



**HAL**  
open science

# Etude de verres borates de lithium utilisables dans les microbatteries : corrélation conductivité ionique / propriétés thermomécaniques

Alexandra Trupkovic

► **To cite this version:**

Alexandra Trupkovic. Etude de verres borates de lithium utilisables dans les microbatteries : corrélation conductivité ionique / propriétés thermomécaniques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT : 2009BOR13857 . tel-00659229

**HAL Id: tel-00659229**

**<https://theses.hal.science/tel-00659229>**

Submitted on 12 Jan 2012

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

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



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



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Alexandra TRUPKOVIC

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Etude de verres borates de lithium utilisables dans les microbatteries :  
corrélation conductivité ionique – propriétés thermomécaniques**

Directeurs de recherche : M. A. Levasseur et Mlle B. Pecquenard

Soutenue le : 26 octobre 2009

Après avis de :

**Mme A. PRADEL**  
**M. J. ROCHERULLE**

Directeur de Recherche  
Professeur

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

**M. A. BILLARD**  
**M. C. DELMAS**  
**M. A. LEVASSEUR**  
**M. M. MARTIN**  
**Mlle B. PECQUENARD**  
**Mme A. PRADEL**  
**M. J. ROCHERULLE**

Professeur  
Directeur de Recherche  
Professeur  
Ingénieur  
Maître de Conférences  
Directeur de Recherche  
Professeur

Examineur  
Président du Jury  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Rapporteur  
Rapporteur



## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé en grande partie au sein du Groupe « GEMBATT » (Energie : Matériaux pour Batteries) à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur Claude Delmas et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, dirigée successivement par Messieurs François Cansell et Jean-Marc Heintz. Je leur adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

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

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury : Madame Annie Pradel, directeur de recherche à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier et Monsieur Jean Rocherullé, Professeur à l'Institut Universitaire de Technologie de Rennes, qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les rapporteurs de ce manuscrit et Monsieur Alain Billard, Professeur au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces de Montbéliard, qui a accepté de porter un regard critique. Je leur suis sincèrement reconnaissante pour toutes leurs remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec la société HEF sous la forme d'un contrat CIFRE. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Philippe Maurin-Perrier, directeur de la branche recherche et développement, pour m'avoir fait confiance. Je remercie vivement Michel Martin pour avoir suivi mes travaux de recherche avec intérêt et enthousiasme. Je tiens également à remercier Olivier Blandenet pour sa gentillesse et les recherches menées conjointement avec lui sur l'arbre à œufs, ainsi que Laëtitia Jeanpierre pour la préparation des couches minces et des microbatteries dans la machine pilote.

Mes sincères remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse de mon laboratoire bordelais pour avoir suivi et dirigé mes travaux : Monsieur Alain Levasseur, professeur, pour m'avoir toujours soutenue et épaulée durant ces 3 années, pour sa gentillesse et tout ce qu'il a pu m'apprendre d'un point de vue scientifique ou non et Brigitte Pecquenard, maître de conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et

de Physique de Bordeaux, pour avoir suivi ce travail avec sérieux et disponibilité et pour les nombreuses discussions à tout moment. Je leur exprime ma sincère amitié.

Je souhaite remercier toutes les personnes extérieures qui ont contribué à ce travail en donnant de leur temps et en mettant à disposition différentes techniques d'analyse et de caractérisation. Mes remerciements s'adressent à Messieurs Philippe Moretto et Laurent Sérani du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan pour les analyses RBS et à Monsieur A. Bosseboeuf de l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay pour les mesures de coefficient de dilatation thermique sur couches minces.

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

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du personnel de l'ICMCB qui m'ont aidée dans ce travail : Rodolphe Decourt et Fabien Palencia, pour avoir permis l'automatisation des mesures de conductivité, mais aussi pour leur disponibilité, leur gentillesse et leurs astuces ; Jean-Louis Bobet pour la mécanosynthèse et les mesures de granulométrie et Alain Largeteau pour les expériences sous hautes pressions. Je remercie également Dominique Denux pour les mesures de coefficient de dilatation thermique et nos longues conversations ; Laetitia Etienne pour les analyses ICP et sa bonