau III.9 sont regroupés également les valeurs des énergies de liaison des pics O1s et le rapport Li/O. On note la présence d'une seule espèce d'atome de lithium (un seul pic de coeur Li1s à 54,3 eV). Pour l'oxygène deux espèces sont observées (Fig III.17 (b)). La première à 529,1 eV correspond à un atome d'oxygène du réseau (D) alors que la deuxième à 531,1 eV correspond à un autre type d'atome d'oxygène (E). Ce deuxième type d'atome d'oxygène a déjà été observé dans de nombreux oxydes métalliques et en particulier dans des oxydes de cobalt tels que CoO, Co_3O_4 (27, 28). Certains auteurs, ayant remarqué que l'intensité relative de ce pic vis à vis du pic principal variait en fonction du traitement de l'échantillon, l'ont qualifié d'oxygène « non stoechiométrique » présent à la surface des échantillons (26-28). De façon générale l'existence de pics O1s dans la plage 531-531,5 eV est attribué à la présence d'ions OH^- ou O^- (26-29).

La figure III.17 (c) représente la zone de valence de $LiCoO_2$. Le spectre est tout à fait cohérent avec celui donné dans la littérature (26). Il met en évidence que la bande d du Co^{+3} est bien localisée. En effet, le spectre montre un écart important entre la bande fine d, pressentie comme fortement localisée sur l'atome de cobalt (configuration formelle d^6 ; niveau t_{2g} totalement occupé), située vers 1,2 eV et les bandes larges caractéristiques des ionisations 2p des atomes d'oxygène et situées vers 5,3 eV et 11 eV (une origine de satellite shake-up a été proposée pour ce dernier pic (26)). De plus il faut remarquer l'allure du pic vers les hautes énergies de liaison attribuable à l'ionisation des orbitales O2s ; elle traduit la présence d'un autre type d'atomes d'oxygène que ceux caractéristiques du réseau mais dans une proportion plus faible que ce qui a été vu au niveau du pic O1s ; ceci peut s'interpréter par un caractère très superficiel de ces atomes en relation avec une énergie cinétique très différenciée pour photoélectrons de coeur et de valence.

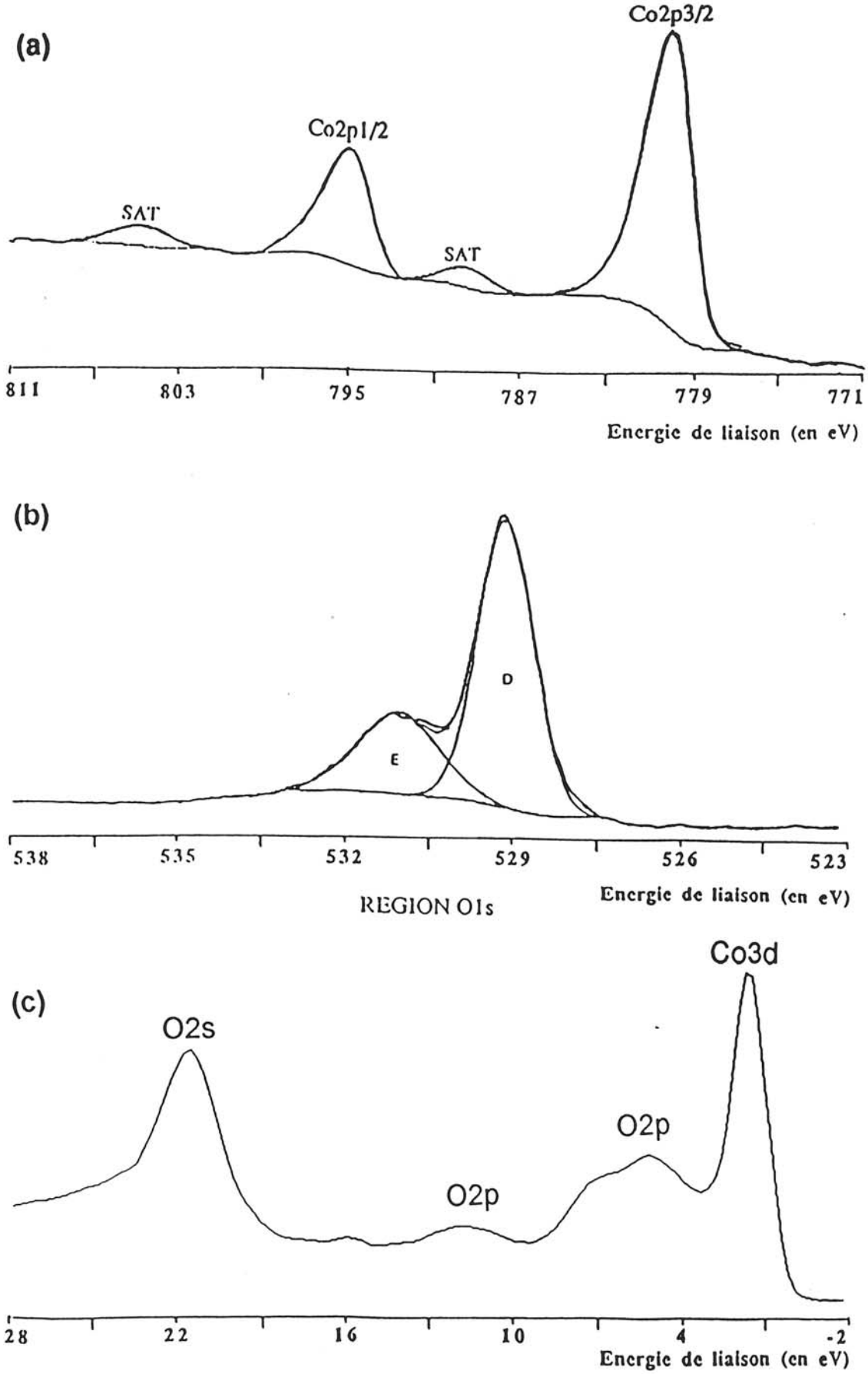


Figure III.17 : (a) Pics de coeur Co2p dans $LiCoO_2$, (SAT : satellite)
(b) Pics de coeur O1s dans $LiCoO_2$, D oxygène du réseau et E Oxygène "non-stœchiométrique"
(c) spectre de valence de $LiCoO_2$.

III.6.3.2 Etude des produits de la désintercalation et de la réintercalation du lithium dans $LiCoO_2$ cristallisé ($Li_{0,6}CoO_2$ et $Li_{0,9}CoO_2$)

$Li_{0,6}CoO_2$ (Co^{3+} et Co^{4+}) et $Li_{0,9}CoO_2$ (Co^{3+} et très peu de Co^{4+}) sont obtenus respectivement par désintercalation (charge) et réintercalation (décharge) électrochimique à partir de $LiCoO_2$. Les spectres XPS, de $LiCoO_2$, $Li_{0,6}CoO_2$ et $Li_{0,9}CoO_2$, obtenus dans la zone d'énergie du cobalt, sont représentés sur la figure III.18 et sur le tableau III.9. Aucune différence notable n'apparaît entre les trois composés. Ce phénomène surprenant traduit la non participation des atomes de cobalt aux phénomènes d'oxydoréduction ce qui est pratiquement impossible. Les spectres XPS obtenus dans la zone d'énergie de l'oxygène correspondant à ces trois matériaux sont représentés sur la figure III. 19. Les deux pics D et E de $LiCoO_2$ déjà discutés au paragraphe précédent voient leurs intensités changées après désintercalation et intercalation électrochimique du lithium. En effet, en fin de charge (cas de $Li_{0,6}CoO_2$) nous observons l'augmentation du pic E, la diminution du pic D et l'apparition d'une troisième espèce F d'atome d'oxygène à une énergie supérieure. Lors de la réintercalation du lithium (cas de $Li_{0,9}CoO_2$) le pic F diminue fortement au profit du D et du E. Les spectres de valences (Fig. III.20) traduisent le même comportement : pas d'effet visible sur le cobalt après intercalation-désintercalation du lithium alors que l'atome d'oxygène de type 2s est fortement perturbé par le processus d'oxydoréduction et de manière partiellement réversible. Ce comportement tout à fait inattendu est très surprenant voir paradoxal. Il convient cependant de remarquer que l'évolution du rapport Li/O traduit les processus de désintercalation et d'intercalation du lithium. Il pourrait s'agir ici d'un phénomène superficiel au niveau du grain qu'un décapage ne pourrait pas éliminer. Seule la fracture d'un grain pourrait permettre d'étudier ce phénomène ce qui n'est pas possible en l'état actuel des techniques utilisées. Des études complémentaires doivent être entreprises. L'ampleur de la tâche à accomplir fait qu'elle sort du cadre de ce travail.

III.6.4 Analyse des films minces Li_xCoO_{2+y}

Les spectres avant décapage montrent une certaine contamination des couches minces (présence de carbonates dans des pourcentages atomiques de 10 à 20 %) malgré les multiples précautions utilisées entre le moment de leur préparation et celui de leur analyse. Signalons que l'analyse d'un échantillon de Li_2CO_3 nous a permis de préciser les énergies de liaison caractéristiques d'un groupement carbonate (E_L C1s = 289,7 eV ; E_L O1s = 531,5 eV) et d'atomes de lithium dans un environnement tétraédrique (E_L Li1s = 55,2 eV).

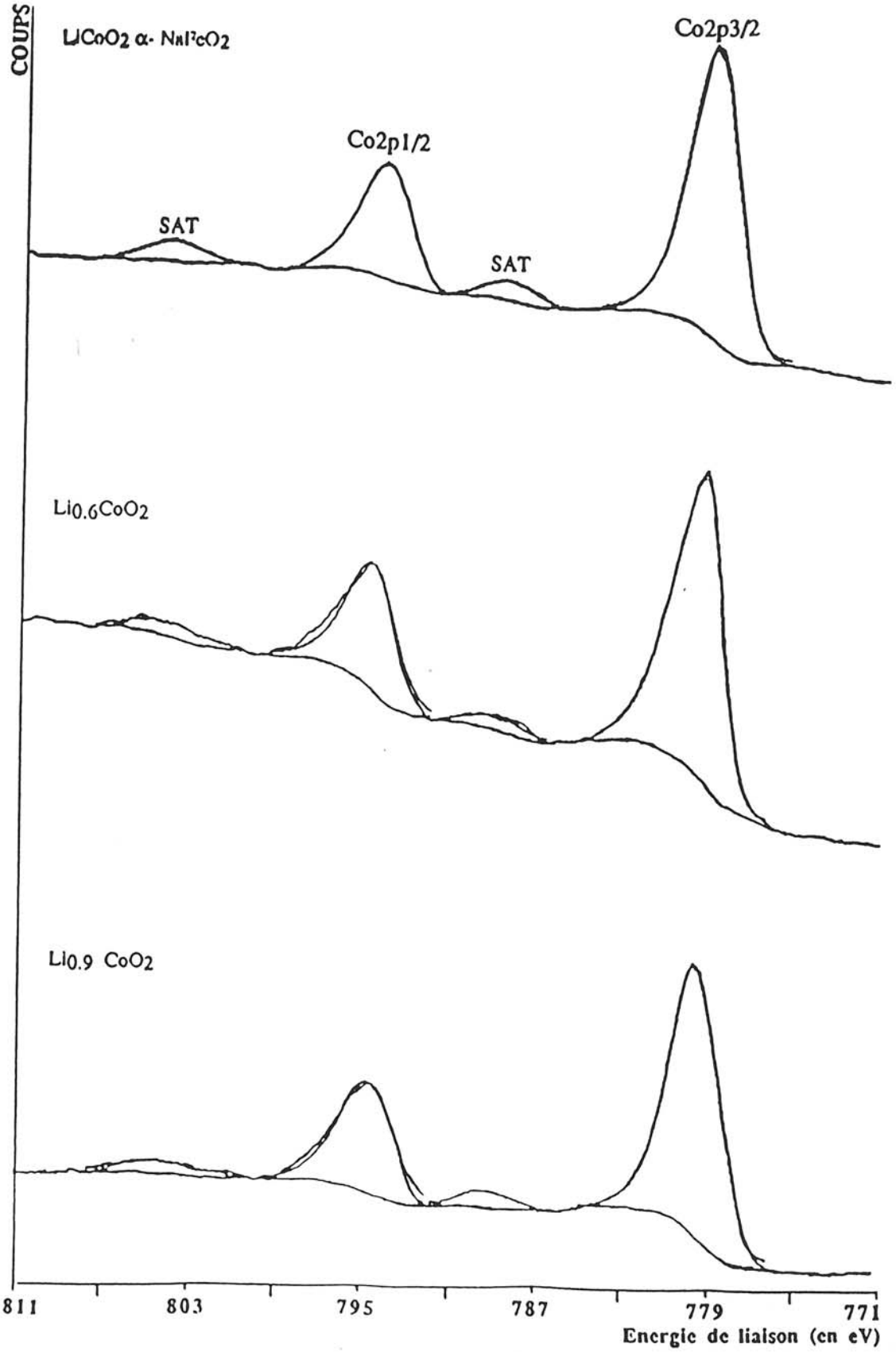


Figure III.18 : Pics de cocur Co2p dans $LiCoO_2$, $Li_{0,6}CoO_2$ et $Li_{0,9}CoO_2$ (SAT : satellite).

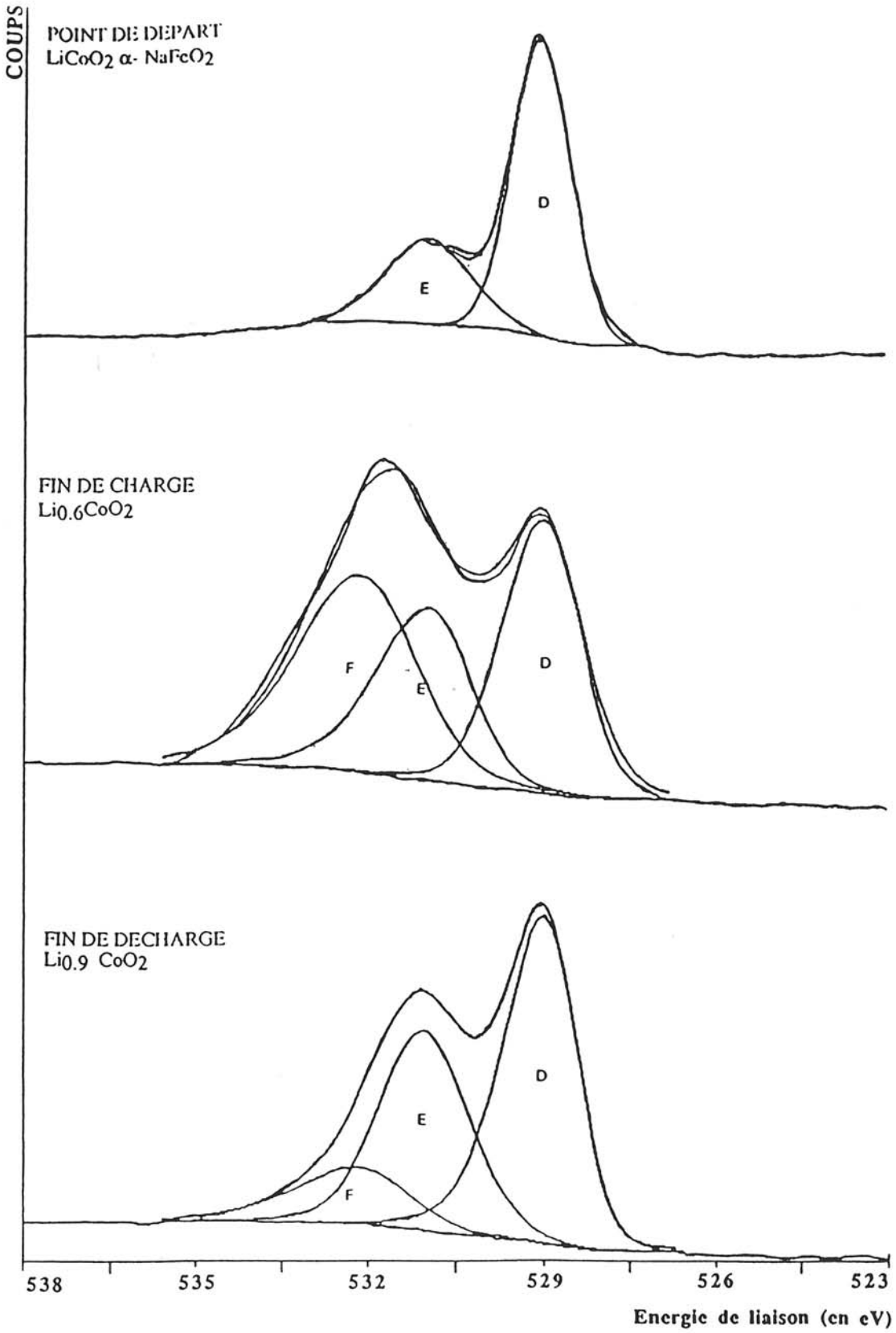


Figure III.19 : Pics de coeur O1s dans $LiCoO_2$, $Li_{0,6}CoO_2$ et $Li_{0,9}CoO_2$.

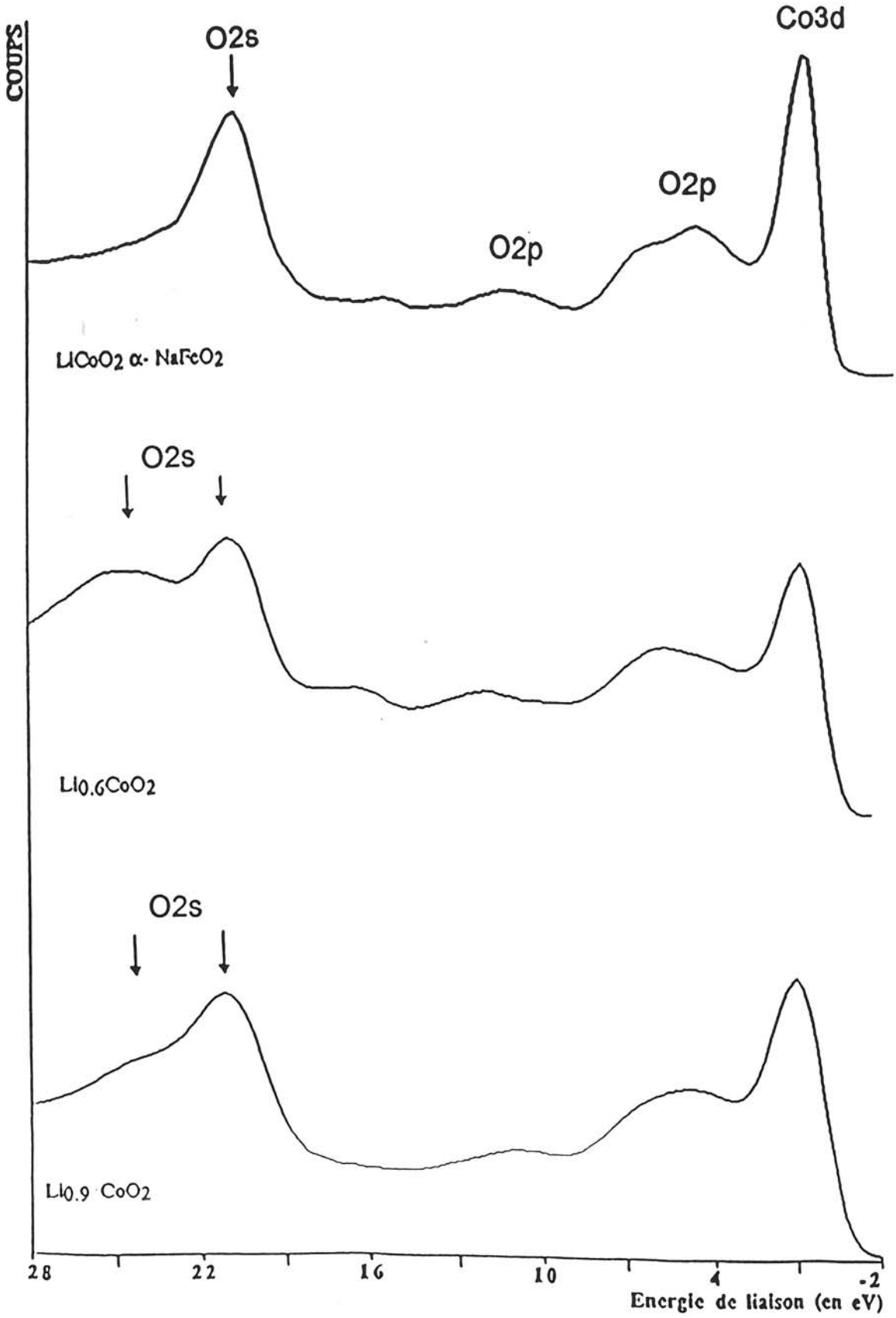


Figure III.20 : Spectres de valence de $LiCoO_2$, $Li_{0,6}CoO_2$ et $Li_{0,9}CoO_2$.

Afin de s'affranchir des effets de surface qui peuvent masquer les propriétés inhérentes de la couche mince, un décapage mécanique sous ultravide a été systématiquement réalisé pour toutes les compositions de couches minces Li_xCoO_{2+y}. Le décapage mécanique permet d'éviter toute réduction de l'élément de transition par décapage ionique comme cela a été observé dans les films minces d'oxysulfures de titane (30, 31).

Afin d'estimer les différents degrés d'oxydation du cobalt, il a été nécessaire d'étudier en détail trois films minces préparés avec différentes pressions partielles d'oxygène dans le plasma et un quatrième préparé sans addition d'oxygène.

La désommation des spectres XPS $Co2p_{3/2-1/2}$ des quatre couches minces met en évidence l'existence de deux composantes principales "a" et "b" et de deux satellites associés ce qui rend compte de la présence de deux espèces d'atomes de cobalt dans les films minces (Fig. III.21 et tableau III.10).

Une composante"a"située aux basses énergies ($Co2p_{3/2}$: 779,1 eV-$Co2p_{1/2}$: 794,4 eV). a un pic principal satellite distant de 9,6 eV. Cet écart est très voisin de celui trouvé pour le cobalt présent dans $LiCoO_2$ massif. Ceci montre que cette composante "a" est caractéristique de la présence dans les couches minces d'un atome de cobalt au degré d'oxydation + 3 dont l'environnement serait à priori le même que dans $LiCoO_2$.

Une composante "b"située a plus haute énergie ($Co2p_{3/2}$: 780,6 eV-$Co2p_{1/2}$: 795,8 eV) a un pic satellite distant de 4,9 eV.

L'augmentation de la pression partielle d'oxygène dans le plasma lors de la préparation des couches minces a pour effet, de diminuer la composante "a" associée au degré d'oxydation +3 et d'augmenter la composante "b" située à plus haute énergie (Tableau III.10 et Fig. III.21). Ceci rend compte de l'oxydation du cobalt du degré +3 au degré +4 lorsque la pression partielle d'oxygène augmente dans le plasma. La composante "b" pourrait donc être associée au cobalt au degré d'oxydation +4.

Les zones de valences des couches minces ont une évolution cohérente avec celle observée pour les pics de coeur (Fig. III.22). A côté des atomes de cobalt au degré d'oxydation +3 l'augmentation du pourcentage d'atomes de cobalt au degré d'oxydation +4 contribue à un élargissement de la bande 3d ; la présence conjointe des deux types d'atome de cobalt formellement d^6 et d^5 ne permet pas d'interprétation simple des spectres.

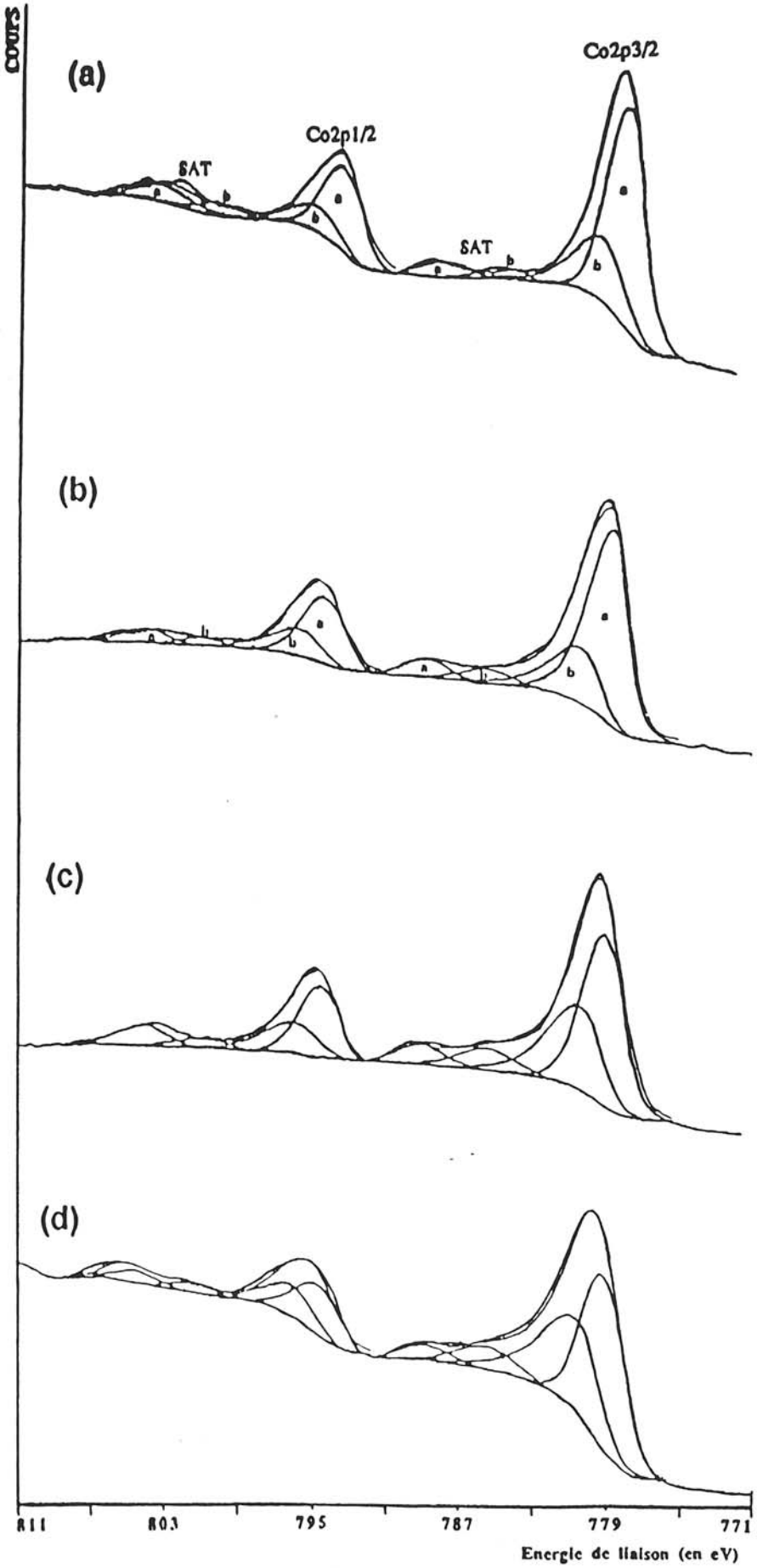


Figure III.21 : Pics de coeur Co2p dans :

(a) Couche mince préparée sans ajout d'oxygène dans le plasma,

(b) Couche mince préparée avec une pression partielle de 10^{-2} Pa d'oxygène dans le plasma,

(c) Couche mince préparée avec une pression partielle de 10^{-1} Pa d'oxygène dans le plasma,

(d) Couche mince préparée avec une pression totale de 1 Pa d'oxygène dans le plasma.

	Couche mince préparée sans ajout d'oxygène	Couche mince préparée à $P(O_2) = 10^{-2}$ Pa	Couche mince préparée à $P(O_2) = 10^{-1}$ Pa	Couche mince préparée à $P(O_2) = 1$ Pa
Co2p	a 779,0 (2,6) 48% b 780,4 (3,0) 16% b_s 785,2 (3,1) 2% a_s 788,6 (3,0) 3% a 794,4 (2,7) 19% b 795,9 (3,0) 6% b_s 800,8 (2,9) 2% a_s 804,1 (3,1) 4%	a 779,1 (2,6) 33% b 780,7 (3,0) 11% b_s 785,5 (3,3) 3% a_s 788,8 (2,9) 3% a 794,4 (2,8) 28% b 795,8 (3,0) 13% b_s 800,7 (3,1) 3% a_s 804,0 (3,0) 6%	a 779,1 (2,7) 26% b 780,4 (3,3) 16% b_s 785,3 (3,4) 5% a_s 788,7 (2,9) 4% a 794,4 (2,7) 25% b 795,9 (3,1) 13% b_s 800,8 (3,1) 3% a_s 803,9 (3,0) 8%	a 778,9 (2,7) 25% b 780,4 (3,5) 19% b_s 785,2 (3,6) 4% a_s 788,4 (3,0) 2% a 794,4 (2,9) 24% b 795,8 (3,0) 17% b_s 800,8 (3,1) 4% a_s 804,0 (3,0) 5%
distance pic principal-satellite	$(a-a_s)$ 9,6 $(b-b_s)$ 4,8 $(a-a_s)$ 9,7 $(b-b_s)$ 4,9	$(a-a_s)$ 9,7 $(b-b_s)$ 4,8 $(a-a_s)$ 9,6 $(b-b_s)$ 4,9	$(a-a_s)$ 9,6 $(b-b_s)$ 4,9 $(a-a_s)$ 9,5 $(b-b_s)$ 4,9	$(a-a_s)$ 9,5 $(b-b_s)$ 4,8 $(a-a_s)$ 9,6 $(b-b_s)$ 5
Li 1s	53,8 (1,5) 55,0 (1,3)	53,9 (1,3) 55,0 (1,4)	54,0 (1,2) 55,1 (1,4)	53,7 (1,3) 54,9 (1,4)
O 1s	d 529,0 (1,9) e 530,8 (2,0)	d 529,1 (1,6) e 531,0 (1,9)	d 529,1 (1,5) e 530,8 (1,9)	d 529,1 (1,9) e 531,1 (2,3)

Tableau III.10 : Position énergétique (eV) et intensité relative (%) des pics de coeur Co2p, O1s et Li1s dans des couches mince Li_xCoO_{2+y} préparées sans ajout d'oxygène et à différentes pression d'oxygène (les valeurs entre parenthèses sont les largeurs à mi-hauteur des pics désommés).

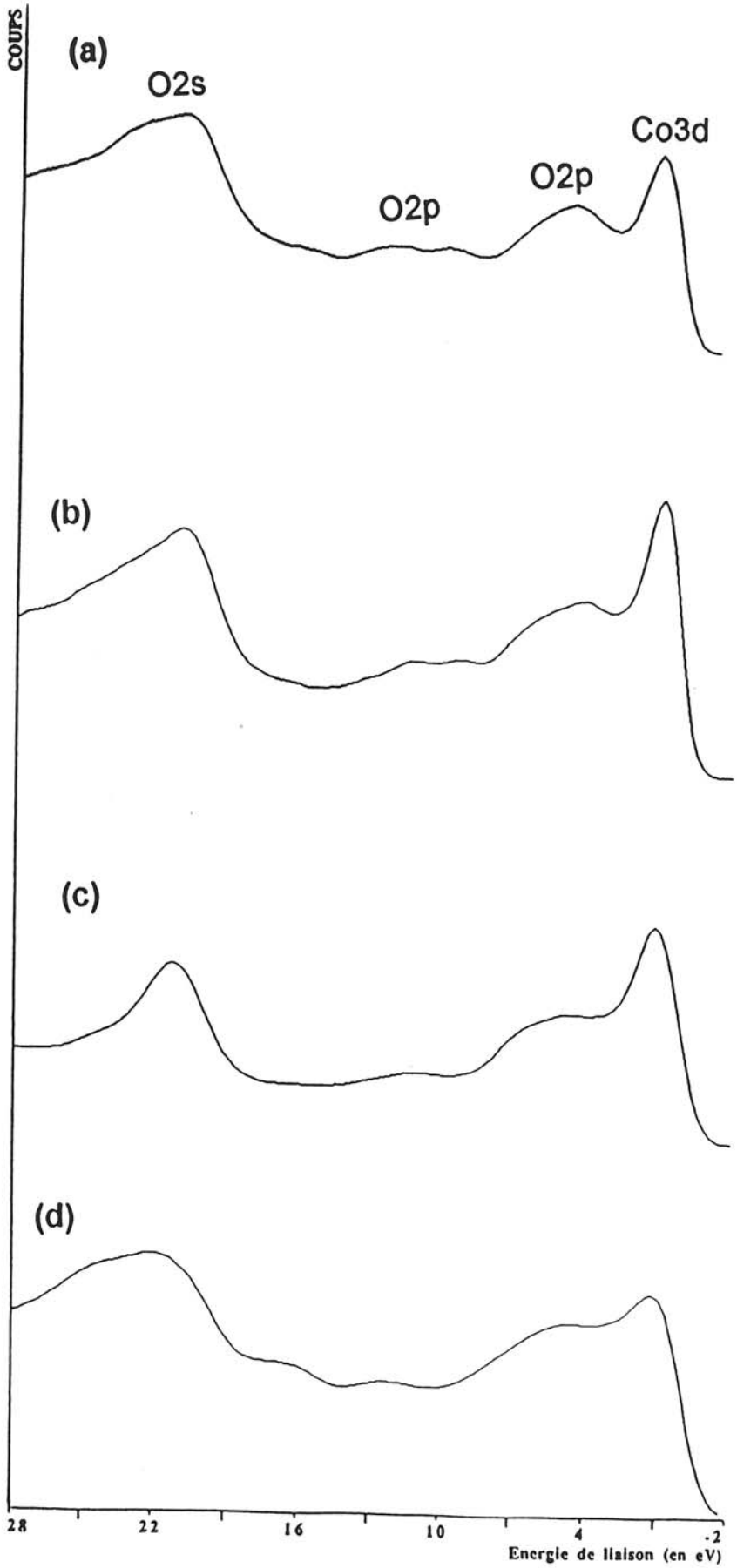


Figure III.22 : Spectres des zones de valences :

(a) Couche mince préparée sans ajout d'oxygène dans le plasma,

(b) Couche mince préparée avec une pression partielle de 10^{-2} Pa d'oxygène dans le plasma,

(c) Couche mince préparée avec une pression partielle de 10^{-1} Pa d'oxygène dans le plasma,

(d) Couche mince préparée avec une pression totale de 1 Pa d'oxygène dans le plasma.

L'allure variable du pic aux hautes énergies de liaison caractéristique des ionisations O2s traduit la présence en proportion différenciée selon les couches minces, d'atomes d'oxygène "non stœchiométriques".

Par ailleurs deux énergies pour le pic de coeur Li1s sont observées (Tableau III.10). La première vers 54 eV est très voisine de celle trouvée pour l'atome de lithium présent dans $LiCoO_2$ (54,3 eV), la deuxième vers 55 eV est voisine de celle obtenue pour Li_2CO_3 ; dans ce dernier les atomes de lithium sont dans un environnement tétraédrique d'oxygène. L'intensité non négligeable du pic à 55 eV ne peut pas s'interpréter seulement sur la base de la faible quantité de carbonates détectés au niveau du pic C1s, ce qui semble montrer qu'il existe des atomes de lithium dans deux environnements différents dans les couches minces (octaédrique et tétraédrique) avec des proportions respectives (2/3 et 1/3) ; ceci confirme les résultats de l'analyse infrarouge.

Pour l'oxygène deux espèces identiques à celles présentes dans $LiCoO_2$ massif sont également observées pour toutes les compositions de couches minces (Fig. III.23 et Tableau III.10).

III.6.5 Désintercalation et intercalation électrochimique du lithium dans les couches minces Li_xCoO_{2+y}.

Les degrés d'oxydations des atomes de cobalt dans les couches minces Li_xCoO_{2+y} ayant été déterminés pour différentes compositions, il était intéressant de déterminer les éléments participant aux réactions d'oxydoréduction lors de l'intercalation et de la désintercalation du lithium, correspondant respectivement à la charge et à la décharge des générateurs électrochimiques.

Le film mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ préparé à 10^{-1} Pa d'oxygène dans le plasma est celui qui se prête le mieux aux réactions d'oxydoréduction. Il convient de remarquer que c'est celui qui présente la plus faible proportion d'atomes d'oxygène "non stœchiométriques". L'étude a donc été réalisée sur cette composition de film mince après un cyclage intensiostatique dans un accumulateur expérimental à électrolyte liquide. Les matériaux ont été soigneusement rincés à l'acétonitrile pour éliminer toute traces d'électrolyte. Les figures III.23 et III.24 représentent l'évolution des spectres des pics Co2p et O1s après la première charge puis après la première décharge, les rapports Li/O étant révélateurs des processus effectifs de désintercalation et d'intercalation du lithium (Tableau III.11).

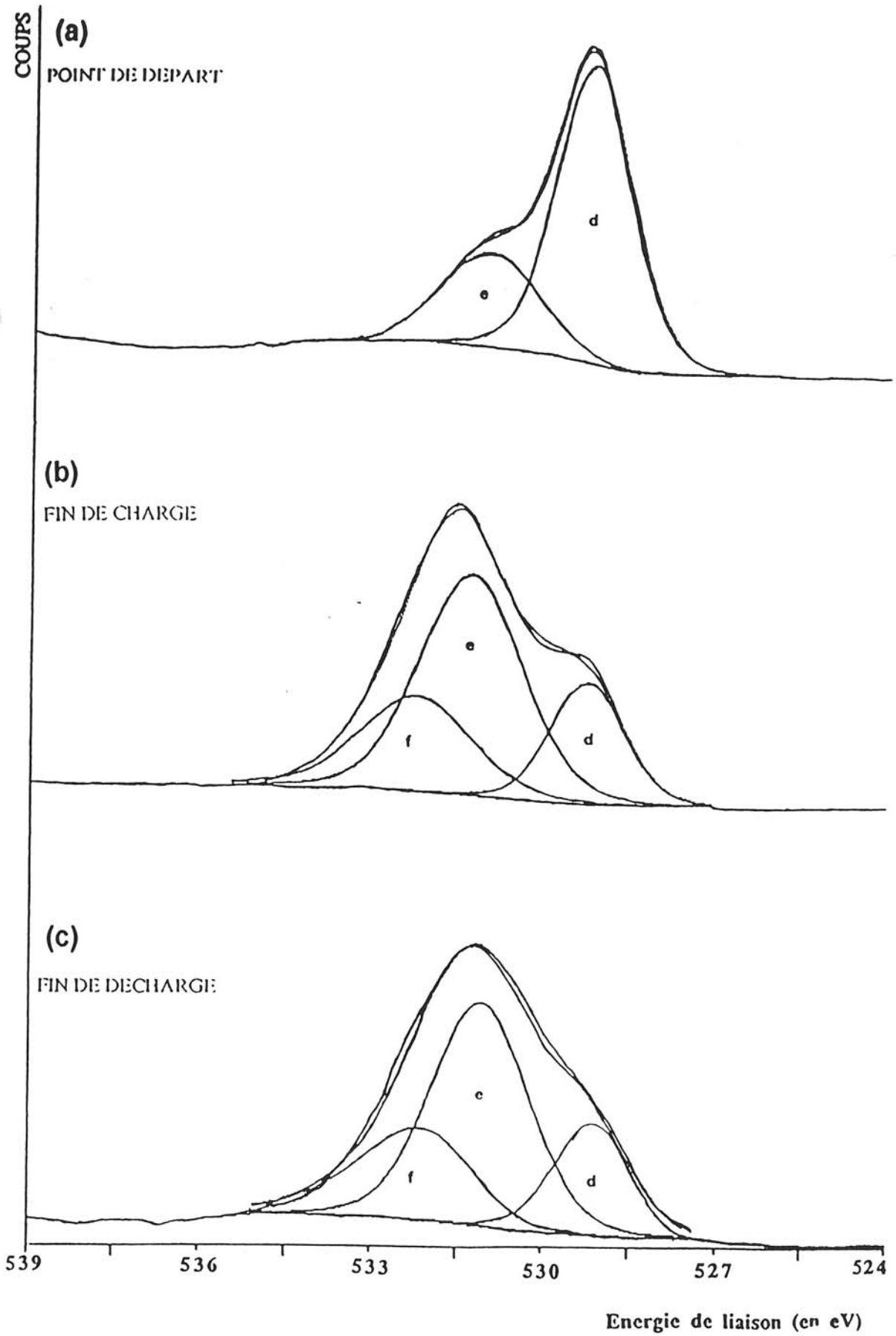


Figure III.23 : Evolution du pic O1s d'une couche mince préparée avec une pression partielle d'oxygène de 10^{-1}Pa dans le plasma :

(a) Après dépôt,
(b) Après la première charge
(c) Après la première décharge

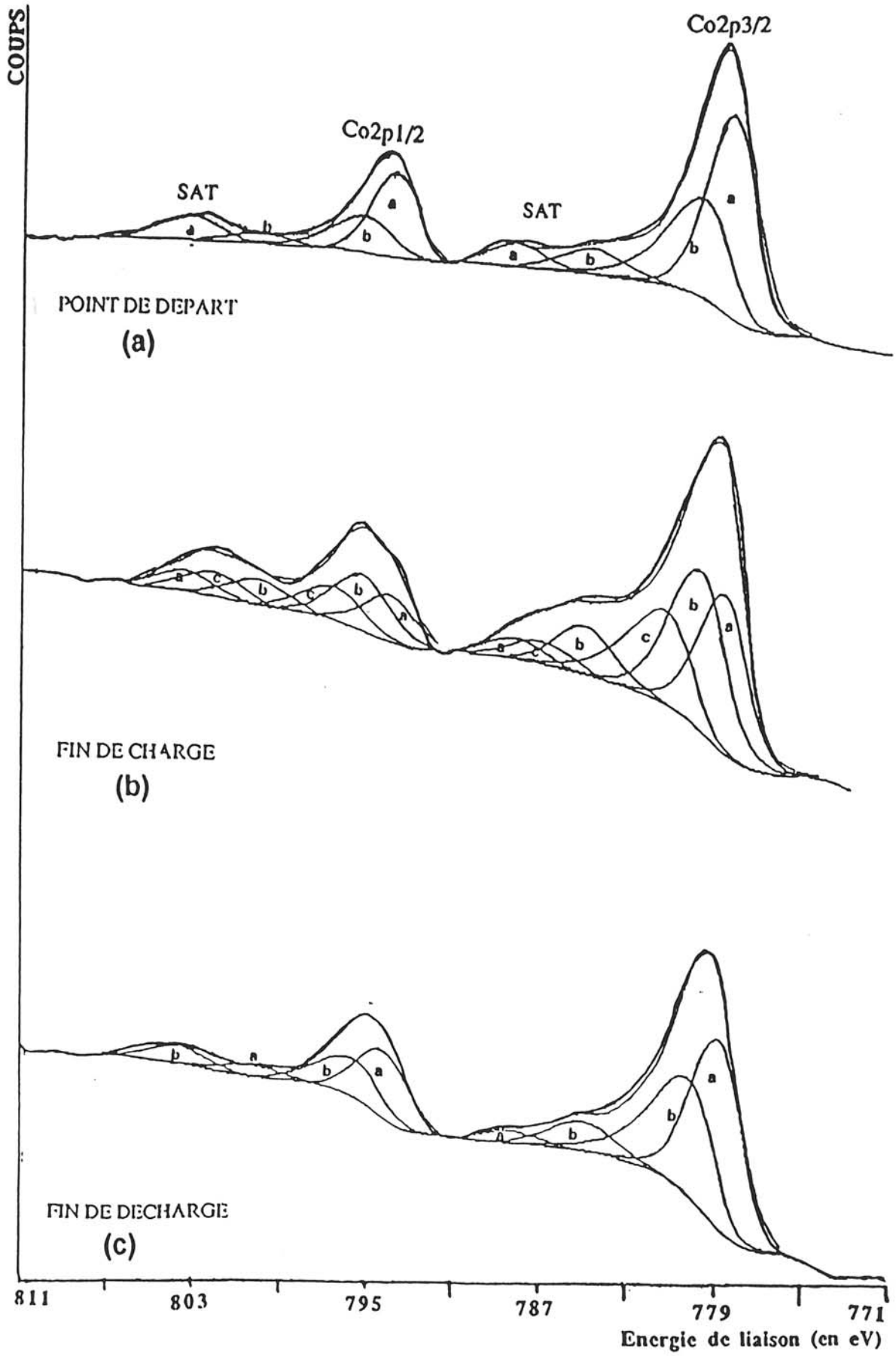


Figure III.24 : Evolution du pic Co2p d'une couche mince préparée avec une pression partielle d'oxygène de 10^{-1}Pa dans le plasma :

(a) Après dépôt,
(b) Après la première charge
(c) Après la première décharge

	Couche mince préparée à $P(O_2) = 10^{-1}$ Pa	Fin de charge	Fin de décharge
Co2p	a 779,1 (2,7) 26% b 780,4 (3,3) 16% b_s 785,3 (3,4) 5% a_s 788,7 (2,9) 4% a 794,4 (2,7) 25% b 795,9 (3,1) 13% b_s 800,8 (3,1) 3% a_s 804,0 (3,0) 8%	a 779,1 (2,7) 14% b 780,3 (3,3) 16% c 781,8 (3,1) 11% b_s 785,4 (3,1) 5% c_s 787,4 (3,1) 2% a_s 788,6 (3,0) 2% a 794,4 (2,8) 11% b 785,7 (3,1) 14% c 797,1 (3,4) 8% b_s 800,6 (3,1) 6% c_s 802,7 (3,1) 6% a_s 803,9 (3,0) 5%	a 779,0 (2,9) 25% b 780,4 (3,3) 18% b_s 785,2 (3,4) 5% a_s 788,5 (3,0) 2% a 794,4 (2,9) 23% b 795,8 (3,3) 17% b_s 800,7 (3,4) 4% a_s 803,9 (3,0) 6%
distance pic principal-satellite	$(a-a_s)$ 9,6 $(b-b_s)$ 4,9 $(a-a_s)$ 9,6 $(b-b_s)$ 4,9	$(a-a_s)$ 9,5 $(b-b_s)$ 4,9 $(c-c_s)$ 5,6 $(a-a_s)$ 9,5 $(b-b_s)$ 4,9 $(c-c_s)$ 5,6	$(a-a_s)$ 9,5 $(b-b_s)$ 4,8 $(a-a_s)$ 9,5 $(b-b_s)$ 4,9
O 1s	d 529,1 (1,5) 72% e 530,8 (1,9) 28%	d 529,1 (1,6) 21% e 531,1 (2,0) 53% f 532,2 (2,4) 26%	d 529,1 (1,5) 21% e 531,1 (2,1) 54% f 532,1 (2,3) 25%
Li/O	0,9	0,13	0,8

Tableau III.11 : Position énergétique (eV) et intensité relative (%) des pics de coeur Co2p, O1s ainsi que les rapports Li/O dans une couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ après dépôt, après charge et après décharge (les valeur entre parenthèses sont les largeurs à mi-hauteur des pics désommés).

- **pic $Co2p_{3/2-1/2}$**

Lors de la désintercalation, le pic "a" situé aux basses énergies voit son intensité diminuer (le cobalt Co^{3+} est oxydé) au profit du pic "b" (Co^{4+}) ; il y a de plus apparition d'une nouvelle espèce "c" du cobalt dont l'énergie de liaison est plus élevée que celle du pic "b". Pour rendre compte de l'allure de la courbe expérimentale on associe à cette espèce un pic satellite à 5,6 eV du pic principal (Tableau III.11) ; cette espèce pourrait être au nombre d'oxydation formel +5.

Lors de la réintercalation du lithium on observe, la disparition de l'espèce "c", la diminution de l'intensité du pic "b" et l'augmentation du pic "a". Ce spectre est tout à fait semblable à celui du composé de départ. Il y a donc réduction des espèces oxydées précédemment. La réaction d'oxydoréduction du cobalt semble donc quasiment réversible comme le montre les rapports Li/O.

- **pic O1s**

La couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ présente deux pics "d" et "e" situés à des énergies semblables à celles trouvées dans le cas de $LiCoO_2$. Le pic d est associé aux atomes d'oxygène du réseau alors que le pic "e" correspond aux atomes d'oxygène "non stœchiométriques".

Lors de la désintercalation du lithium on observe l'inversion des intensités des pics "d" et "e" avec l'apparition d'une espèce plus oxydé "f". Il semble donc que l'oxygène soit également concerné par l'oxydation. Les atomes d'oxygène du réseau s'oxydent en une espèce caractérisée par une énergie de liaison semblable à celle des atomes d'oxygène « non-stechiométriques » et en une autre espèce "f" apparaissant à une énergie beaucoup plus élevée.

Le spectre obtenu après la décharge est sensiblement équivalent à celui réalisé en fin de charge.

Il apparaît donc que lors de la charge, l'oxydation affecte le cobalt et l'oxygène alors que lors de la décharge seul le cobalt est réduit.

L'évolution des spectres de la zone de valence au cours du cyclage électrochimique, montre en fin de charge la diminution très nette de l'intensité du premier pic relatif aux électrons d du cobalt (Fig. III.25). Toutefois la présence simultanée d'atomes de cobalt à des degrés d'oxydation formels différents ne permet pas d'interprétation simple de cette observation sans support d'analyses plus profondes.

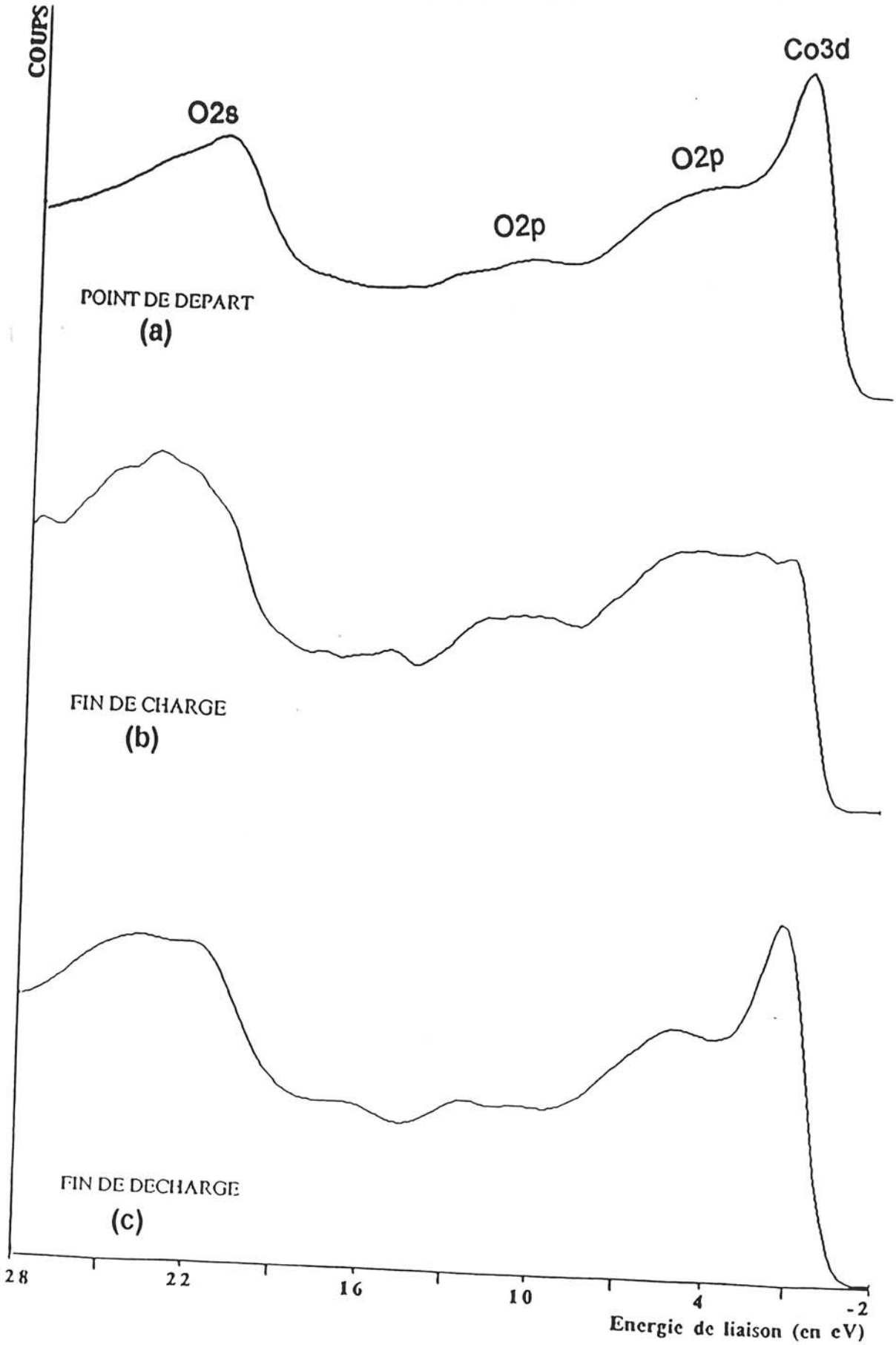


Figure III 25 : Evolution des spectres des zones de valences d'une couche mince préparée avec une pression partielle d'oxygène de 10^{-1}Pa dans le plasma :

(a) Après dépôt,
(b) Après la première charge
(c) Après la première décharge

A la fin de la décharge nous revenons au point initial pour la zone de valence du cobalt alors que la zone de valence de l'oxygène ne semble pas être modifié par rapport à la fin de la charge ce qui est cohérent avec l'évolution des pics de coeur de l'oxygène O1s (Fig. III.25).

Conclusion

L'étude par XPS a permis de mettre en évidence le comportement tout à fait inattendu de $LiCoO_2$ massif et cristallisé lors de l'intercalation et la réintercalation du lithium. Ceci provient probablement, comme nous l'avons signalé, d'un effet de surface de grains.

Le seul renseignement de l'étude de ces composés de référence est la position énergétique des atomes de cobalt (Co^{3+}) et d'oxygène pour $LiCoO_2$.

Pour les films minces Li_xCoO_{2+y} on a pu noter :

- la présence de deux degrés d'oxydation pour les atomes de cobalt,
- l'existence de deux types de site pour les atomes de lithium,
- l'existence de deux types d'atomes d'oxygène,
- l'existence de carbonate de contamination avant décapage,

L'étude XPS a permis de montrer également lors de la désintercalation et l'intercalation des atomes de lithium la participation à la fois du cobalt et de l'oxygène aux réactions d'oxydoréduction. Le processus d'oxydoréduction intervenant au niveau du cobalt est réversible alors que celui intervenant au niveau de l'oxygène est irréversible.

L'oxydation des atomes de cobalt formellement au nombre d'oxydation +3 conduit à une espèce +4 et probablement +5 ; le manque de référence pour cette dernière espèce ne permet pas une attribution certaine.

III.7 Etude des propriétés électriques des films minces Li_xCoO_{2+y}

Cette étude a été réalisée en collaboration avec G. COUTURIER au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH).

Les propriétés électriques d'un matériau, sont étroitement liées à sa texture (monocristal, polycristallin, amorphe,...). Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les phénomènes de conduction dans les matériaux amorphes et polycristallins.

Pour les matériaux amorphes, le modèle le plus approprié est celui de MOTT (32). Pour les matériaux polycristallins, il existe deux grands types de modèles.

- Le premier type de modèle considère que les zones des joints de grains ont une concentration élevée de défauts (phénomène de ségrégation). La conductivité est en partie due aux joints de grains et aux grains eux-mêmes.
- Le deuxième type de modèle, considère qu'il y a piégeage des porteurs aux joints de grains (modèle de SETO (33)). Il y a donc limitation par joints de grains.

Dans un premier temps nous rappellerons les modèles de MOTT et de SETO qui sont essentiels dans le cadre de ce travail. Dans un deuxième temps, nous aborderons l'étude expérimentale des couches minces Li_xCoO_{2+y} et l'interprétation des résultats obtenus.

III.7.1 Modèle de MOTT

Ce modèle est applicable dans certains cas de matériaux amorphes, il est basé sur des résultats de P. W. Anderson. Celui-ci a modélisé la matière mal organisée en traitant le problème d'un électron dans un "potentiel aléatoire" (32). Ce dernier est constitué d'un ensemble de puits carrés, centrés aux points géométriques d'un cristal, mais non identiques : leur profondeur V varie aléatoirement autour d'une valeur moyenne V_0, avec une largeur de distribution égale à ΔV (Fig. III.26). La généralité de ce traitement vient de ce que l'on ne précise pas la nature (aussi bien chimique que géométrique) du désordre. Les deux résultats les plus importants de la théorie d'Anderson sont les suivants :

- Dès que ΔV n'est pas nulle, il apparaît des états localisés. La localisation dite d'Anderson tend à diminuer la conductivité électronique à basse température par localisation des porteurs.

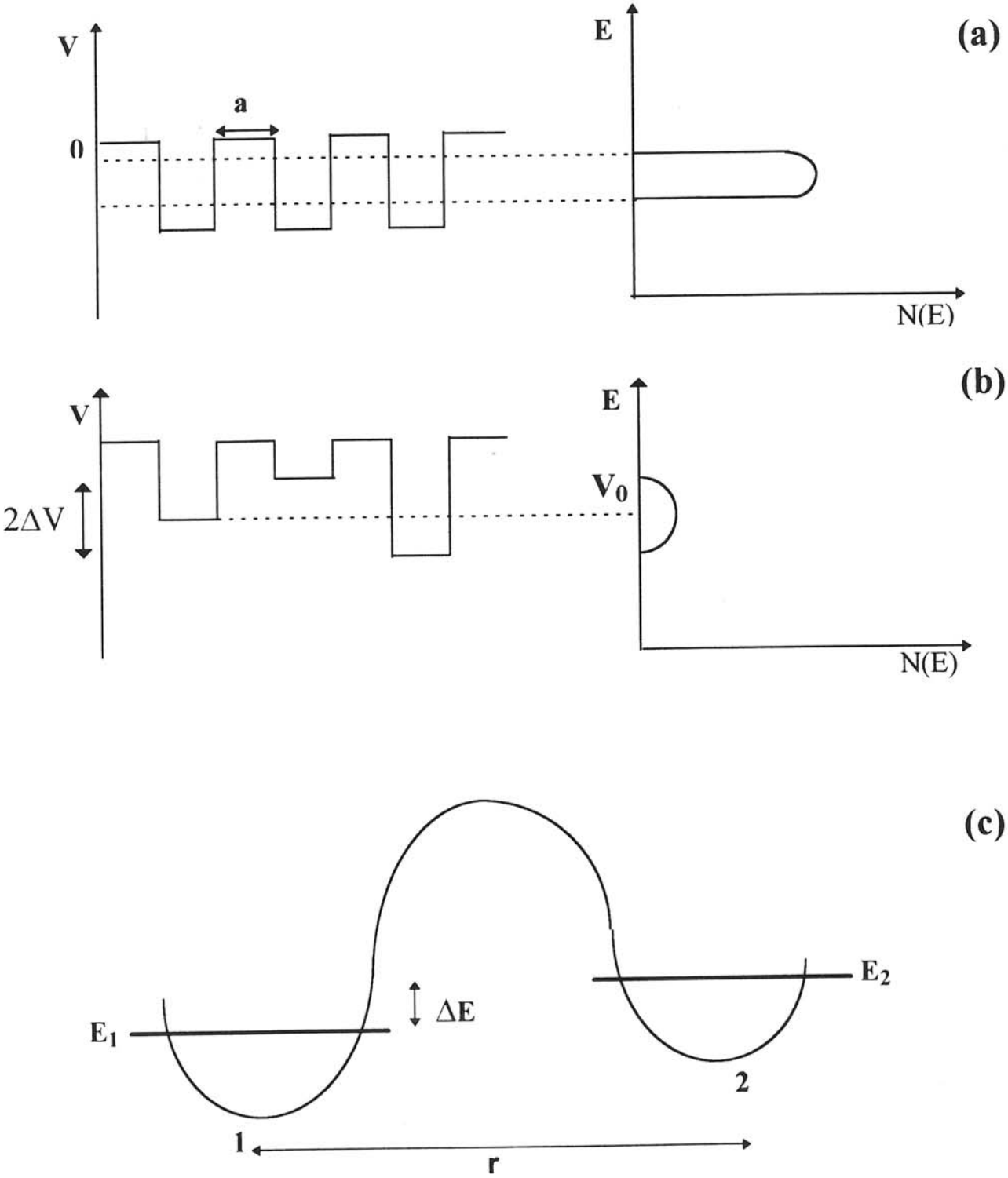


Figure III.26 :

(a) Potentiel périodique d'un réseau cristallin

(b) Potentiel aléatoire d'ANDERSON

(c) Saut d'un porteur d'un état localisé à un autre (32).

- Lorsque ΔV devient supérieure ou égale à une valeur critique V_c, tous les états deviennent localisés. La transformation correspondante (métal $\rightarrow$ isolant) s'appelle transition d'Anderson.

Il semble intéressant de s'interroger sur l'incidence de la localisation sur la conduction : il a été mentionné que la localisation donnait lieu à une transition métal-isolant. Ceci est vrai à basse température, mais ces "isolants" à localisation forte présentent généralement une conduction qui, nulle à $T = 0$, croît avec la température.

Il est donc nécessaire de connaître les mécanismes permettant à l'électron de passer d'un état localisé à un autre.

Soit deux sites de localisation 1 et 2, distants de r, caractérisés par deux états liés et deux niveaux E_1 et E_2 séparés par une barrière de potentiel ΔE (Fig. III.26). Un électron se trouvant initialement en 1 peut passer en 2 par effet tunnel, avec une probabilité proportionnelle à :

$$S = \exp(-\Delta E/kT).\exp(-r/R)$$

Le premier terme est la probabilité pour que l'agitation thermique modifie l'environnement de l'un des deux sites ou des deux jusqu'à égaliser les deux niveaux. C'est là en effet une condition nécessaire pour que l'électron puisse passer de 1 en 2 par effet tunnel. Le second terme est la probabilité que le saut tunnel se produise (R dépend de la forme et notamment de la hauteur du potentiel à franchir).

A haute température, le premier terme est élevé autorisant toujours les sauts entre premiers voisins, quelle que soit ΔE. La conductivité, proportionnelle à S, varie donc avec la température comme $\exp(-\Delta E/kT)$.

A basse température, l'électron va avoir intérêt à se déplacer dans un site d'arrivée plus éloigné que son plus proche voisin si l'écart ΔE correspondant s'en trouve suffisamment diminué (il privilégie l'énergie à la distance). En moyenne, cet écart varie comme l'inverse du volume exploré : $\Delta E = \alpha/r^3$. En effet, ΔE est lié au nombre d'états situés au voisinage du niveau de Fermi, entre E et $E + \Delta E$ dans la sphère de rayon r autour du site d'où part l'électron par la relation :

$$n(r, \Delta E) = (4/3)\, \pi\, r^3\, n(E_f)\, \Delta E$$

Où $n(E_f)$ est la densité d'états localisés au voisinage du niveau de Fermi. Pour être sûr de disposer d'un site d'arrivée avec l'écart d'énergie ΔE, il est nécessaire que $n(r, \Delta E)$ soit égale à 1, d'où :

$$\Delta E = [(4/3)\, \pi\, n(E_f)]^{-1} / r^3 = \alpha / r^3$$

Ce qui revient à écrire la probabilité de transfert :

$$S = \exp(-\alpha/(r^3 kT)).\ \exp(-r/R).$$

La probabilité S est maximale pour ($dS/dr = 0$) c'est à dire pour $r = (3\alpha R/kT)^{1/4}$.

La conductivité est proportionnelle à S et croît donc comme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-(T_0/T)^{1/4})$$

où σ_0 et T_0 sont des constantes (cette loi est connue sous le nom de loi de MOTT).

Cette loi est très souvent observée dans les solides mal organisés aux basses températures. L'évolution de $\log(\sigma)$ en fonction de $T^{-1/4}$ est donc une droite aux basses températures. Cependant, il a été montré pour MoS_3 amorphe (34) et pour des couches minces MoO_yS_z amorphes (6), $\log(\sigma)$ en fonction de $T^{-1/4}$ donne encore des droites jusqu'à des températures élevées, de l'ordre de 200°C.

III.7.2 Modèle de J. Y. W. SETO

Un matériau polycristallin est composé par des cristallites liés par des joints de grains (modèle mis au point pour des couches de silicium polycristallin (33)).

Ces joints de grains ont une structure complexe présentant un grand nombre de défauts résultant de la présence de liaisons non satisfaites. Les états électroniques associés constituent des pièges à électrons. Ces derniers sont capables d'immobiliser les porteurs avec comme conséquence la réduction du nombre de porteurs disponibles dans les grains qui assurent la conduction. Après piégeage, les défauts deviennent électriquement chargés, créant ainsi une barrière de potentiel qui empêche le mouvement des porteurs d'un cristallite à l'autre, ce qui

réduit leur mobilité apparente. La figure III.27 illustre cette notion. Les propriétés de transport électrique sont alors gouvernées par les barrières apparaissant aux joints de grains.

Dans un matériau polycristallin, les cristallites ont une distribution de taille et des formes irrégulières. Pour simplifier le modèle, on suppose que les cristallites sont identiques et les largeurs de grains sont toutes égales à L (Fig. III.27). On suppose également qu'il n'y a qu'un seul type de donneurs uniformément distribués, avec une concentration N à l'intérieur des grains. Tous les atomes donneurs sont supposés ionisés. En ce qui concerne le joint de grain, on suppose qu'il a une épaisseur négligeable comparé à L et contient Q_t défauts pièges par unité de surface localisés à une seule énergie E_t.

Les joints de grains font donc apparaître une zone de déplétion d'épaisseur $(L/2 - \ell)$ comme le montre la figure (III.27).

En résolvant l'équation de POISSON, dans l'approximation à une dimension, on peut obtenir la hauteur de barrière E_B. Deux cas sont à considérer :

- Pour $LN < Q_t$, le nombre de porteurs libres dans un cristallite (LN) (on suppose une aire de contact égale à l'unité) est très inférieur au nombre de défauts dans les joints de grains. Dans ce cas $\ell = 0$ et V_B est donnée par :

$$V_B = \frac{qL^2 N}{8\varepsilon}$$

avec q : charge de l'électron

ε : permittivité diélectrique du matériau polycristallin

- Pour $LN > Q_t$, seule une partie des cristallites est dépeuplée en porteurs et $\ell > 0$. La hauteur de la barrière de potentiel V_B devient :

$$V_B = \frac{q Q_t^2}{8\varepsilon N}.$$

La forme de la barrière de potentiel a une grande importance sur les transferts entre grains.

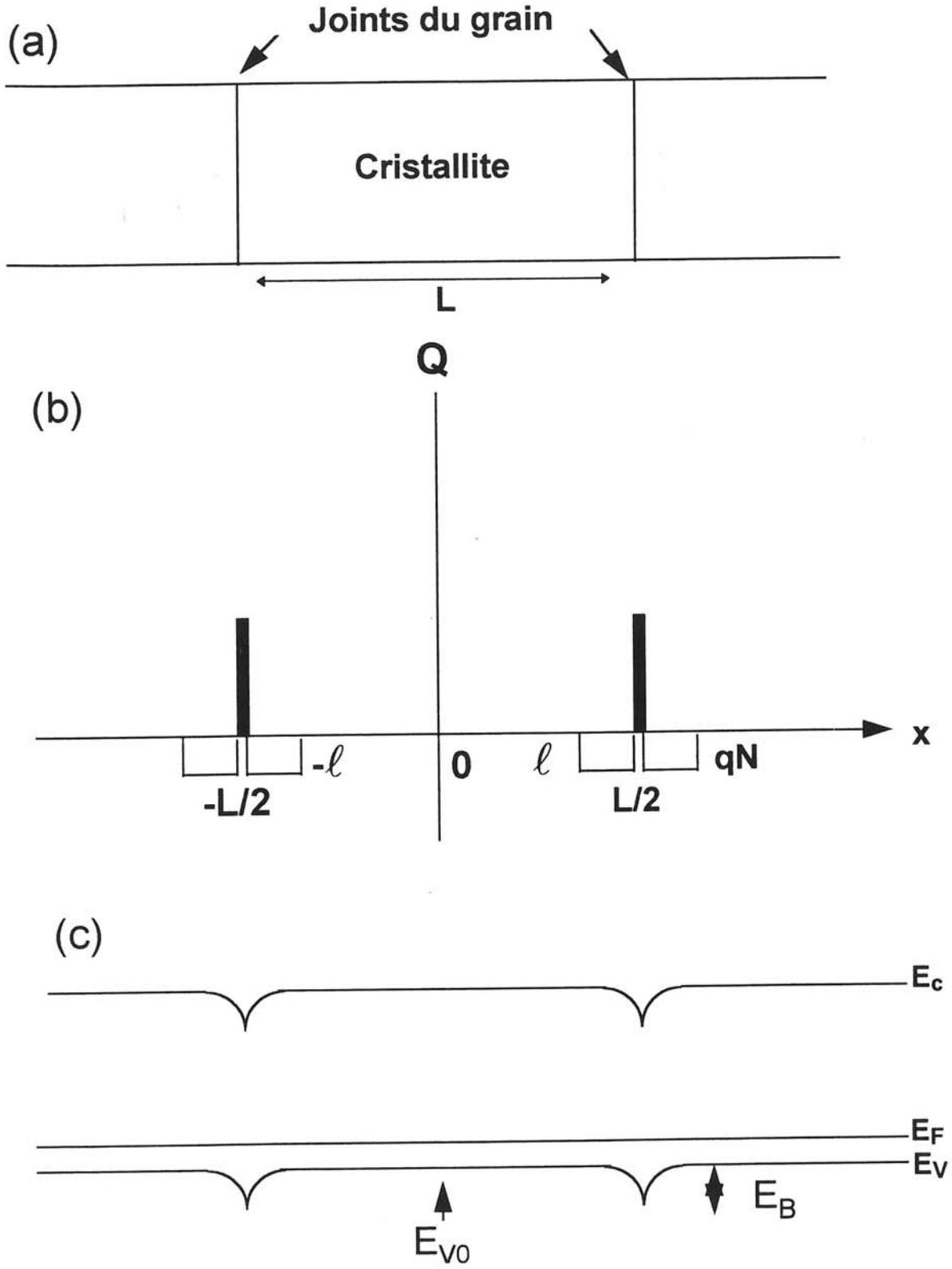


Figure III.27 : (a) Structure cristalline d'un matériau polycristallin

(b) Distribution de charges

(c) Structure de bande d'un matériau polycristallin (33).

Si la barrière est étroite et haute, l'effet tunnel peut devenir le processus le plus probable. Par contre, si la barrière est large et haute, il peut être négligé. J. Y.W. SETO se place dans ce dernier cas pour le calcul de la densité du courant produit par activation thermique à travers les joints de grains. La densité du courant, pour un potentiel V_a appliqué, s'exprime selon la formule suivante :

$$j = q^2 p_a \left(\frac{1}{2pm^*kT}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-qV_B}{kT}\right) V_a$$

avec :

m^* : masse effective des porteurs,

p_a : concentration moyenne des porteurs à l'intérieur d'un grain tel que :

$$p_a = 1/L \,.\, \int_{-\ell}^{\ell} p(x)\, dx,$$

$p(x)$: concentration des porteurs à l'abscisse x.

Cette relation est analogue à celle rencontrée dans une diode pn ou Schottky dans l'approximation $\frac{q\,V_a}{k\,T} << 1$.

Par conséquent, la conductivité électronique pour un cristallite de taille L a pour expression :

$$\sigma = Lq^2\, p_a \left(\frac{1}{2pm^*\,kT}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-qV_B}{kT}\right) \qquad \text{(Eq.1)}$$

Dès lors, deux cas peuvent se présenter en fonction de la concentration des porteurs :

Si NL < Q_t $\qquad \sigma \,\alpha\, \exp\left[-\left(\frac{1}{2}Eg - E_f\right)/kT\right]$

Si NL > Q_t $\qquad \sigma \,\alpha\, T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right)$

avec E_g : bande interdite correspondant à E_c - E_v.

E_f : Energie de Fermi

$E_B = qV_B$

Un tracé de $\log(\sigma)$ ou de $\log(\sigma T^{1/2})$ en fonction de 1/T donne une droite ; de la pente on peut déduire :

$$\frac{1}{2}E_g - E_f \text{ pour } NL < Q_t \text{ ou } E_B \text{ pour } NL > Q_t.$$

Le modèle de J. Y. W. SETO tient compte de l'influence des joints de grains sur les propriétés de transports dans les matériaux polycristallins. Dans ce modèle, la barrière de potentiel E_B est considérée constante.

Dans de nombreux matériaux, les tracés $\log(\sigma)= f(1/T)$ ne donnent pas des droites mais des courbes. Différents modèles ont été suggérés pour tenir compte de cet effet, par exemple l'introduction de l'effet tunnel (35). Récemment J. H. WERNER (35) a généralisé le modèle de SETO en considérant une fluctuation des hauteurs de barrière suivant une distribution gaussienne :

$$P(V_B) = \frac{1}{\Delta V_B\sqrt{2\pi}} \exp\left[-(\overline{V}_B - V_B)^2 / 2\Delta V_B^2\right]$$

avec $\overline{V}_B$: moyenne de la barrière de potentiel,

et ΔV_B : déviation standard.

L'expression de la conductivité électronique (Eq. 1) reste inchangée en remplaçant V_B par $V_{B_{eff}}$ avec :

$$V_{B_{eff}}(T) = \overline{V}_B(T) - \frac{\Delta V_B^2}{2kT/q}$$

La valeur moyenne de $\overline{V}_B(T)$ est supposée varier linéairement avec la température.

$$\text{Ainsi} \quad \log(\sigma/T) = A - \frac{\overline{V}_B\ (T=0)}{k/q}\frac{1}{T} + \frac{\Delta V_B^2}{2k^2/q^2}\frac{1}{T^2}$$

La variation thermique $\log(\sigma/T) = f(1000/T)$ de la conductivité électronique pour les matériaux polycristallins, dans le cadre de ce modèle, n'est pas linéaire mais correspond à une courbe ayant l'équation d'une parabole.

III.7.3 Etude expérimentale des propriétés électriques des films minces Li_xCoO_{2+y}

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur des films minces Li_xCoO_{2+y} déposés sur un substrat isolant (lame de microscope ou silice). Ces mesures reposent sur la méthode des quatre pointes alignées, développée par L. LAPLUME (36). Quatre pointes métalliques alignées sont mises en contact avec la surface du film mince. Deux d'entre elles servent à imposer un courant I, les deux autres servent à mesurer la tension V.

La conductivité électronique σ est déduite de la valeur de I, de la mesure de V et du facteur de forme K selon la relation :

$$\sigma = \frac{KI}{V}$$

Le facteur K dépend des dimensions de la couche mince et de la position des électrodes sur celle-ci. Les mesures des épaisseurs des films minces étudiés ont été effectuées préalablement à l'aide d'un profilomètre à stylet.

Les variations thermiques du logarithme de la conductivité électrique, pour diverses compositions Li_xCoO_{2+y} de films minces et pour une pastille de $LiCoO_2$ frittée dans des conditions expérimentales identiques à celles de la synthèse reportée au paragraphe (II.1), sont illustrées par la figure III.28. La variation du logarithme de la conductivité avec la température n'est pas linéaire. Afin de mieux comprendre ce comportement électrique, nous avons tracé l'évolution de $\log(\sigma)$ en fonction de $T^{-1/4}$ pour les films minces Li_xCoO_{2+y}, mais aussi pour $LiCoO_2$ massif polycristallin (Fig. III.29). L'évolution $\log(\sigma)= f(T^{-1/4})$ est linéaire même pour $LiCoO_2$ massif et polycristallin. Il apparaît que le modèle de MOTT est applicable dans le cas des couches minces Li_xCoO_{2+y} (ce qui était prévisible à cause de leur caractère amorphe). Cependant il est également applicable à haute température à la fois pour $LiCoO_2$ polycristallin et pour les couches minces Li_xCoO_{2+y} ce qui semble anormal.

L'observation par microscopie électronique a montré que les couches minces ont un caractère granulaire. Il est donc raisonnable de penser qu'il puisse exister une distribution des hauteurs de barrière aux joints de grains comme WERNER l'a proposé.

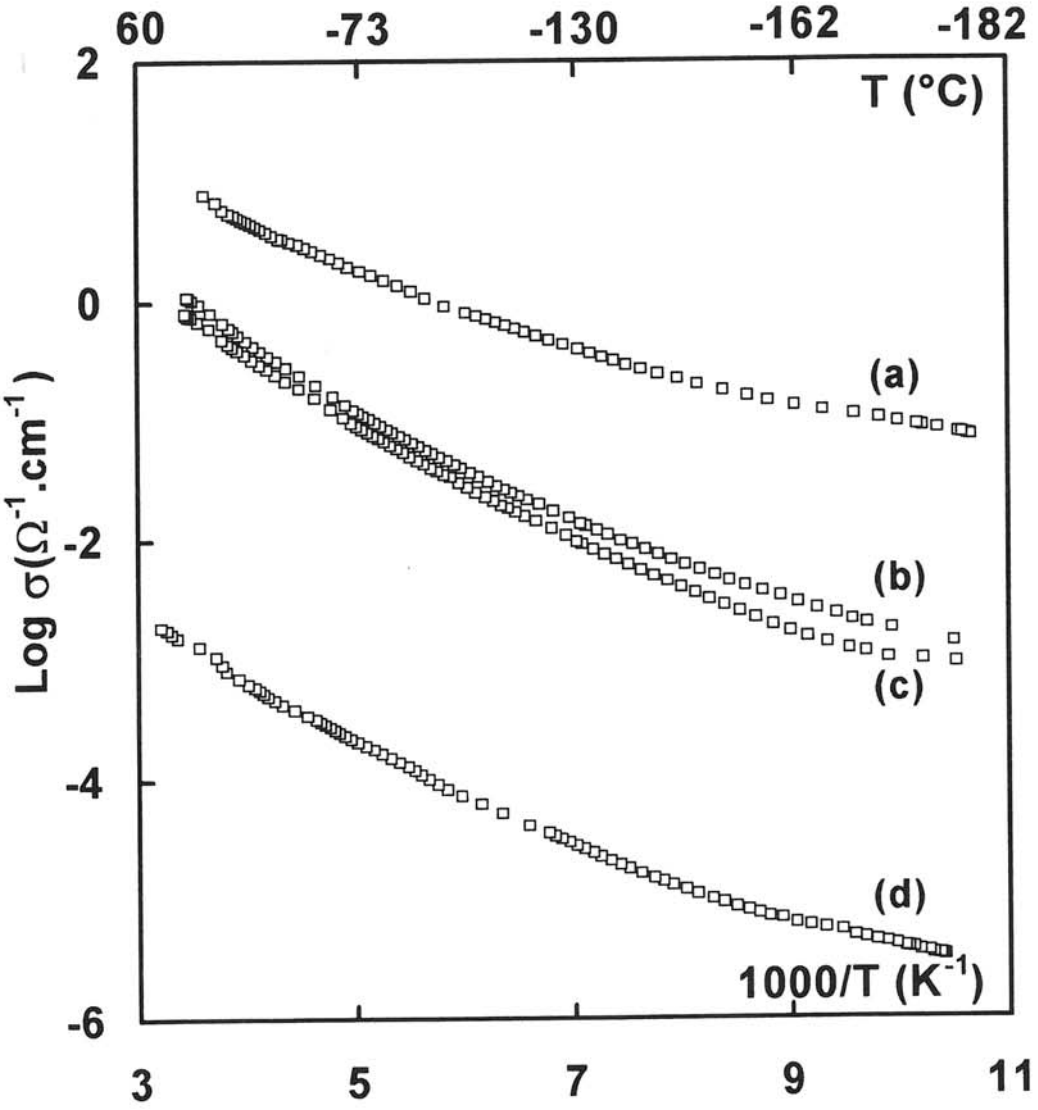


Figure III.28 : (a) Couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$

(b) Couche mince $Li_{0,9}CoO_{2,6}$

(c) Couche mince $LiCoO_{2,4}$

(d) $LiCoO_2$ massif cristallisé

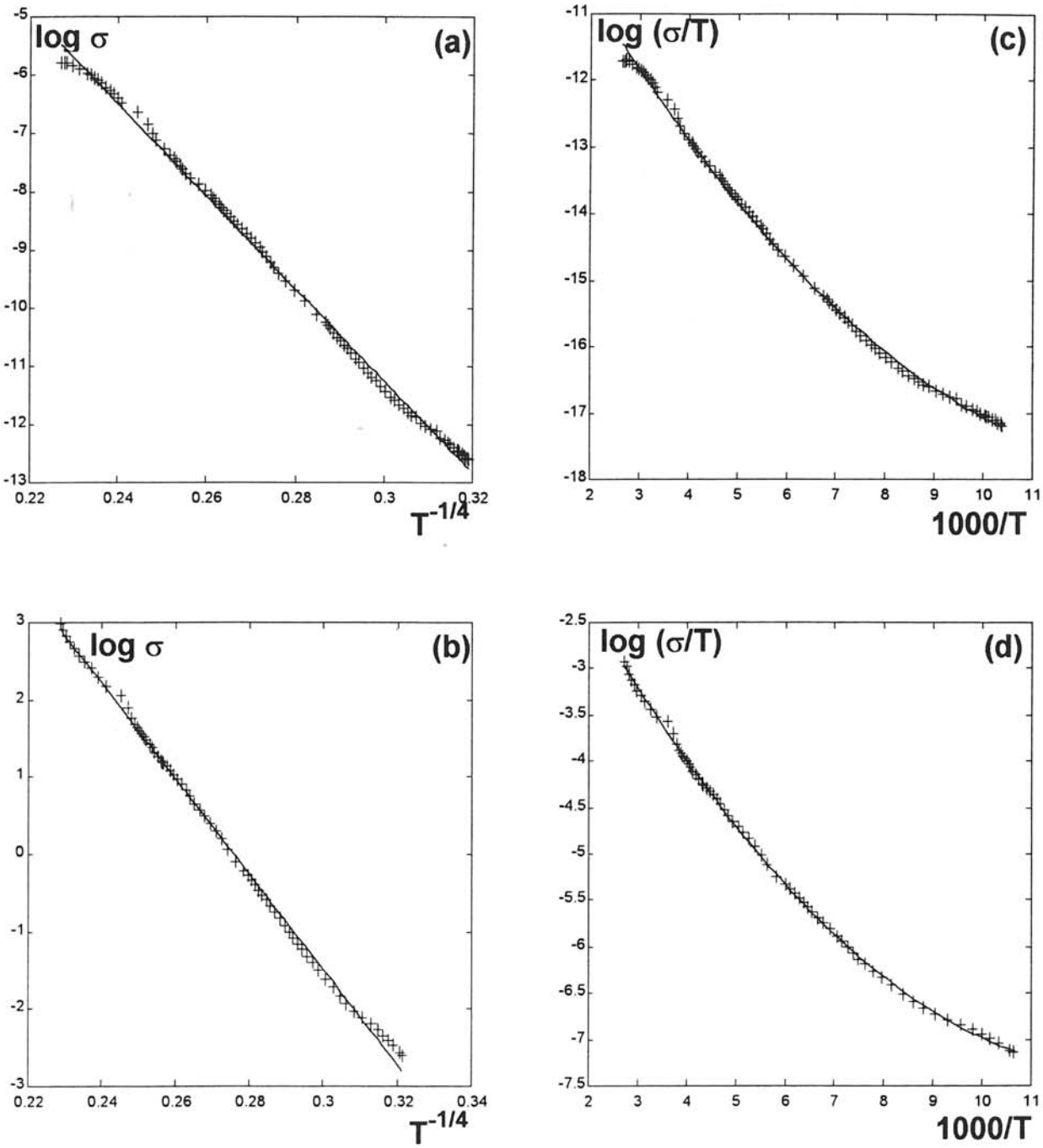


Figure III.29 : Variation de $\log(\sigma) = f(T^{-1/4})$ pour $LiCoO_2$ massif (a) et pour une couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ (b).Evolution de $\log(\sigma/T) = f(1000/T)$ pour $LiCoO_2$ polycristallin (c) et pour un film $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ (d).(++ : points expérimentaux;-- courbe calculée)

Nous avons donc tracé les courbes $\log(\sigma/T) = f(1000/T)$ pour les films minces Li_xCoO_{2+y}, mais aussi pour $LiCoO_2$ suivant le modèle de WERNER. La figure III.29 montre un bon accord entre courbes expérimentales et simulées aussi bien pour la couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ que pour $LiCoO_2$ massif et polycristallin.

Dans le cas du matériau $LiCoO_2$ massif et polycristallin il est tout à fait probable que l'on puisse avoir une distribution de barrières aux joints de grains.

Pour les couches minces Li_xCoO_{2+y} amorphes, le modèle de MOTT, peut s'appliquer aux basses températures, alors, qu'aux températures plus élevées, d'autres types de modèles peuvent être appliqués comme le modèle de WERNER qui semble le plus probable.

Le tableau III.12 regroupe les valeurs de la conductivité électronique à température ambiante ainsi que les valeurs de l'énergie d'activation*, pour différentes compositions de couches minces Li_xCoO_{2+y} et pour $LiCoO_2$ massif cristallisé. On note que la diminution de la concentration en lithium dans les couches minces est accompagnée d'une diminution de l'énergie d'activation. Une évolution analogue des énergies d'activation a été observée par J. MOLENDA (37) pour des phases cristallisées Li_xCoO_2 $(0,47 < x < 1)$ obtenues par désintercalation électrochimique à partir de $LiCoO_2$ cristallisé.

	Couche mince $LiCoO_{2,4}$	Couche mince $Li_{0,9}CoO_{2,6}$	Couche mince $Li_{0,8}CoO_{2,7}$	$LiCoO_2$ Massif
$\overline{V}_B$ (eV)	0,147	0,143	0,093	0,1199
σ_{298K} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	0,56	1,84	8,44	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Tableau III.12 : Variation de la conductivité électronique à température ambiante et de l'énergie d'activation en fonction de la composition des couches minces

* valeurs calculées à partir de l'équation de la parabole donnée par le modèle de WERNER au paragraphe précédent.

Les énergies d'activations des couches minces varient entre 0,093 eV et 0,147 eV pour $0,8 \leq x \leq 1$. Ces valeurs sont typiques d'une conduction dans les systèmes à valence mixte (38) ; elles sont étroitement liées à la concentration en atome de lithium dans les couches minces. En effet, nous avons vu, lors de l'étude XPS, que les couches minces Li_xCoO_{2+y} ($0,8 \leq x \leq 1$) présentent une valence mixte : présence simultanée d'atomes de cobalt portant des charges formelles +3 et +4. Cette étude a montré également une augmentation du rapport Co^{IV}/Co^{III}, avec la diminution du taux de lithium, ce qui entraîne l'augmentation de la conductivité électronique et la diminution de l'énergie d'activation.

Conclusion

La conductivité électronique des couches minces est très satisfaisante pour une utilisation éventuelle de ces matériaux comme électrode positive dans des microgénérateurs au lithium. L'évolution de cette conductivité en fonction de la température peut s'expliquer aux basses températures par l'existence d'états localisés tels que MOTT l'a proposé. Pour des températures plus élevées l'introduction d'une distribution des hauteurs de barrières due soit aux joints de grains soit à des distances de saut fluctuantes (ce que traduit le modèle de WERNER) semble plus probable. Les couches minces étudiées, amorphes, peuvent tout à fait présenter ce type de distribution rendant possible l'application du modèle proposé.

A partir de toutes ces données physico-chimiques traitées dans ce chapitre, nous avons entrepris une étude du comportement électrochimique des générateurs $Li//Li_xCoO_{2+y}$ dans le but de corréler les performances électrochimiques de ces matériaux à leurs propriétés physico-chimiques.

III.8 Etude électrochimique

Les études des propriétés de transport précédentes ont montré que la conductivité électronique la plus importante est obtenue pour les couches minces de composition $Li_{0,8}CoO_{2,7}$. Ceci est un facteur important pour le bon comportement des films minces Li_xCoO_{2+y} comme électrode positive dans des générateurs électrochimiques. Plusieurs essais avec différentes compositions de couches minces ont montré que les meilleures performances sont obtenues pour le système $Li//Li_{0,8}CoO_{2,7}$ (film mince).

Les résultats obtenus dans ce cas seront présentés et discutés dans la suite de ce chapitre.

III.8.1 Cyclage intensiostatique en continu du système $Li//Li_{0,8}CoO_{2,7}$ (film mince)

Les différents générateurs ont été testés galvanostatiquement à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire (39).

La figure III.30 représente la courbe de cyclage électrochimique* du système $Li/1M\ LiClO_4$-CP/$Li_{0,8}CoO_{2,7}$ à une densité de courant de $4\mu A/cm^2$. Elle montre que dans un domaine de potentiels compris entre 2,7V et 3,8V, l'intercalation et la désintercalation du lithium se fait de manière réversible pour un grand nombre de cycles. Pour un potentiel supérieur à 3,9V des irrégularités apparaissent pouvant être dus à une détérioration de l'électrolyte.

III.8.2 Cyclage à l'équilibre thermodynamique du système $Li//Li_{0,8}CoO_{2,7}$

La variation du potentiel avec le taux de lithium est monotone et montre une différence de tension entre les courbes de charge et de décharge (Fig. III.30).

Afin de vérifier cette évolution et de mettre en évidence la polarisation du générateur $Li//\ Li_{0,8}CoO_{2,7}$, une mesure du potentiel thermodynamique à l'équilibre a été effectuée : les

* Les courbes de cyclage représentées dans ce mémoire ont systématiquement une origine à x = 1, pour simplifier leur lecture et les comparaisons entres elles.

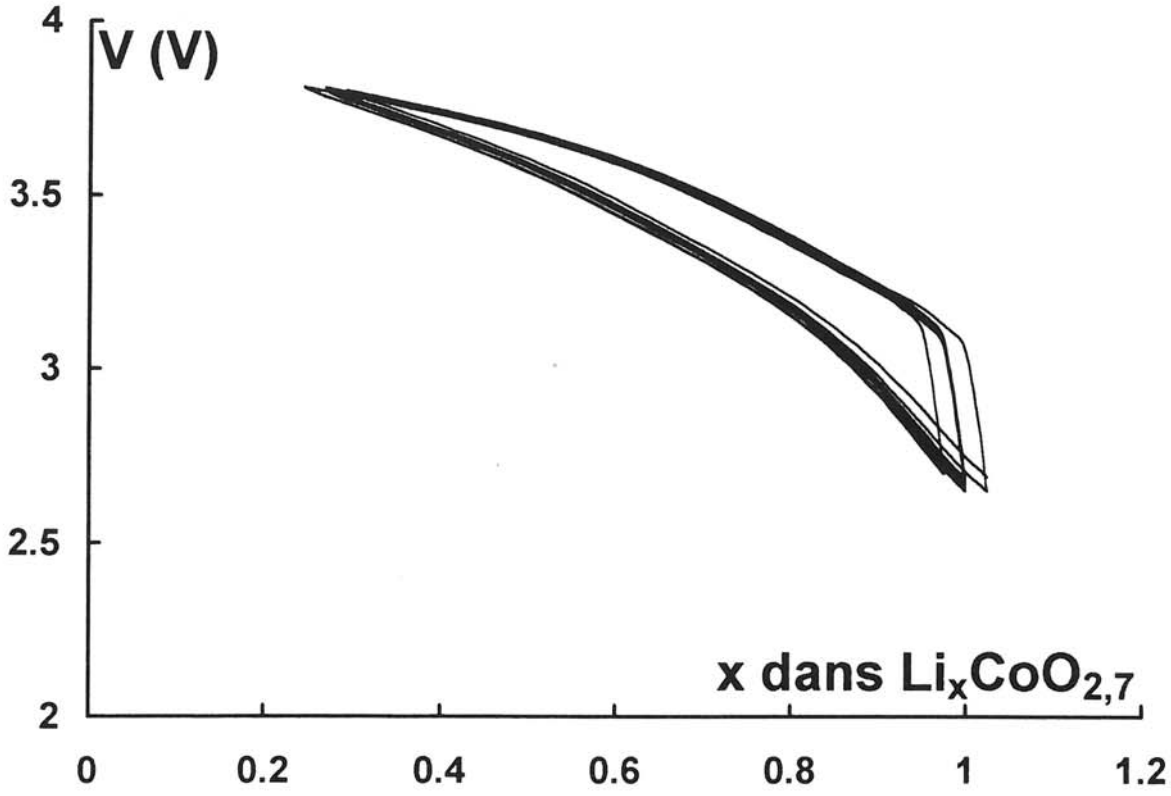


Figure III.30 : Courbe de cyclage électrochimique d'un générateur $Li/LiClO_4$-CP/$Li_{0,8}CoO_{2,7}$ ($J = 4\ \mu A/cm^2$).

charges (ou décharges) de la batterie sont interrompues par des périodes de relaxation pendant lesquelles le circuit électrique est ouvert ; jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint (pente de la courbe V = f(t) égale à 0,1mV/h).

La variation du potentiel thermodynamique à l'équilibre en fonction du taux de lithium intercalé ou désintercalé est représentée sur la figure III.31.

Lors de la charge l'équilibre thermodynamique est vite atteint, la polarisation reste relativement faible, tandis que lors de la décharge, plusieurs heures sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. Ceci témoigne de la difficulté de diffusion des ions lithium lors du processus d'intercalation. Ce phénomène est très souvent rencontré dans les matériaux d'intercalation où les considérations stériques restent la cause primordiale de la limitation de la diffusion des ions alcalins au voisinage de x = 1 (40).

3.8.3 Evolution de la capacité massique du système $Li//Li_{0,8}CoO_{2,7}$

La courbe de variation du potentiel en fonction de la composition de l'accumulateur $Li//Li_{0,8}CoO_{2,7}$ cyclé dans une gamme de potentiels ente 2,7V et 3,8V sous une densité de courant de 4 $\mu A/cm^2$ est représentée sur la figure III.30. La forme des courbes de charge/décharge montre une très bonne réversibilité du processus d'intercalation et de désintercalation tout au long du cyclage (200 cycles).

La variation de la capacité massique, déduite par intégration de la courbe V = f(x), en fonction du nombre de cycles est représenté sur la figure III.32. On note que la capacité du générateur décroît très légèrement.

La capacité diminue sensiblement quand le système $Li//Li_{0,8}CoO_{2,7}$ est cyclé avec une densité de courant plus importante.

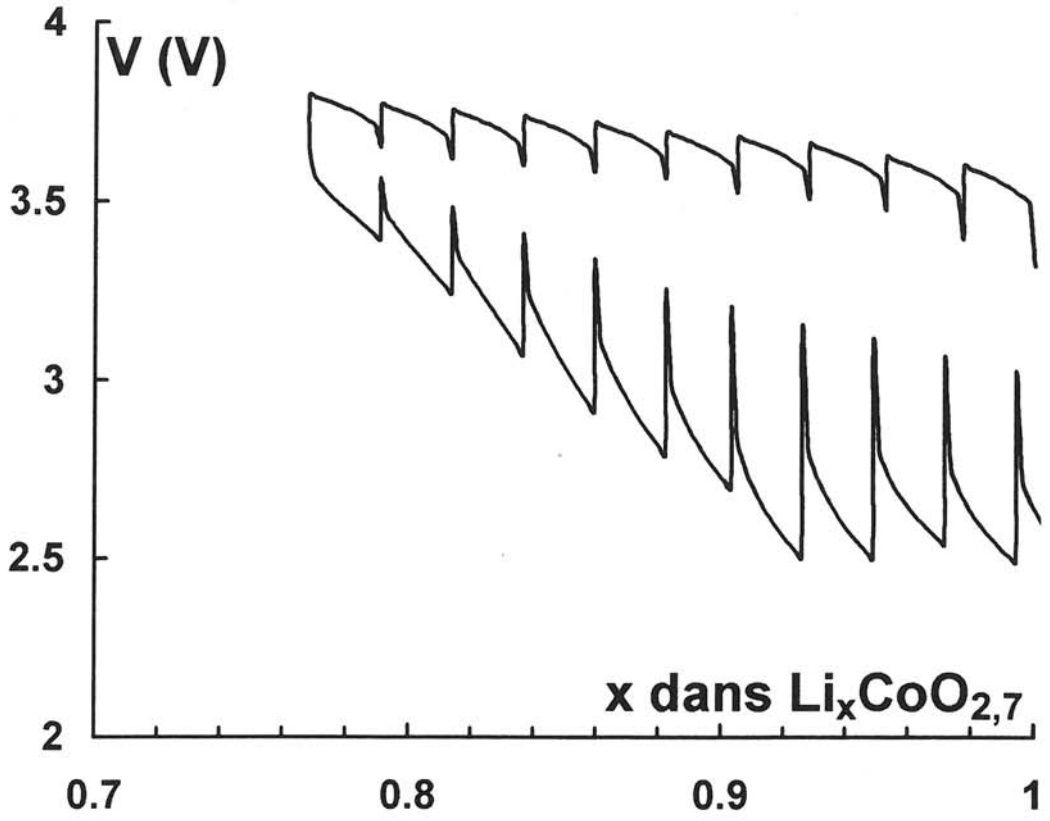


Figure III.31 : Evolution du potentiel thermodynamique à l'équilibre en fonction du taux de lithium dans $Li_{0,8}CoO_{2,7}$ ($J = 1\mu A/cm^2$)

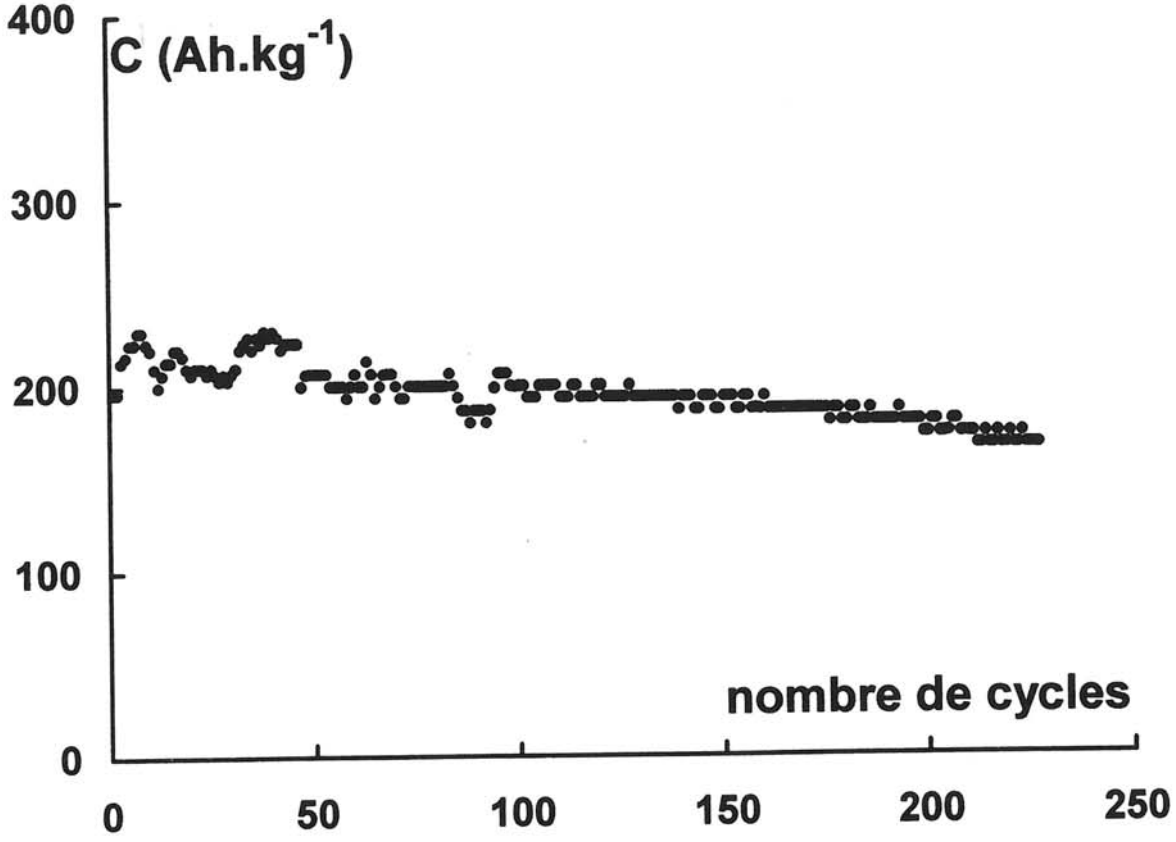


Figure III.32 : Evolution de la capacité massique d'un film mince de composition $Li_{0,7}CoO_{2,7}$.

Discussion et conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'analyse élémentaire des couches minces Li_xCoO_{2+y}. L'étude réalisée par RBS de quelques couches minces, préparées par pulvérisation réactive avec différentes pressions partielles d'oxygène dans le plasma, nous a permis de montrer que ces couches minces présentent un excès d'oxygène par rapport au matériau de départ $LiCoO_2$ constituant la cible. Cet excès d'oxygène est d'autant plus élevé que la pression partielle d'oxygène dans le plasma est plus importante. Ce résultat important sera discuté à la fin de cette conclusion.

Les analyses nucléaires ont également permis de montrer que la concentration en lithium dans les couches minces diminue lorsque la pression partielle d'oxygène dans le plasma augmente, avec l'apparition d'atomes de cobalt fortement oxydés comme l'a montré l'étude XPS.

L'étude par microscopie électronique à balayage a montré le caractère granulaire des couches minces. Ceci peut être la cause de leur réactivité élevée et donc de leur pollution par du carbonate de cobalt, observée par spectroscopie infrarouge, spectroscopie XPS et analyse nucléaire.

L'étude par diffraction des rayons X a montré que les couches minces semblent être un mélange des formes haute et basse température de $LiCoO_2$ après leur cristallisation à 600°C. L'étude par microscopie électronique en transmission a montré que les couches minces sont constituées de nanodomaines pseudo-ordonnés, désorientés les uns par rapport aux autres.

La spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence que les atomes de cobalt étaient en site octaédrique et que les atomes de lithium étaient en sites tétraédrique et octaédrique.

L'étude XPS a confirmé l'existence de ces deux sites pour les atomes de lithium. Plus surprenant, il est apparu que les atomes d'oxygène, porteur d'une charge formelle -2 étaient oxydés lors de la désintercalation des ions de lithium tout comme les atomes de cobalt, qui partant d'un nombre d'oxydation formel +3, passent à +4 et même probablement +5. La réintercalation d'atomes de lithium montre que, si le phénomène lié aux atomes de cobalt est réversible, celui lié aux atomes d'oxygène ne l'est pas. Une deuxième espèce d'atomes d'oxygène ayant une charge formelle supérieure à -2 a été mise en évidence et participe également au phénomène d'oxydoréduction.

L'étude des phénomènes de conduction électronique dans ces matériaux a permis d'émettre des hypothèses permettant d'expliquer les mécanismes mis en jeu à basse et haute température. Dans le premier cas le modèle de MOTT semble plus raisonnable alors que dès que la température s'élève celui de WERNER qui introduit une distribution gaussienne des hauteurs de barrières de potentiel pourrait expliquer les variations non linaires du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température.

La comparaison de matériaux amorphes et des matériaux cristallisés correspondants n'a de sens que s'ils ont la même composition, ce qui n'est pas ici réalisé. La cristallisation des couches minces n'apporte donc que peu de renseignements transposables à l'état amorphe.

De l'ensemble de ces résultats il ressort que cet excès d'oxygène observé -excès par rapport au matériau de départ $LiCoO_2$- est un phénomène qui, comme nous l'avons montré, peut avoir plusieurs causes :

- Une faible partie de cet excès pourrait être due à la présence de carbonate de cobalt en surface des couches minces et aux joints de grains, l'étude XPS montre en effet que cette présence est importante en surface et plus faible après décapage mécanique de la surface.

- L'aspect nanostructural des couches minces révélé par la microscopie électronique par transmission pourrait également être mis en cause. Ces domaines dont la taille n'est que de quelques nanomètres sont désorganisés les uns par rapport aux autres. Les zones limites de ces domaines sont donc fortement perturbées, elles pourraient comporter des octaèdres oxygénés liés par des sommets et non par des arêtes comme dans $LiCoO_2$ ce qui pourrait expliquer cet excès d'oxygène. Les atomes d'oxygène "plus positifs", certains de type peroxyde, pourraient être liés à des atomes de cobalt de la périphérie de ces nanodomaines.

Si l'on considère une zone perturbée de 1 nm à la périphérie d'un cube de 11 nm de coté (représentation théorique d'un nanodomaine), cette zone représente 25 % du volume total!

Plusieurs modèles de matériaux amorphes font appel actuellement à ce type d'organisation -nanodomaines pseudo-ordonnés qui sont désorganisés les uns par rapport aux autres et dont les zones limites sont très fortement perturbées (modèle de type "cluster-tissue" de M. INGRAM et de K. J. RAO (41-43)).

L'étude de ces zones limites, de faible épaisseur mais qui représentent un volume important est très difficile. Seuls des raisonnements spéculatifs peuvent permettre pour l'instant

de proposer des explications. Tout reste à faire pour confirmer expérimentalement ces hypothèses.

Il faut souligner que les parties perturbées de ces nanoparticules ou nanodomaines sont intéressantes et que les techniques d'étude superficielle utilisées dans ce travail montre clairement des phénomènes surprenant qu'il convient de préciser.

Une leçon importante qui peut également être tirée de cette étude est que les méthodes de caractérisation superficielles doivent être utilisées de façon très prudente.

On peut noter toutefois que ce type d'étude rejoint celle des nanoparticules qui peuvent être décrites de façon identique.

Les résultats de ce chapitre montrent que les couches minces obtenues semblent de nature assez différente du matériau de départ. Seuls des renseignements précis sur l'ordre local ont été établis et confirmés (sites cationiques en particuliers). L'ordre à moyenne distance est encore problématique en dépit des résultats de diffraction X.

Certaines études doivent être poursuivies comme l'XPS dont les résultats sont très surprenants.

Au point de vue des applications les résultats obtenus avec ces couches minces utilisées comme matériau d'électrode positive sont assez décevants. Il faut noter cependant que seuls des tests électrochimiques avec un électrolyte liquide ont été réalisés. Des résultats récents semblent montrer un comportement différent lorsque l'on utilise un électrolyte solide (ce qui n'a pas pu être réalisé par manque de temps).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. A. MARINI, V. BERBENNI, V. MASSAROTI and D. CAPSONI,
J.Solide State Chem., **116**, 15 (1995).

2 . E. ANTOLINI and M. FERRETTI,
J. Solide State Chem., **117**, 1 (1995).

3. A. HONDERS, J. M. der KINDEREN, A. H. van HEEREN, J. H. W. de WIT and G. H. J. BROERS,
Solid State Ionics, **14**, 205 (1984).

4. S. KIKKAWA, S. MIYAZAKI and M. KOIZUMI,
J. of Solid State Chem., **62**, 35 (1986).

5. Q. CONG, D. YU, J. WANG and Y. J. OU,
Thin Solid Films, **209**, 1 (1992).

6. E. SCHMIDT,
Thèse Université Bordeaux I (1993).

7. E. SCHMIDT, F. WEILL, G. MEUNIER and A. LEVASSEUR,
Thin Solid Films, **34-39**, 245 (1994).

8.M. ANTAYA, J. R. DAHN, J. S. PRESTON, E. ROSSEN and J. N. REIMERS,
J. Electrochem. Soc., **140**, 3, 1993.

9. E. ROSSEN, J. N. REIMERS and DAHN,
Solid State Ionics, **62**, 53 (1993).

10. R. J. GUMMOW, M. M. THACKERY, W. I. F. DAVID and S. HULL,
Mat. Res. Bull., **27**, 327 (1992).

11. R. J. GUMMOW, D. C. LILES and M. M. THACKERY,
Mat. Res. Bull., **28**, 1177 (1993).

12. P. TARTE and J. PREUDHOMME,
Spectrochimica Acta, **26A**, 747 (1970).

13. T. OHZUKU, A. UEDA, M. NAGAYAMA, Y. IWAKOSHI and H. KOMORI,
Electrochimica Acta, **38**, 9, 1159 (1993).

14. T. A. HEWSTON and B. L. CHAMBERLAND,
J. Phys. Chem. Solidis, **48**, 2 97 (1987).

15. E. ZECHEVA and R. STOYANOVA,
Solid State Ionics, **66**, 143 (1993).

16. K. NAKAMOTO,
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons (1963).

17. N. V. KOZLOVA and D. M. SHUB,
Zh. Neorg. Khim., **34**, 6, 1411 (1989).

18. P. VINATIER,
Thèse de l'université Paris XI Orsay (1995).

19. C. LIU,
J.Chem.Phys., **90**, 13, 7378 (1990).

20. V. C. FARMER,
The infrared spectra of minerals, London (1974).

21. P. TARTE,
Research notes, 238 (1963).

22. P. TARTE,
Spectrochimica Acta, **21**, 313 (1965).

23. N. S. MCINTYRE and M. G. COOK,
Analytical Chemistry, **47**, 13, 2208 (1975).

24. W. ESTRADA, M. C. A. FANTINI, S. C. DE CASTRO, C. N. POLO da FONSECA and A. GORENSTEIN,
J. Appl. Phys., **74**, 9, 5835 (1993).

25. J. P. KEMP and P. A. COX,
J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 9653 (1990).

26. M. OKU,
J. Solid State Chem., **23**, 177 (1978).

27. K. S. KIM,
Phys. Review B, **11**, 2177 (1975).

28. T. J. CHUANG, C. R. BRUNDLE and D. W. RICE,
Surface Science., **59**, 413 (1976).

29. C. N. R. RAO, V. VIJAYAKRISHNAN, G. U. KULKARNI and M. K. RAJUMIN,
Applied Surface science, **84**, 285 (1995).

30. D. GONBEAU, C. GUIMON, G. PFISTER-GUILLOUZO, A. LEVASSEUR, G. MEUNIER and R. DORMOY,
Surface Sienc., **254**, 81 (1991).

31. R. DORMOY,
Thèse Université Bordeaux I (1990).

32. Y. QUERE,
Physique des Matériaux, Edition Marketing (1989).

33. J. Y. W. SETO,
J. Appl. Phys., **46**, 12, 5247 (1975).

34. P. BELOUGNE, J. C. GIUNTINI and V. ZANCHETTA,
Philosophical Magazine B, **53**, 3, 233 (1986).

35. J. H. WERNER,
Solide State Phenomena, **37-38**, 213 (1994)

36. J. LAPLUME,
L'onde électrique, **335**, 113 (1955).

37. J. MOLENDA, A. STOKLOSA and T. BAK,
Solide State Ionics, **36,** 53 (1989).

38. J. B. GOODENOUGH, A. MANTHIRAM and B. WNETRZEWSKI,
J. Power Sources, **43-44**, 269 (1993).

39. A. MENDIBOURE and C. DELMAS,
Comput. Chem., **11 (3)**, 153 (1987).

40. A. ROUGIER,
Thèse Université Bordeaux I (1995).

41. M. D. INGRAM,
Phil. Mag., **B60**, 729 (1989).

42. M. D. INGRAM,
J. Non-Cryst. Solids, **131-133**, 1089 (1991).

43. K. J. RAO and C. N. R. RAO,
Mater. Res. Bull., **17**, 1337 (1982).

CHAPITRE IV

ETUDE DE $LiNiO_2$ EN COUCHE MINCE

IV.1 Analyses élémentaires des couches minces Li_xNiO_z

Comme dans le cas des couches minces Li_xCoO_{2+y} (cf. § III.1), des analyses élémentaires RBS et PIGE ont été réalisées sur des films minces obtenus à partir d'une cible de $LiNiO_2$ et déposés sur des substrats en carbone de haute pureté, soigneusement polis au préalable. L'épaisseur des couches minces est comprise entre 100 et 200 nm de façon à obtenir une bonne précision sur les résultats d'analyse.

Les analyses RBS et PIGE nous ont permis de déterminer les rapports O/Ni et Li/Ni en fonction de la pression partielle d'oxygène présente dans le plasma lors de la préparation des couches minces.

Le tableau (IV.1) montre que les taux de lithium et d'oxygène varient peu avec la pression partielle d'oxygène présente dans le plasma lors de la préparation des couches minces. On note, d'une part, que les différentes couches minces étudiées présentent un déficit en lithium, et d'autre part, que le rapport O/Ni est toujours proche de 2 contrairement aux couches minces préparées à partir de $LiCoO_2$.

IV.2 Analyse semi-quantitative des films minces Li_xNiO_z par spectroscopie des électrons AUGER

Le principe de la spectroscopie des électrons AUGER est rappelé au chapitre III. Des profils de concentration du nickel et d'oxygène, dans l'épaisseur des couches minces, ont été réalisés.

Le profil obtenu (par décapage ionique continu), pour une couche mince de composition $Li_{0,8}NiO_2$, est représenté à la figure (IV.1). Il met en évidence l'homogénéité de la répartition de l'oxygène et du nickel en profondeur, ainsi qu'un rapport O/Ni proche de 2,2.

$P(O_2)$ (Pa)	O/Ni	Li/Ni	COMPOSITION
3.10^{-4}	$2 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,08$	$Li_{0,8}NiO_2$
10^{-3}	$2 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,07$	$Li_{0,7}NiO_2$
10^{-2}	$2,1 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,06$	$Li_{0,6}NiO_{2,1}$
10^{-1}	$2,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,06$	$Li_{0,6}NiO_{2,2}$

Tableau IV.1 : Evolution des taux d'oxygène et de lithium dans les films minces Li_xNiO_z, en fonction de la pression partielle d'oxygène présente dans le plasma, lors de leur préparation.

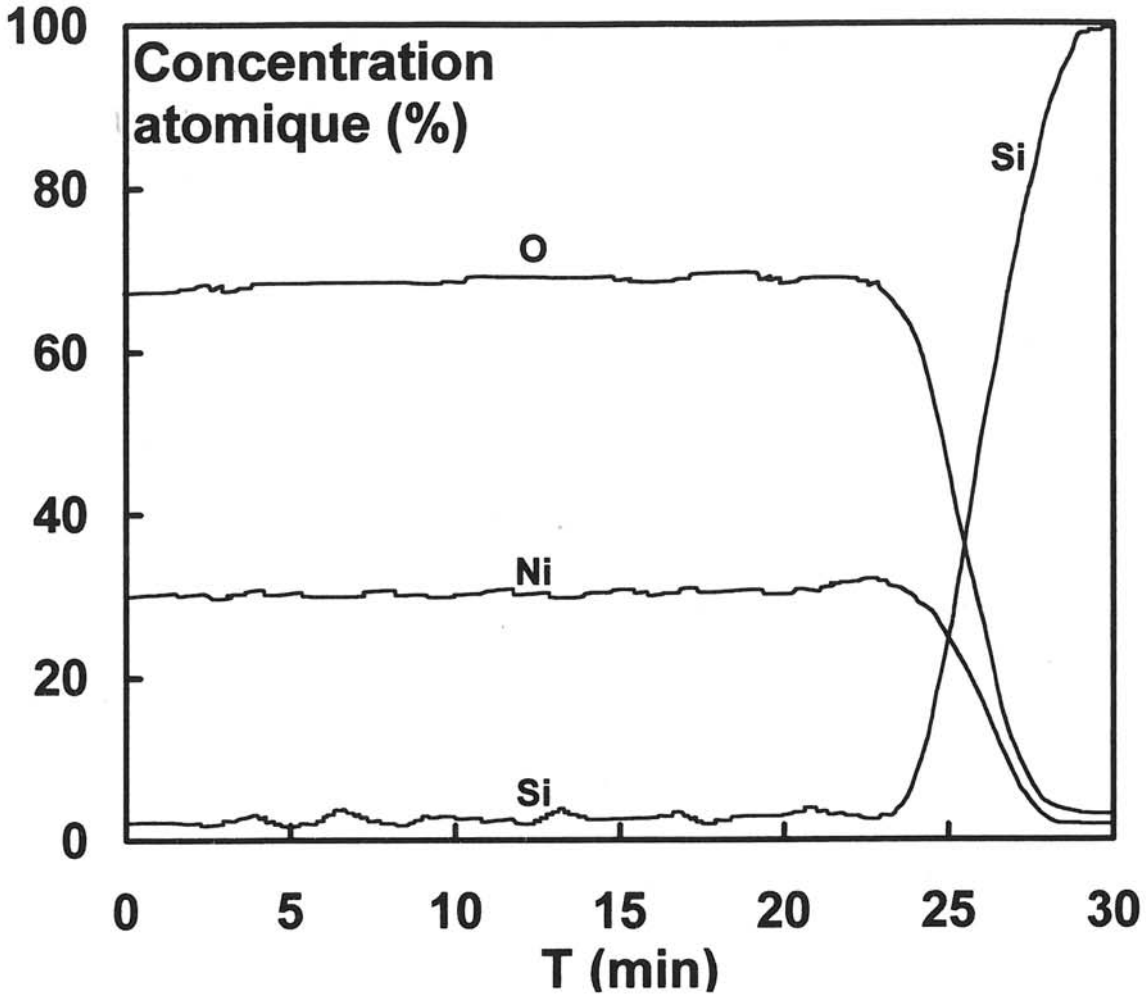


Figure IV.1 : Profil de répartition du nickel et de l'oxygène en fonction du temps d'érosion d'un film mince de composition $Li_{0,8}NiO_2$ déposé sur silicium (T : temps de décapage).

IV.3 Analyses structurales des couches minces Li_xNiO_z par RX, TEM et IR

Ces études ont été effectuées uniquement sur des couches minces n'ayant pas subi de traitement thermique, car ce dernier conduit systématiquement à une décomposition du matériau.

IV.3.1 Etude par diffraction des rayons X

Les films minces, déposés sur un substrat en acier inoxydable, présentent un spectre de diffraction X caractéristique d'un matériau amorphe (Fig. IV.2). Ce résultat a été confirmé par une étude par spectroscopie IR (cf.§ IV.3.3).

Une étude par diffraction des électrons (TEM) a été réalisée pour avoir plus de renseignements sur le matériau.

IV.3.2 Etude par diffraction électronique

Le cliché obtenu, pour une couche mince $Li_{0,6}NiO_{2,1}$ déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe, montre des anneaux continus (Fig. IV.3) ; ce type de cliché est caractéristique d'un matériau très mal cristallisé.

Bien qu'aucune évolution des clichés n'ait été observée en fonction du temps, le début de cristallisation observé, qui semble plus important que dans le cas des couches minces du chapitre précédent, pourrait être dû à l'effet instantané de l'impact du faisceau électronique. Ce phénomène a été observé, lors de l'étude de films minces d'oxysulfures de molybdène (1).

Nous avons reporté au tableau IV.2 les distances réticulaires de la couche mince $Li_{0,6}NiO_{2,1}$ déterminées par TEM ainsi que celles de $LiNiO_2$ et NiO massifs et cristallisés. Il apparaît que les couches minces Li_xNiO_z après leur début de cristallisation semblent isomorphes de $LiNiO_2$, à partir duquel elles ont été préparées.

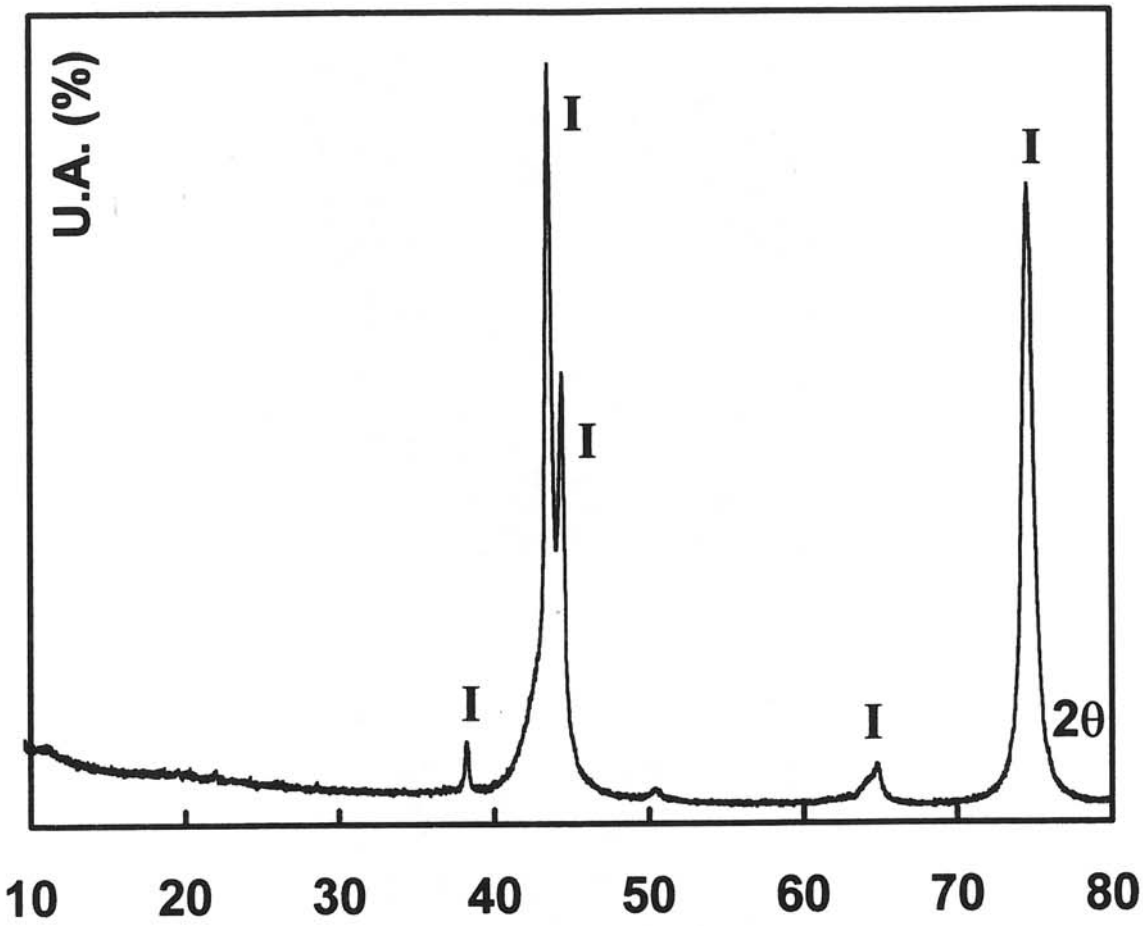
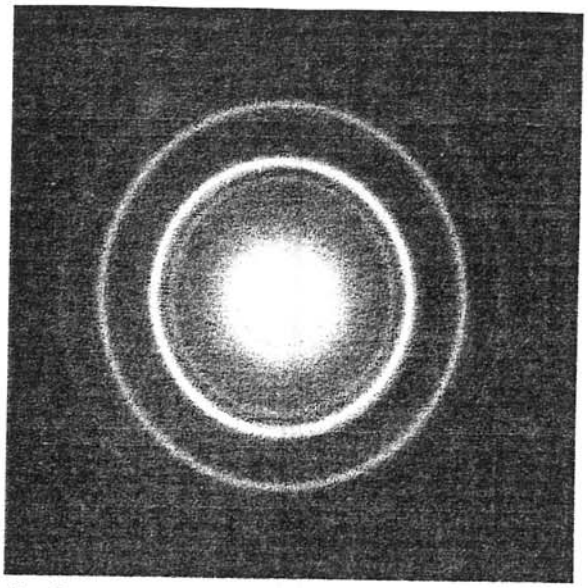
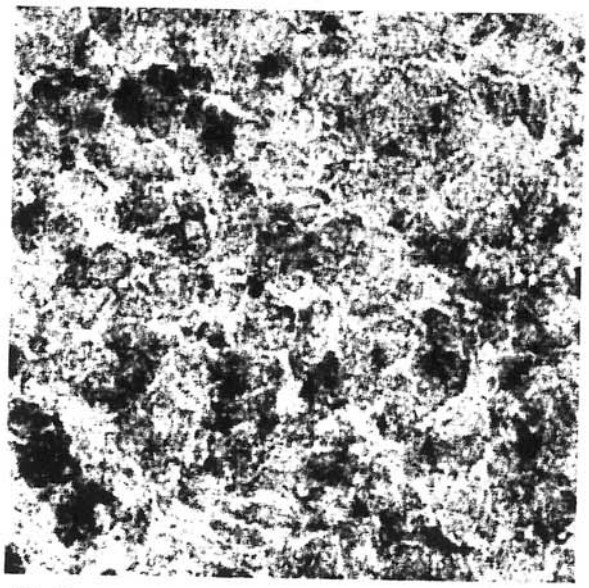


Figure IV.2 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche mince $Li_{0,6}NiO_{2,1}$ (les pics notés I représentent le substrat en acier inoxydable sur lequel la couche mince est déposée).



(a)



(b)

100 nm

Figure IV.3 : Couche mince de composition $Li_{0,6}NiO_{2,1}$

(a) Cliché de diffraction électronique.

(b) Image en transmission

La raie la plus intense de $LiNiO_2$ cristallisé (d_{hkl} = 4,72 Å) n'a pas été observée dans le cas de la couche mince $Li_{0,6}NiO_{2,1}$.

Il pourrait s'agir comme dans le cas de $LiCoO_2$ d'une orientation préférentielle des couches minces par rapport au substrat.

NiO			**$LiNiO_2$ (2)**			**Couche mince $Li_{0,6}NiO_{2,1}$**
h k l	d_{hkl}	I (%)	h k l	d_{hkl}	I (%)	d_{hkl} (intensité)
			0 0 3	4.72	100	
			1 0 1	2.45	39	
0 0 3	2.412	60	0 0 6 0 1 2	2.36 2.35	5 14	2,38 (f)
0 1 2	2,088	100	1 0 4	2,041	87	2,04 (TF)
1 0 4 1 1 0	1,477 1,476	35 35	0 1 8 1 1 0	1,446 1,440	22 22	1,44 (F)
0 0 6	1,206	16	0 0 12	1,183	3	1,19 (f)
			0 1 11	1,146	4	1,15 (f)
1 1 6 1 2 2	0,9345 0,9337	12 10	0 0 15 2 1 1	0,946 0,941	1 3	0,9 (f)

Tableau IV.2 : Comparaison des différentes distances réticulaires de la couche mince $Li_{0,6}NiO_{2,1}$ avec celles de $LiNiO_2$ et NiO massifs et cristallisés.

IV.3.3 Caractérisation des films minces de Li_xNiO_z par spectroscopie infrarouge

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge des couches minces Li_xNiO_z, déposées sur un substrat en silicium, sont composés d'un massif large (350-650 cm^{-1}). Ils sont caractéristiques de matériaux amorphes. Celui de la couche mince $Li_{0,6}NiO_{2,1}$ est représenté par la figure IV.4.

Dans $LiNiO_2$ massif cristallisant avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (structure type $\alpha NaFeO_2$), le lithium et le nickel sont tous les deux dans des sites octaédriques. $LiNiO_2$ présente deux bandes à 494 et 550 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations Ni-O dans un site octaédrique (3-6).

Le massif allant de 350 cm^{-1} à 650 cm^{-1} observé dans le cas des couches minces semble être l'enveloppe des deux bandes de $LiNiO_2$ massif et cristallisé (figure IV.4).

Le décalage observé des bandes de la couche mince $Li_{0,6}NiO_{2,1}$ par rapport à celles de la poudre compactée $LiNiO_2$ peut s'expliquer par l'imprécision des résultats obtenus avec cette dernière. Cette imprécision est liée à la présence de grains qui influence la propagation de l'onde électromagnétique. En effet, dans ce cas il peut y avoir propagation de l'onde électromagnétique juste à la surface des grains. Les bandes observées pour les poudres sont donc en général larges (front droit TO ; front gauche LO) alors que pour les couches minces, on ne voit que le mode TO qui correspondrait au front droit de la bande observée dans le cas des poudres (cf. § II.4).

Les deux spectres sont donc tout à fait semblables confirmant la présence d'un environnement identique pour les atomes de nickel dans le matériau massif cristallisé et dans les couches minces. Nous avons vu au chapitre III que le lithium dans un environnement octaédrique d'oxygène présente une bande vers 275 cm^{-1}. L'environnement du lithium dans les couches minces Li_xNiO_z n'a pu être mis en évidence à cause de la limite de fréquence utilisée lors de l'acquisition du spectre infrarouge.

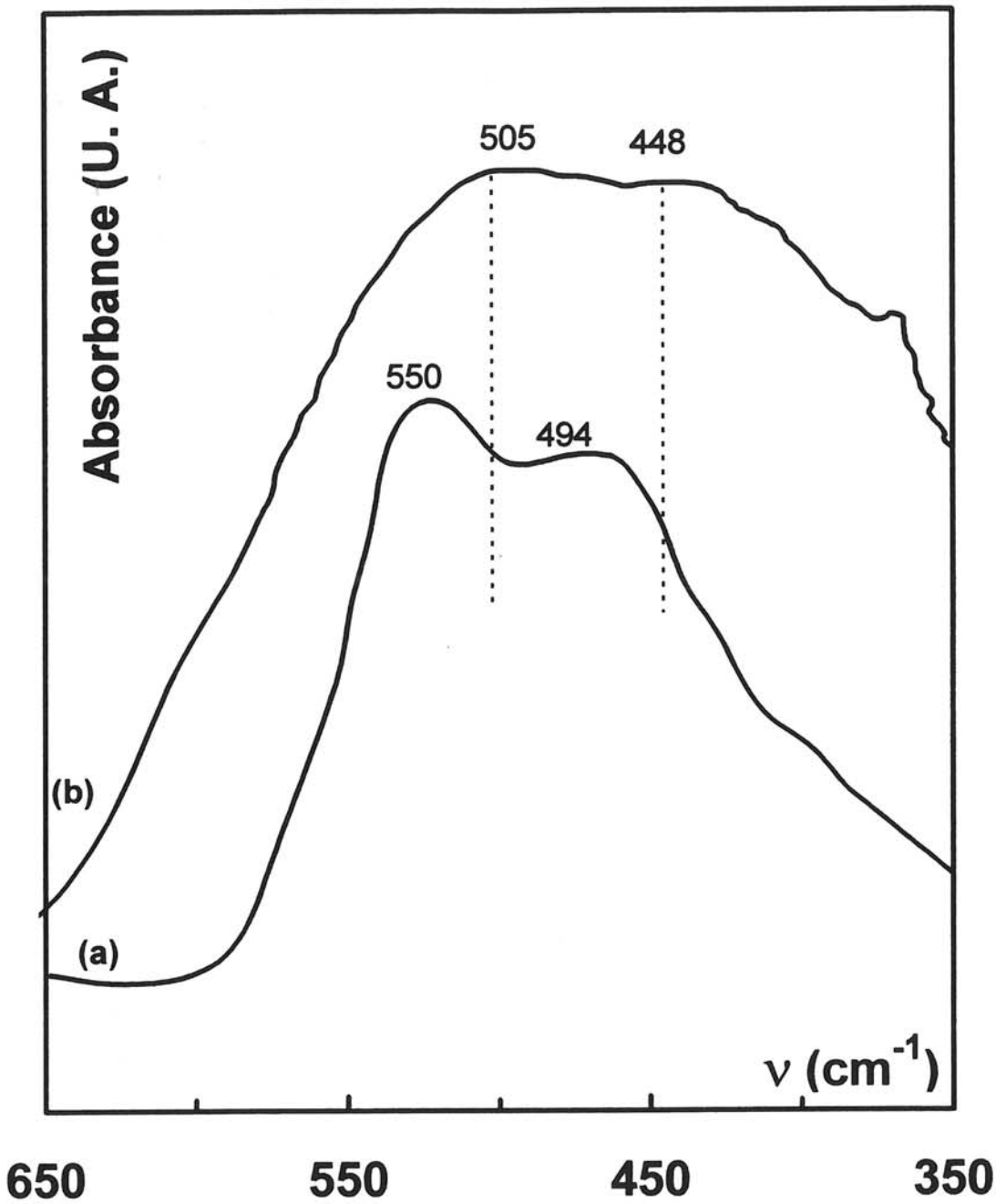


Figure IV.4 : Superposition des spectres IR

(a) de $LiNiO_2$ massif cristallisé (3)

(b) d'une couche mince de composition $Li_{0,6}NiO_{2,1}$.

IV.4 Etude électrique

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées entre 140K et 400K sur des couches minces Li_xNiO_z déposées sur un substrat isolant (lame de verre).

La variation du logarithme de la conductivité électrique avec l'inverse de la température d'une couche mince de composition $Li_{0,6}NiO_{2,1}$ est représentée sur la figure IV.5.

Il apparaît que le phénomène de conduction est thermiquement activé, en accord avec le caractère semi-conducteur de ces matériaux.

Pour le film mince $Li_{0,6}NiO_{2,1}$, l'énergie d'activation est de 0,147 eV. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles des matériaux massifs correspondant (2). Elle est typique d'une conduction dans les systèmes à valence mixte. Le phénomène de conduction résulte du transfert d'électrons entre les ions Ni^{III} et Ni^{IV} (hopping) présents dans les couches minces (7,8).

IV.5 Etude électrochimique des systèmes $Li//Li_xNiO_z$ (films minces)

Plusieurs tests électrochimiques de générateurs $Li/LiClO_4$-CP/Li_xNiO_z (film) ont été réalisés. Les films minces de composition $Li_{0,6}NiO_{2,2}$, préparés sous une pression partielle d'oxygène élevée, sont ceux qui se prêtent le mieux aux réactions de désintercalation et d'intercalation du lithium.

Sur la figure IV.6 est représentée la variation du potentiel en fonction du taux d'intercalation pour le système $Li//Li_{0,6}NiO_{2,2}$, à une densité de courant de 1 $\mu A/cm^2$.

Dans un domaine de potentiel compris entre 2,3 et 3,8 V, pratiquement 0,3 ions lithium sont intercalés et désintercalés réversiblement.

Pour ce système la capacité massique relativement faible diminue lorsque le nombre de cycles augmente (Fig. IV.7).

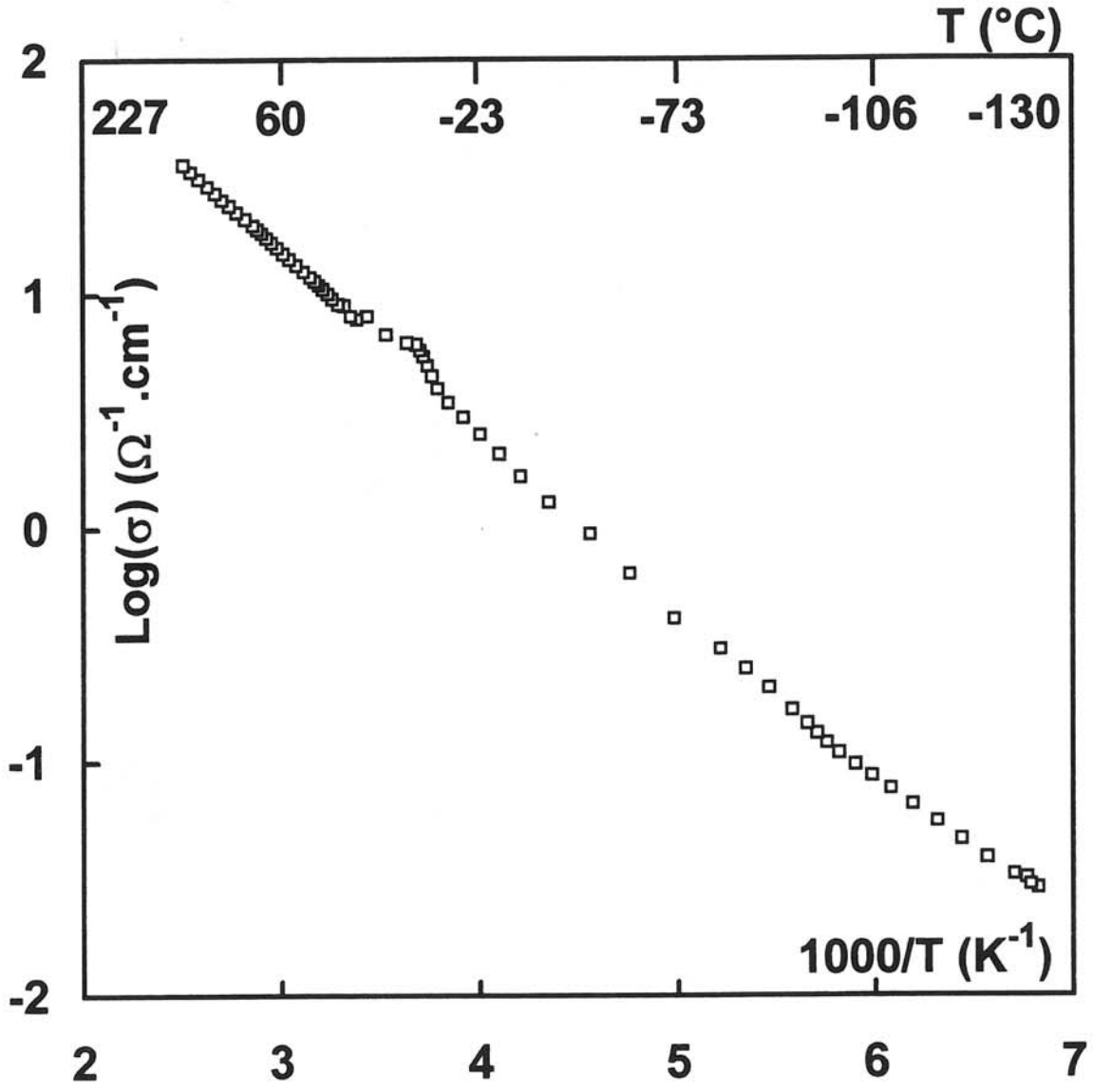


Figure IV.5 : Variation thermique du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température pour une couche mince de composition $Li_{0,6}NiO_{2,1}$.

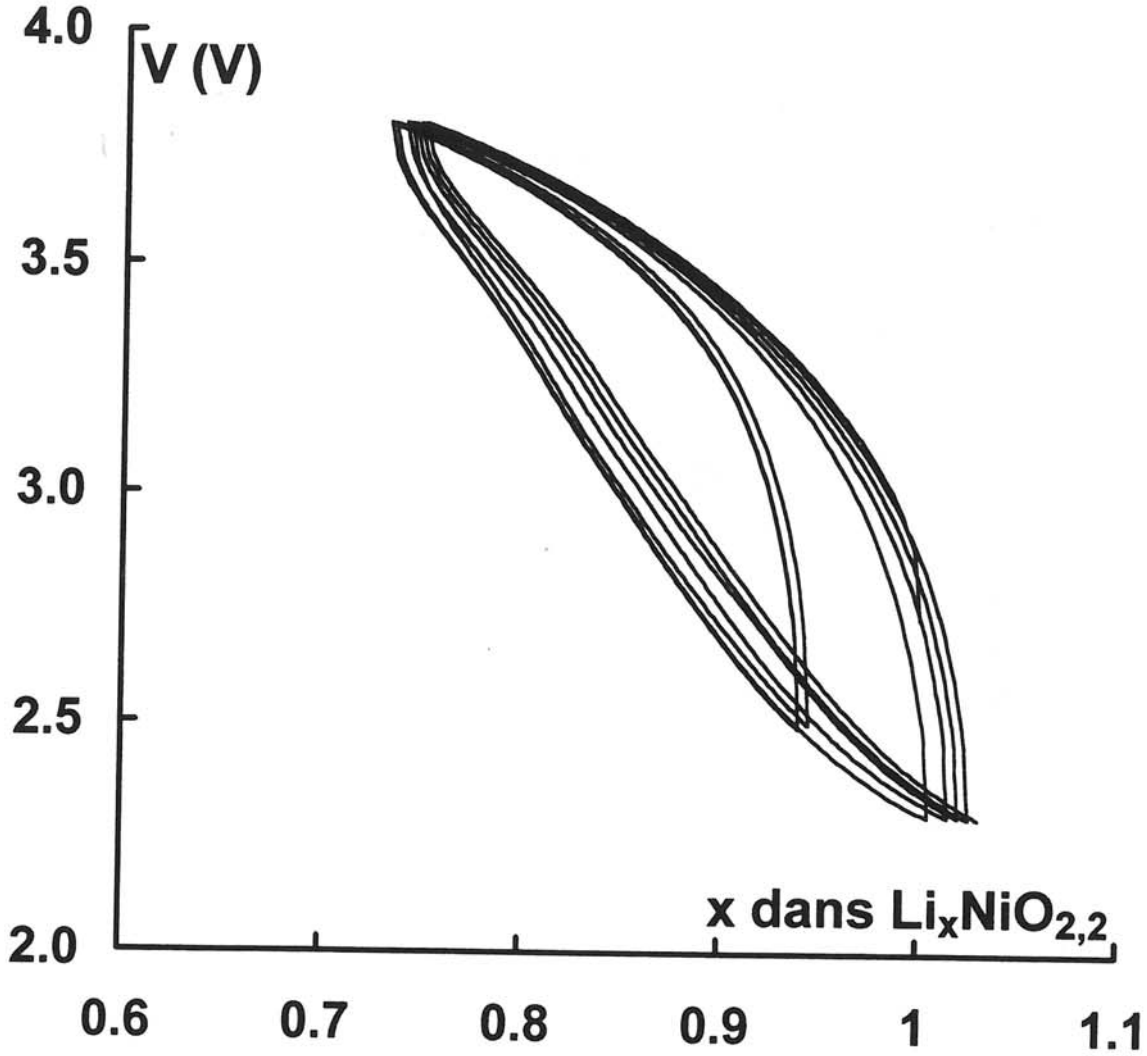


Figure IV.6 : Courbe de cyclage électrochimique d'un générateur $Li/LiClO_4$-CP/$Li_{0,6}NiO_{2,2}$ (J = 1 μA. cm^{-2}).

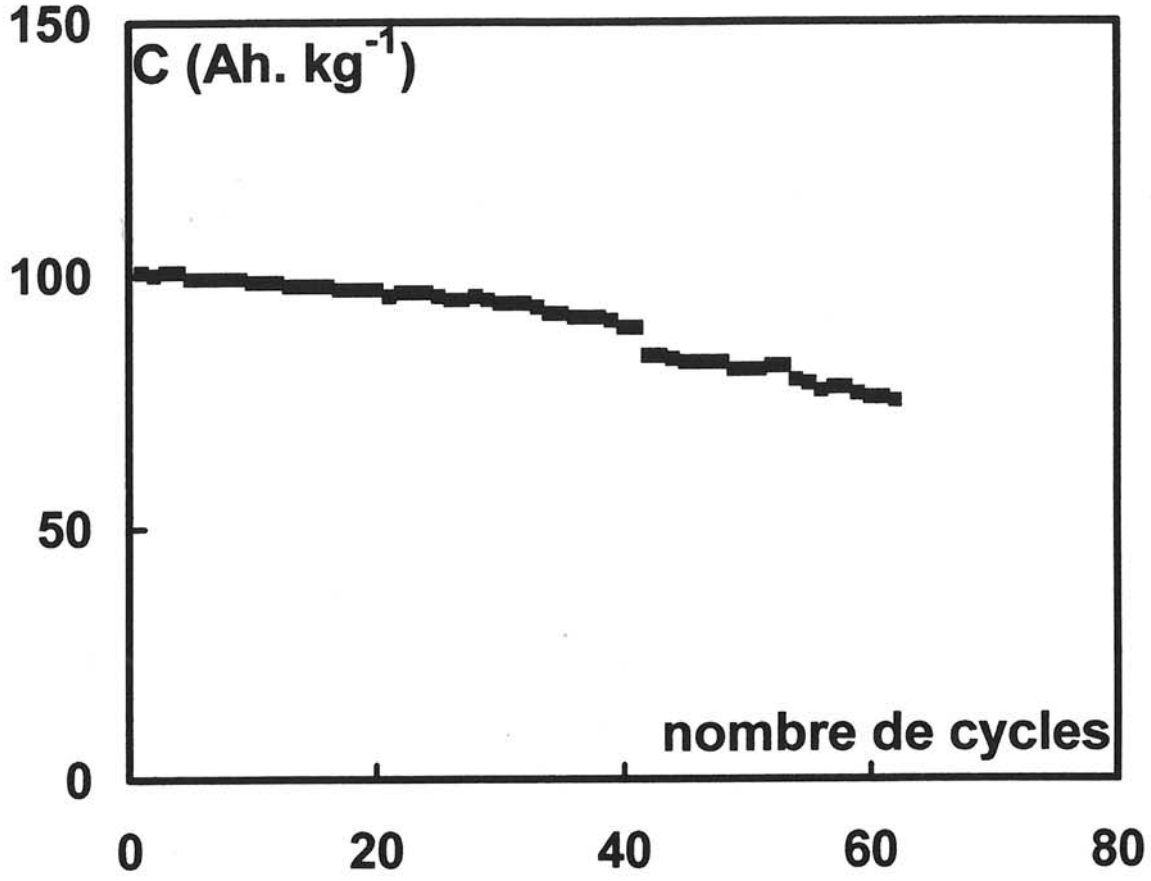


Figure IV.7 : Evolution de la capacité massique d'un générateur $Li/LiClO_4$-CP/$Li_{0,6}NiO_{2,2}$ ($J = 1\ \mu A.\ cm^{-2}$), en fonction du nombre de cycles.

Conclusion

Cette rapide étude permet de mettre en évidence des différences très nettes entre les couches minces obtenues à partir d'une cible de $LiNiO_2$ et celles préparées avec $LiCoO_2$.

L'analyse élémentaire faite par RBS et PIGE a montré que le rapport O/Ni est voisin de 2 et qu'il augmente légèrement lorsque la pression partielle d'oxygène augmente dans le plasma lors du dépôt alors que le taux de lithium diminue.

Les études par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge ont montré le caractère amorphe de ces couches minces. L'étude par diffraction des électrons a montré que ces couches minces sont constituées de microdomaines, désorientés les uns par rapport aux autres, présentant un ordre à courte distance qui se rapproche de celui de $LiNiO_2$. La cristallisation des couches minces Li_xNiO_z n'a pas été possible. Les microdomaines observés sont beaucoup plus grands que dans le cas des couches minces Li_xCoO_{2+y} et ressemblent à ceux qui avaient été observés après recuit et pour lesquels aucun excès d'oxygène n'avait été observé.

Nous avons pu montrer que les meilleures conductivités électroniques et par suite les performances électrochimiques les plus satisfaisantes sont obtenues pour les concentrations de lithium les plus faibles correspondant au rapport Ni^{IV}/Ni^{III} le plus favorable. Cependant seules de faibles densités de courant peuvent être obtenues lorsque ces matériaux sont utilisés avec un électrolyte liquide.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. E. SCHMIDT,
Thèse Université Bordeaux I (1993).

2. I. SAADOUNE,
Thèse Université Bordeaux I (1992).

3. T. OHZUKU, M. NAGAYAMA, Y. IWAKOSHI and H. KOMORI,
Electrochimica Acta, **38**, 9, 1159 (1993).

4. T. NOHMA, H. KUROKAWA, M. UEHARA, M. TAKAHASHI, K. NISHIO and T. SAITO,
J. Power Sources, **54**, 522, (1995).

5. E. ZHECHEVA and R. STOYANOVA,
Solid State Ionics, **66**, 143 (1993).

6. T. A. HEWSTON and B. L. CHAMBERLAND,
J. Phys. Chem. Solids, **48**, 2, 97 (1987).

7 . A. J. BOSMAN and G. CREVECOEUR,
Phys. Rev., **144 (2)**, 763 (1966).

8. J. H. DE BOER and E. J. W. VERWEY,
Proc. phys. Soc., **49**, 59 (1937).

CHAPITRE V
ETUDE DE $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ EN COUCHE MINCE

V.1 Analyses élémentaires des films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$

V.1.1 Analyse quantitative des films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ par RBS

Un spectre RBS d'une couche mince $Li_{0,7}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_2$ est représenté à titre d'exemple sur la figure (V.1).

Il est constitué par un pic large correspondant au substrat en carbone et de deux pics, le premier caractéristique de l'oxygène et l'autre correspondant à la fois au nickel et au cobalt. Les pics du cobalt et du nickel se chevauchent même pour de très faibles épaisseurs de dépôt car ces deux éléments ont des numéros atomiques très voisins. Le manque de sélectivité de la technique ne permet donc pas de distinguer entre le cobalt et le nickel (cf § II.2). L'analyse RBS permet seulement de donner le nombre d'atomes par unité de surface de l'oxygène ainsi que le nombre d'atomes total de cobalt et de nickel par unité de surface dans les différentes couches minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ étudiées.

Nous avons donc eu recours à l'analyse PIGE pour doser à la fois le cobalt et le lithium.

V.1.2 Analyse quantitative des films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ par PIGE

Bien que l'analyse PIGE soit spécifique des éléments légers, elle permet aussi de détecter les éléments lourds. Elle présente cependant comme la RBS des limitations pour le dosage d'éléments ayant des masses voisines dues à la proximité des énergies d'émissions γ pour ces éléments. A titre d'exemple nous avons regroupé dans le tableau V.1 quelques unes des différentes réactions nucléaires pouvant intervenir pour le cobalt et pour le nickel (1). Toutes les émissions γ caractéristiques du cobalt ont la même énergie que celles du nickel, mais ces réactions n'ont pas la même probabilité.

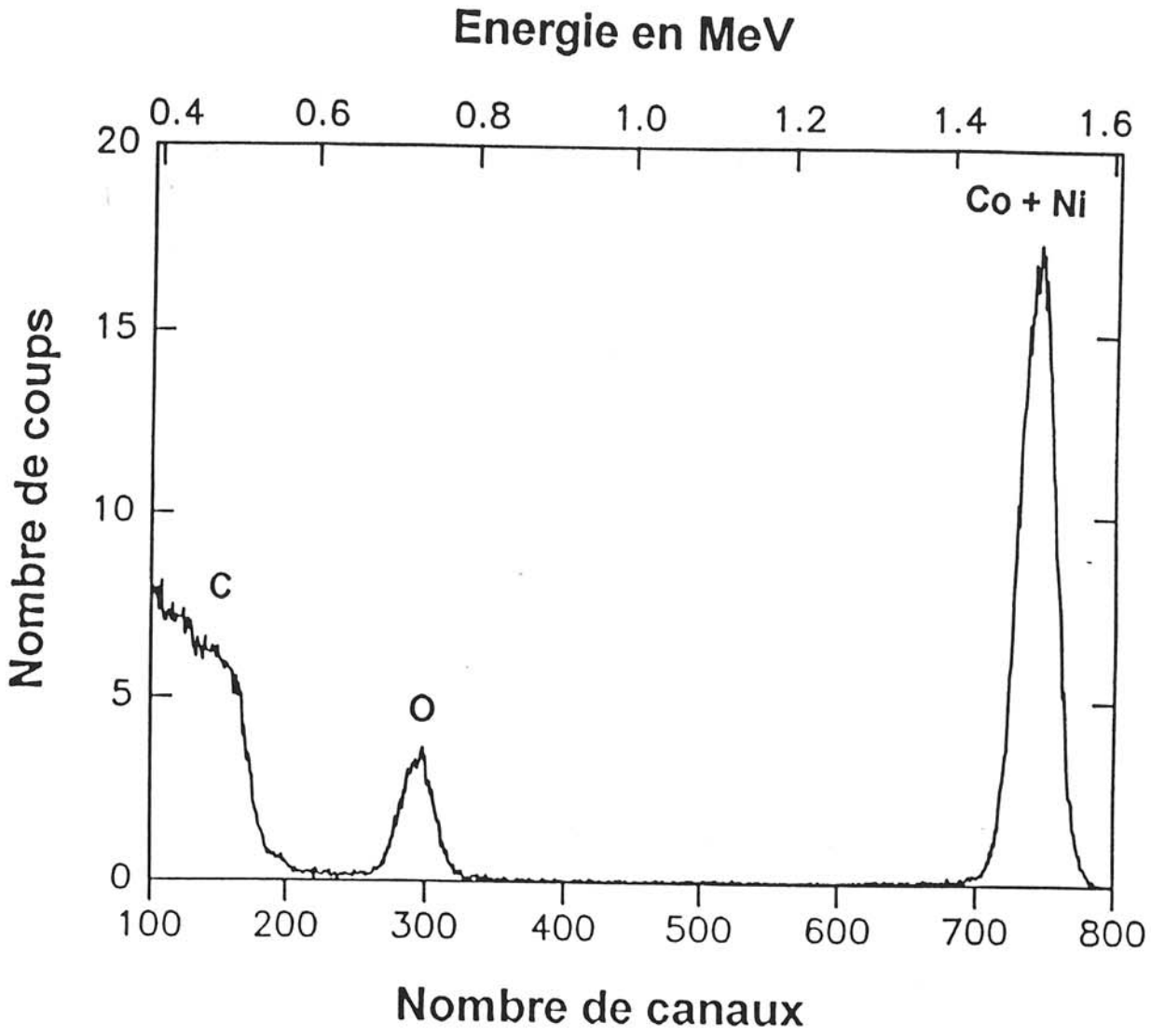


Figure V 1 : Spectre RBS d'un film mince $Li_{0,7}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_2$.

Réactions nucléaires pouvant intervenir avec le cobalt	Energie (en keV)	Réactions nucléaires pouvant intervenir avec le nickel
^{59}Co (p, p'γ) ^{59}Co	143	^{62}Ni (p, αγ) ^{59}Co
^{59}Co (p, p'γ) ^{59}Co	197	^{62}Ni (p, αγ) ^{59}Co
^{59}Co (p, nγ) ^{59}Ni	340	^{62}Ni (p,αγ) ^{59}Co
^{59}Co (p, γ) ^{60}Ni	1027	^{64}Ni (p,αγ) ^{61}Co

Tableau V.1 : Quelques réactions nucléaires pouvant intervenir lors de l'analyse du cobalt et du nickel par P.I.G.E. (1).

$P(O_2)$ (Pa)	O/Ni+Co	Li/Ni+Co	Ni/Co	COMPOSITION
3.10^{-4}	2 ± 0,1	0,7 ± 0,07	2,3 ± 0,1	$Li_{0,7}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_2$
10^{-3}	2 ± 0,1	0,7 ± 0,07	2,3 ± 0,1	$Li_{0,7}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_2$
10^{-2}	2 ± 0,1	0,6 ± 0,06	1,5 ± 0,1	$Li_{0,6}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_2$
10^{-1}	2,1 ± 0,1	0,5 ± 0,05	1,5 ± 0,1	$Li_{0,5}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_{2,1}$

Tableau V.2 : Composition des couches minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le plasma lors de la préparation.

En effet, la comparaison des spectres des analyses PIGE entreprise sur les films minces Li_xCoO_{2+y} et Li_xNiO_z montre que des photons γ ayant une énergie de 340 keV ont été détectés pour les couches minces Li_xCoO_{2+y} mais pas pour les films Li_xNiO_z. La probabilité de l'émission des photons γ à 340 keV est donc nulle pour le nickel et notable pour le cobalt. La figure V.2 donne un exemple de cette comparaison.

Le spectre des couches minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ présente aussi un pic à 340 keV qu'on attribue aux émissions γ caractéristiques du cobalt. L'intégration de l'aire de ce pic et l'utilisation des couches minces Li_xCoO_{2+y} déjà étudiées par RBS et PIGE comme étalons permet de déterminer le nombre d'atomes de cobalt par unité de surface dans les films $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$. Connaissant le nombre d'atomes total de cobalt et de nickel à l'aide de l'analyse RBS nous en déduisons le nombre d'atomes de nickel par unité de surface et donc les rapports O/Co et O/Ni.

Le dosage du lithium se fait de la même manière que pour les couches minces Li_xCoO_{2+y} et Li_xNiO_z.

Les différentes compositions des couches minces préparées à partir d'une cible $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ à différentes pressions partielles d'oxygène dans le plasma sont regroupées au tableau V.2.

Le rapport Ni/Co dans les couches minces est du même ordre de grandeur que celui de la cible de composition $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$. Ceci peut être expliqué par le fait que le nickel et le cobalt sont des éléments voisins et les énergies de liaisons Ni-O et Co-O sont voisines (enthalpie de la liaison Co-O est de 384,5 kJ/mol et celle de Ni-O est de 382 kJ/mol), ce qui entraîne des probabilités de pulvérisation identique. Nous constatons également que le taux de lithium dans les couches minces diminue lorsque la pression partielle d'oxygène augmente dans le plasma. Un comportement analogue a été observé pour les films Li_xCoO_{2+y} et Li_xNiO_z. Il est lié à l'oxydation des éléments de transition lorsque la pression partielle d'oxygène, utilisée lors du dépôt, augmente.

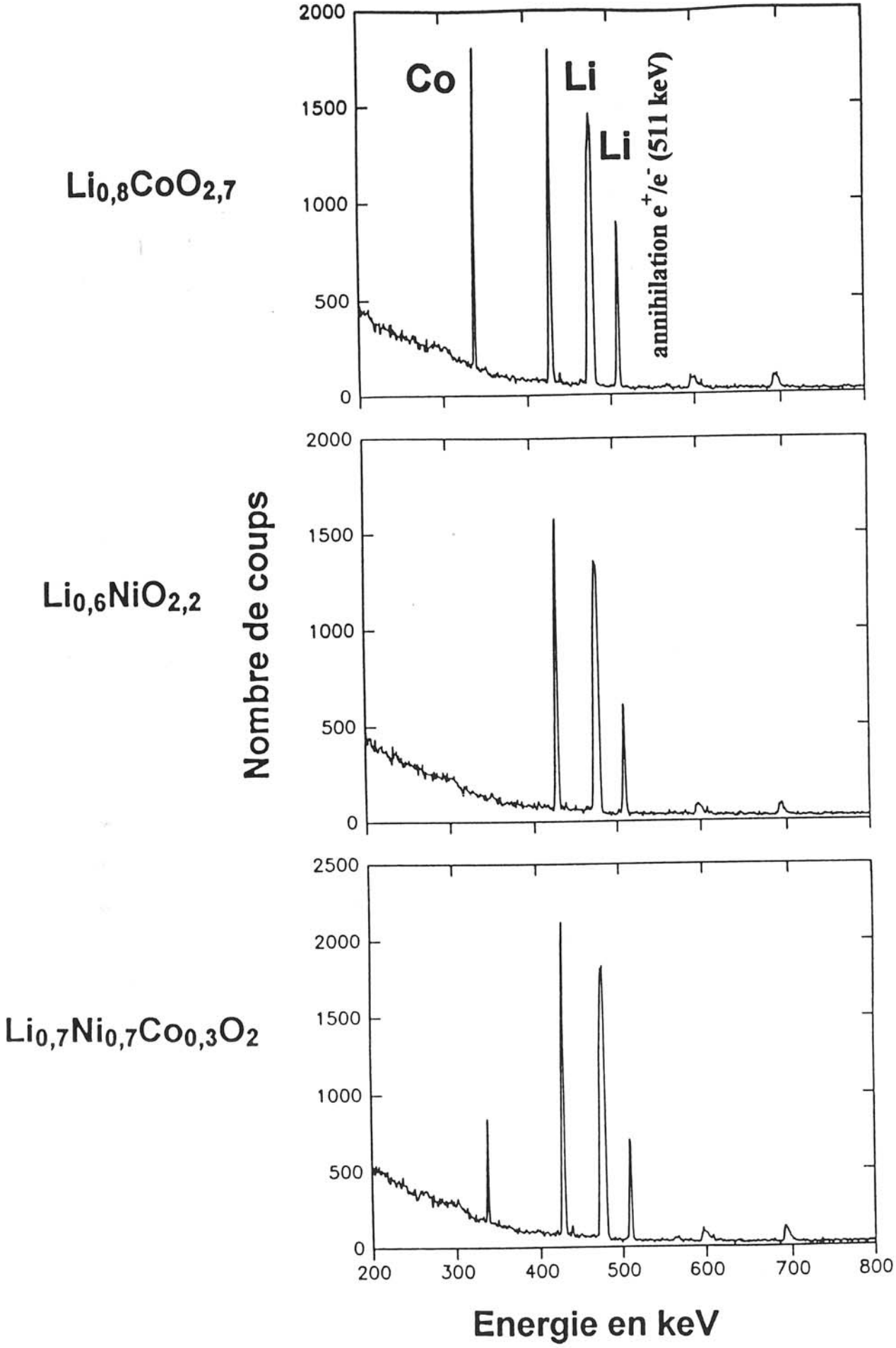


Figure V.2 : Spectres PIGE des films minces $Li_{0,8}CoO_{2,7}$, $L_{0,6}NiO_{2,2}$ et $Li_{0,7}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_2$.

V.2 Analyse semi-quantitative des films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ par spectroscopie des électrons AUGER

La spectroscopie AUGER associée à un décapage ionique a été utilisée pour obtenir des profils de répartition en profondeur des éléments constituant les films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$. Ces derniers ont été déposés sur un substrat de silicium poli, leur épaisseur étant de 0,1 à 0,2 µm. La surface est érodée lentement, d'une manière continue par le faisceau ionique jusqu' à l'interface couche/substrat (la vitesse de décapage est d'environ 100 $Å.min^{-1}$). Le profil obtenu pour un film mince de composition $Li_{0,7}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_2$ est donné sur la figure V.2. Il met en évidence une répartition homogène des différents éléments : oxygène, cobalt et nickel. Le rapport O/Ni est du même ordre de grandeur que celui trouvé par l'analyse nucléaire alors que le rapport O/Co est très éloigné (4,1 au lieu de 6,6) aucune explication n'a pu être donnée à cet écart.

V.3 Analyses structurales : RX et TEM

V.3.1 Etude par diffraction des rayons X

Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ d'une épaisseur de 2 µm environ, déposés sur des substrats en acier inoxydable, suivant les conditions énoncées au chapitre II. Les diagrammes de diffraction X obtenus sont typiques d'un matériau amorphe (Fig. V.4).

La cristallisation des couches minces est limitée par leur décomposition qui débute à 350°C ; à cette température le spectre présente des massifs correspondant aux raies principales du matériau massif cristallisé $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ (Fig. V.4). La diffraction électronique qui est une technique d'analyse plus sensible que la diffraction X, nous a permis de compléter cette dernière étude.

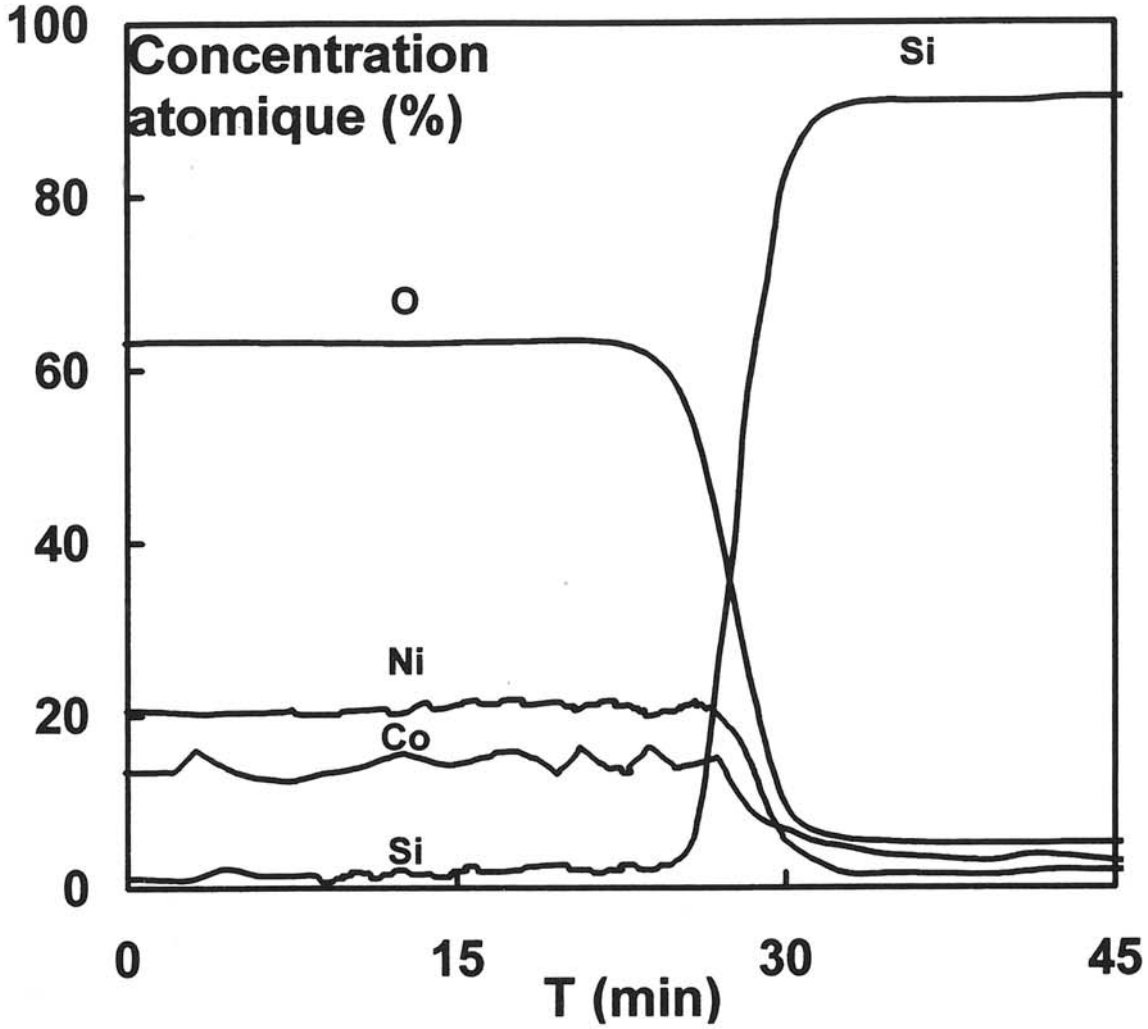


Figure V.3 : Profil AUGER en profondeur d'une couche mince de composition $Li_{0,7}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_2$ (T : temps d'érosion).

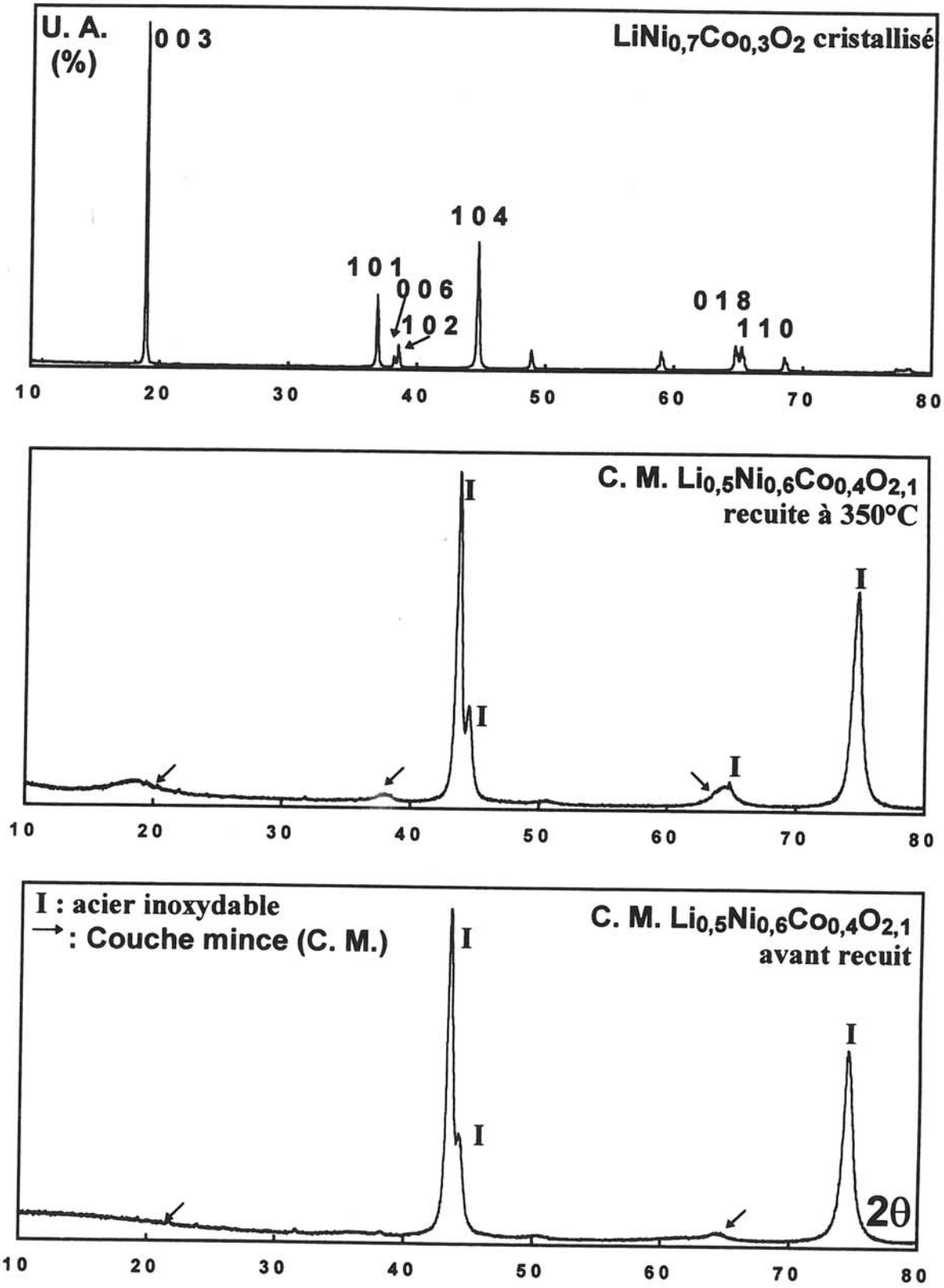


Figure V.4 : Diagrammes de diffraction X de $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ cristallisé et d'une couche mince de composition $Li_{0,5}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_{2,1}$ avant et après recuit à 350°C.

V.3.2 Etude par diffraction des électrons (TEM)

L'intérêt de la diffraction électronique est la possibilité d'observer l'échantillon sur une très petite surface. Des images réalisées par microscopie électronique, nous ont permis d'observer l'existence de petits domaines pseudo-ordonnés, désorientés les uns par rapport aux autres (Fig. V.5). Le cliché de diffraction relatif à l'ensemble de ces microdomaines, est constitué d'anneaux continus qui permettent de calculer des distances réticulaires qui coïncident avec celles de $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ polycristallin (tableau V.3). Cependant, la raie la plus intense (0 0 3) de ce dernier n'a pas été observée alors que sur le spectre de diffraction X, il est très nette que cette raie est présente bien que, comme nous l'avons signalé, la cristallisation n'est que partielle. Ce phénomène peut avoir deux explications :

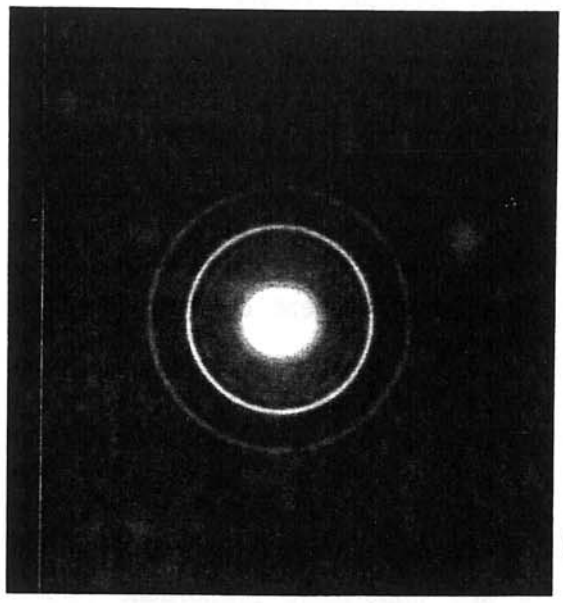
- le substrat qui a une importance primordiale pour la croissance locale des microdomaines ordonnées n'est pas le même (acier inoxydable pour l'étude par diffraction des rayons X et grille en or pour l'étude par diffraction électronique). Les orientations préférentielles peuvent donc être différentes.

- l'incidence du faisceau électronique perpendiculaire à la surface d'observation ne permettra pas de mettre en évidence une famille de plans rigoureusement parallèle au substrat.

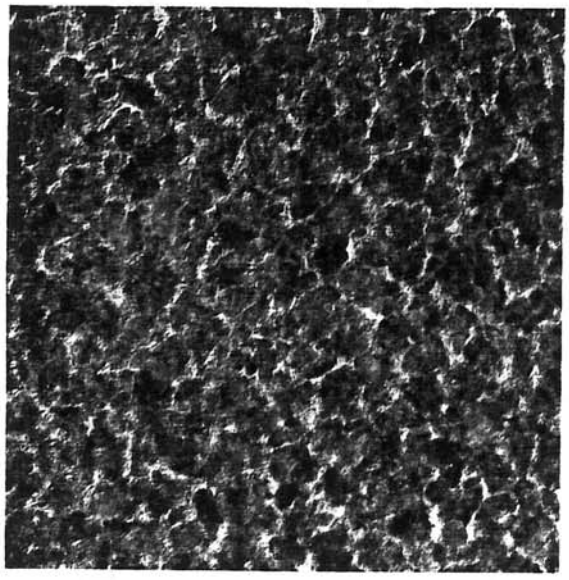
Les couches minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ semblent donc formées de microdomaines présentant une structure proche de celle de $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ polycristallin.

h k l	**$LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$** Polycristallin (2,3)		**$Li_{0,6}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_2$** Film mince
	d_{hkl} (Å)	I (%)	d_{hkl} (Å)
0 0 3	4,70	100	---
1 0 1	2,44	38	2,44
1 0 4	2,03	80	2,04
0 0 12	1,18	3	1,18
2 0 8	1,01	5	1,02

Tableau V.3 : Comparaison des valeurs des distances réticulaires, d'une couche mince $Li_{0,6}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_2$, observée par diffraction électronique avec celle de $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ polycristallin (2,3).



(a)



(b)

50 nm

Figure V.5 : Couche mince $Li_{0,6}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_2$

(a) Cliché de diffraction électronique

(b) Image en transmission

V.4 Etude des propriétés électriques

Comme dans le cas des couches minces Li_xCoO_{2+y}, les variations du logarithme de la conductivité en fonction de 1000/T ne sont pas linéaires (Fig. V.6). Nous avons donc procédé au même type d'étude que dans le cas des couches minces Li_xCoO_{2+y}. Nous avons tracé la variation de log(σ) et log(σ/T) suivant respectivement le modèle de MOTT (4) et de WERNER (5) pour les films minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ et $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ polycristallin (Fig. V.7). Comme pour l'étude des couches minces Li_xCoO_{2+y} on peut observer un bon accord entre courbes expérimentales et théoriques suivant les deux modèles. Les conclusions sont bien sûr identiques c'est à dire que l'on pourrait considérer qu'à basse température, le modèle de MOTT puisse être appliqué dans le cas des couches minces alors qu'à haute température, à la fois dans le cas des couches minces et du matériau polycristallin l'approche de WERNER pourrait être privilégiée.

Nous observons une diminution des énergies d'activations* des couches minces lorsque la concentration en lithium diminue dans les couches minces (Tableau V.4). Ce comportement est analogue à celui des couches minces Li_xCoO_{2+y}, qui est lié à l'augmentation des rapports Co^{IV}/Co^{III} et Ni^{IV}/Ni^{III}.

	$LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ Polycristallin	$Li_{0,7}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_2$ Film mince	$Li_{0,6}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_2$ Film mince	$Li_{0,5}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_{2,1}$ Film mince
$\overline{V}_B$ (eV)	0,219	0,250	0,205	0,154

Tableau V.4 : Variation de l'énergie d'activation en fonction du taux de lithium dans les couches minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$.

* valeurs calculées à partir de l'équation de la parabole donnée par le modèle de WERNER au paragraphe III.7.

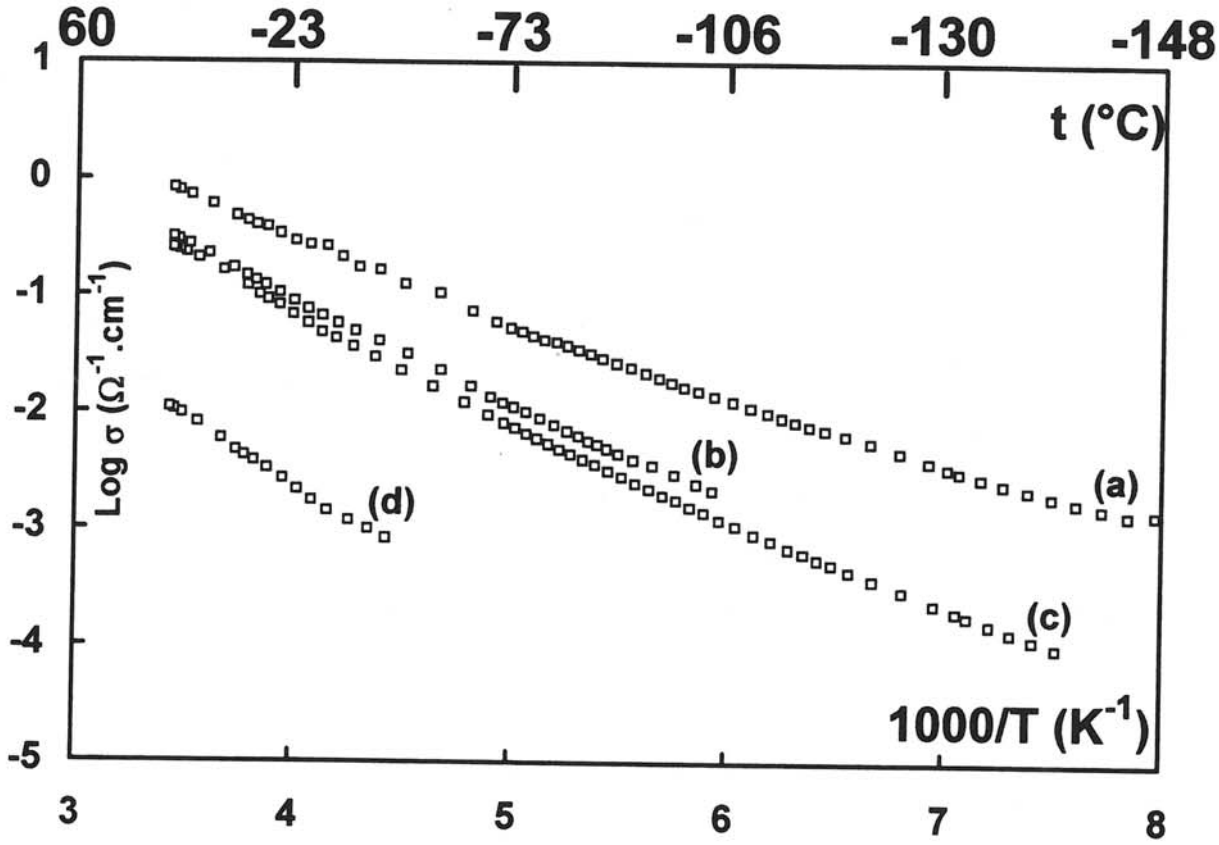


Figure V.6 : Evolution du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température (a) d'une couche mince $Li_{0,5}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_{2,1}$

(b) d'une couche mince $Li_{0,6}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_2$

(c) de $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ polycristallin

(d) d'une couche mince $Li_{0,7}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_2$

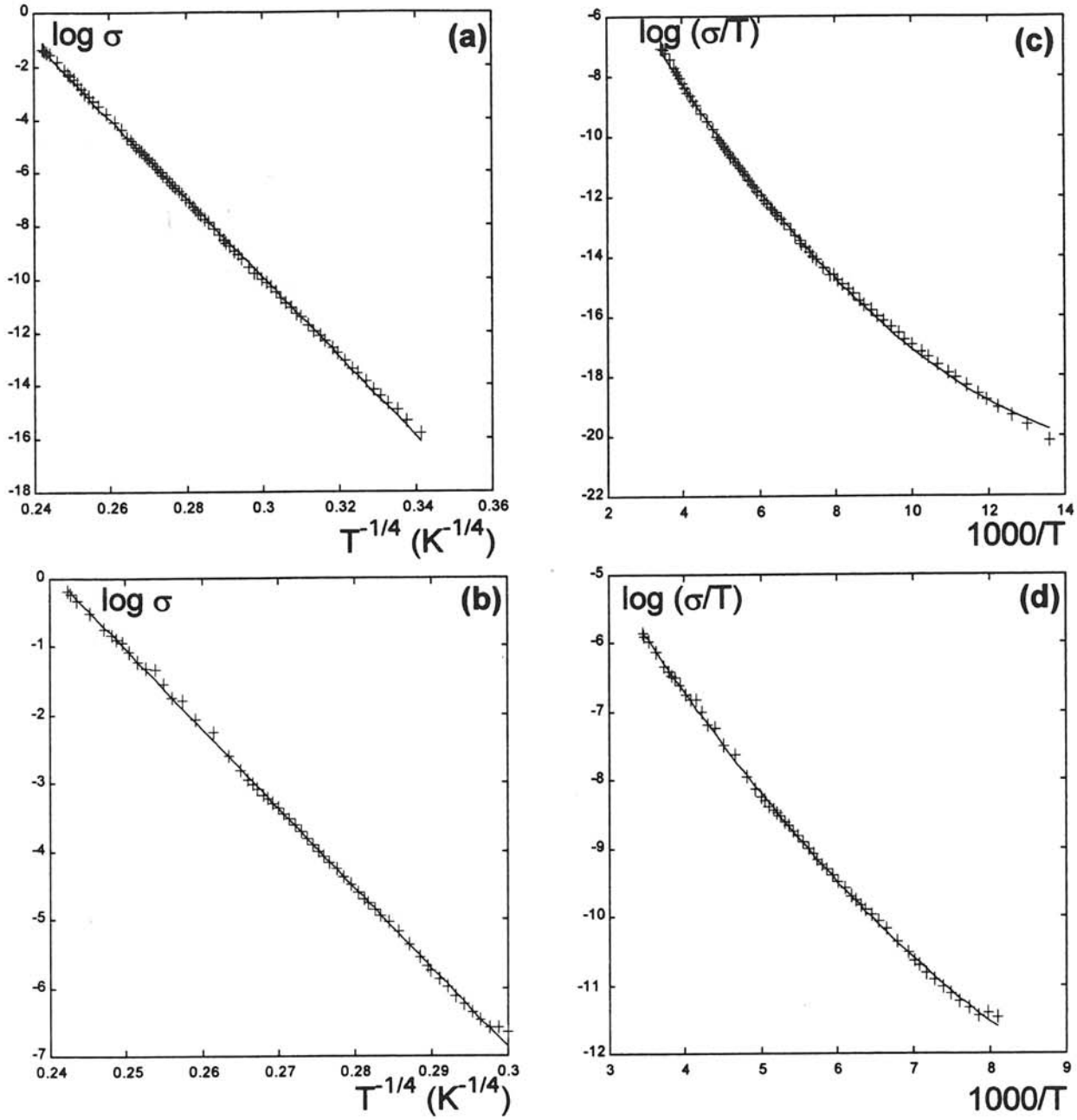


Figure V.7 :

Evolution de log(σ) en fonction de $T^{-1/4}$ pour $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ polycristallin (a) et pour une couche mince $Li_{0,5}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_{2,1}$ (b). Variation de log(σ/T) en fonction de 1000/T pour $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ polycristallin (c) et pour une couche mince $Li_{0,5}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_{2,1}$ (d) (++ points expérimentaux --- points calculés)

V.5 Etude électrochimique

$LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ massif polycristallin donne de bons résultats quant à son utilisation comme électrode positive dans des générateurs au lithium (6-10). Dans un domaine de potentiel compris entre 3V et 4V, 0,6 ions lithium sont intercalés et désintercalés réversiblement (2,3). Le film mince $Li_{0,5}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_{2,1}$ préparé sous une pression partielle importante d'oxygène dans le plasma est celui qui se prête le mieux au cyclage électrochimique.

La figure V.8 représente la courbe de variation du potentiel avec la composition pour le système $Li/LiClO_4$-CP/$Li_{0,5}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_{2,1}$ (film mince) avec une densité de courant de 1 $\mu A.cm^{-2}$.

Au cours du premier cycle, lors de la charge, pratiquement 0,2 ions lithium sont désintercalés, alors qu'à la première décharge 0,35 ions lithium sont intercalés. Au cours des cycles suivants, la même quantité de lithium est ainsi désintercalée et intercalée de manière réversible. Ces performances sont très nettement inférieures à celles du matériau massif cristallisé. La densité de courant utilisable reste également très décevante.

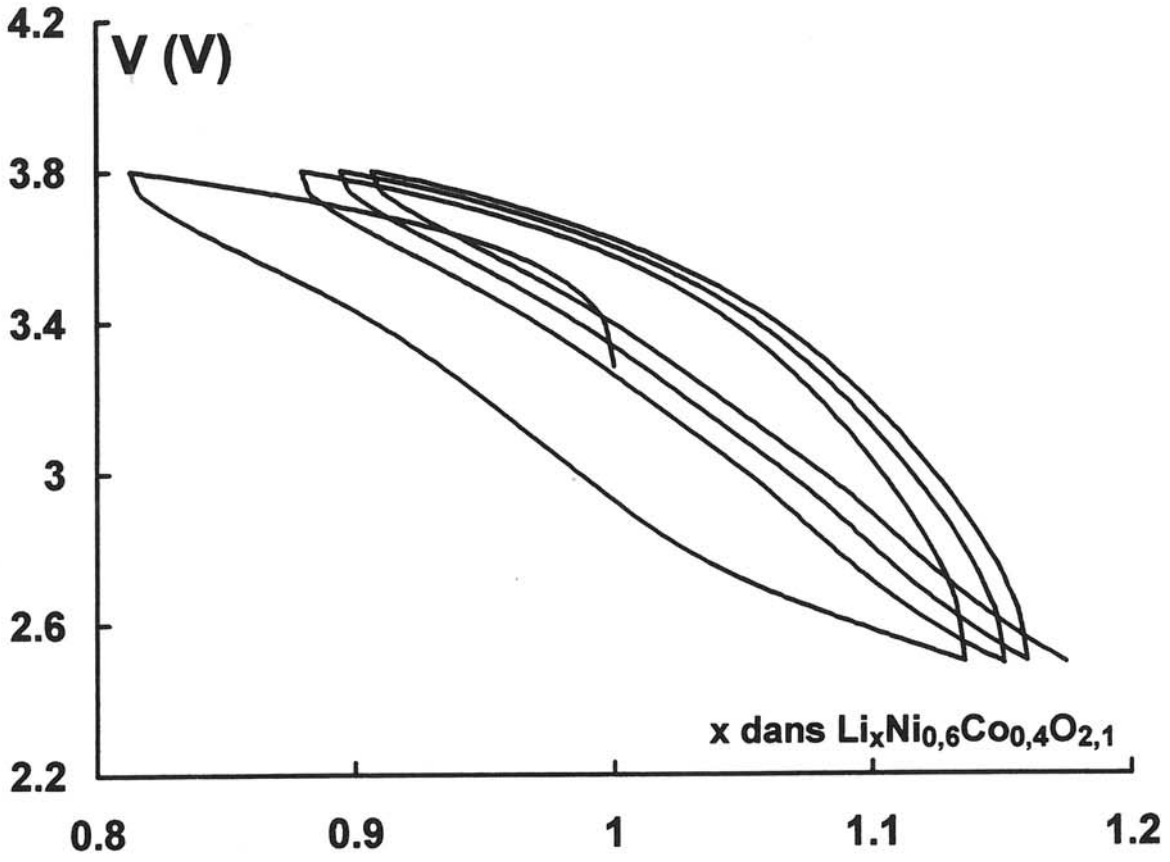


Figure V.8 : Courbe de cyclage électrochimique d'un générateur $Li/LiClO_4$-CP/$Li_{0,5}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_{2,1}$ ($J = 1\ \mu A.cm^{-2}$).

Conclusion

L'analyse élémentaire, réalisée par RBS et PIGE, de quelques couches minces $Li_xNi_{1-y}Co_yO_z$ préparées par pulvérisation réactive, nous a permis de montrer que ces couches minces sont déficitaires en lithium même dans le cas où il n'y a aucune addition d'oxygène dans le gaz de décharge. Ceci montre que le nickel est facilement oxydé probablement par les traces d'oxygène présentes dans le plasma. La déficience en lithium, liée à l'oxydation du nickel et du cobalt, augmente lorsque la pression partielle d'oxygène augmente dans le plasma. Ces résultats nous ont permis d'expliquer le comportement électrique de ces couches minces.

Les études structurales, réalisées par diffraction des rayons X et des électrons, nous ont permis de montrer respectivement le caractère amorphe de ces matériaux et la présence de microdomaines désorientés les uns par rapport aux autres. L'ordre local observé semble être identique à celui qui est présent dans $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$ massif.

Différentes couches minces ont été utilisées comme matériaux d'électrodes positives dans des générateurs au lithium. Contrairement au matériau $LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$, les couches minces préparées à partir de ce dernier ne présentent pas des performances électrochimiques satisfaisantes.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

1. C. M. LEDER, V. S. SHIRLEY,
Tables of Isotopes, Willey Interscience Publications, New-York (1978).

2. I. SAADOUNE,
Thèse Université Bordeaux I (1992).

3. A. ROUGIER,
Thèse Université Bordeaux I (1995).

4. Y. QUERE,
Physique des Matériaux, Edition Marketing (1989).

5. J. H. WERNER,
Solide State Phenomena, **37-38**, 213 (1994).

6. C. DELMAS, I. SAADOUNE and A. ROUGIER,
J. Power Sources, **53-56**, 681 (1992).

7. A. LECERF, M. BROUSSELY and J. P. GABANO,
European Patent : EP 89110158 (1989).

8. T. OHZUKU, H. HOMORI, K. SAWAI and T. HIRAI,
Chemistry Express, **5**, 733 (1990).

9. J. GUMMOW and M. M. THACKERAY,
Solid State Ionics, **53-56**, 681 (1992).

10. E. ZHECHEVA and R. STOYANOVA,
Solid State Ionics, **66**, 681 (1992).

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux en couches minces, susceptibles d'être utilisés comme matériaux d'électrodes positives dans des microaccumulateurs au lithium.

Les études des réactions d'intercalation-désintercalation dans les oxydes lamellaires dérivés de $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ ($0 \leq y \leq 1$) et menées au laboratoire depuis plusieurs années ont démontré leurs très bonnes performances électrochimiques en tant que matériau d'électrode positive d'avenir dans des accumulateurs lithium-ion. Le choix de l'étude de ces oxydes en couches minces s'est donc rapidement imposé. Les films minces ont été préparés sous forme amorphe pour que la diffusion du lithium se fasse de façon isotrope. Pour éviter toute cristallisation, les films ont été préparés par pulvérisation cathodique radiofréquence sur un substrat maintenu à température ambiante.

La partie la plus importante du travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude de couches minces préparées à partir d'une cible de $LiCoO_2$. Des renseignements précis sur la composition des films minces ont été obtenus en utilisant plusieurs techniques d'analyse nucléaire. Il a été ainsi montré que les couches minces présentent toujours un excès d'oxygène par rapport à $LiCoO_2$ massif de départ et que cet excès est d'autant plus important que la pression partielle d'oxygène dans le gaz de décharge est élevée. Cet excès systématique trouvé dans le cas du cobalt n'a pas été mis en évidence pour les deux autres types de couches minces étudiés, les tailles et les "zones frontières" des nano ou microdomaines étant très différentes. Cet excès d'oxygène disparaît lors du recuit des couches minces.

L'étude structurale, réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X et de la diffraction des électrons et effectuée sur des films non recuits et recuits (dans ce cas ils sont cristallisés) a permis de mettre en évidence un ordre local à courte distance se traduisant par l'existence de nanodomaines pseudo-ordonnés identifiés comme étant un composé proche de $LiCoO_2$. L'analyse de ces couches minces par spectroscopie infrarouge a montré l'existence de deux environnements pour l'ion lithium, octaédrique et tétraédrique.

Une étude XPS a confirmé ce dernier point et a révélé la présence de deux espèces d'atomes d'oxygène, le premier correspondant à celui que l'on rencontre dans les oxydes et qui porte la charge formelle -2 le second est plus oxydé, ainsi que l'existence d'atomes de cobalt au degré d'oxydation +4. Elle a montré également que le taux d'atomes de cobalt +4 augmente avec la pression partielle d'oxygène dans le plasma lors du dépôt. Ce point est très important pour l'explication des propriétés électriques. Sur le plan électrochimique, elle a montré la participation à la fois des atomes de cobalt et d'oxygène lors des processus d'oxydoréduction. Cette technique d'analyse est typiquement une technique d'analyse superficielle ; malgré les précautions prises il convient de rester prudent quant aux résultats obtenus.

La comparaison des couches minces amorphes avec les matériaux obtenus par cristallisation quand cette dernière est possible n'a pas apporté les renseignements espérés, probablement à cause de la différence de composition observée.

Les techniques permettant une vision ou une approche de l'ordre local ont permis de confirmer que ce type de matériaux était, comme les oxysulfures de titane et de molybdène précédemment étudiés, constitués de petits domaines désordonnés les uns par rapport aux autres. Cette image est celle de modèles élaborés pour les matériaux amorphes massifs. Les environnements locaux ont été déterminés.

Il est intéressant de noter la similarité qui semble exister entre les nanodomaines des couches minces et les nanoparticules, les surfaces perturbées pouvant représenter un volume important.

Ce qui apparaît cependant comme étant le phénomène le plus important et le plus intéressant c'est la détermination de la charge réelle portée par les différents atomes. Des travaux précédants, effectués dans notre groupe, avaient montré que des atomes de soufre portaient des charges réelles très éloignées de celles, formelles, qui leur était généralement attribuées. Ce type d'étude mériterait d'être repris avec l'analyse de plusieurs composés étalons.

L'étude XPS des atomes d'oxygène est plus complexe : les pics de coeur sont larges et difficiles à exploiter. Les quelques résultats exposés dans ce travail sont très surprenants. Pour

les atomes d'oxygène, trois nombres d'oxydation différents ont été trouvés lors de l'oxydation électrochimique des couches minces. Une partie de ceux-ci seulement peuvent être réduit électrochimiquement. C'est cette étude XPS qui permet de montrer que les matériaux amorphes obtenus sous forme de couches minces sont différents des matériaux massifs cristallisés correspondants. Beaucoup de questions restent sans réponse, la poursuite de ce type d'étude est donc intéressante à plus d'un titre.

Ces études rejoignent, en fait, celles des nanoparticules comme nous l'avons déjà signalé, l'étude de leurs interfaces ainsi que l'évolution des charges réelles portées par les différents atomes durant les phénomènes d'oxydoréduction.

Quant aux applications potentielles de ces matériaux, les résultats sont décevants lorsqu'ils sont utilisés avec un électrolyte liquide ; là encore des compléments d'études sont nécessaires.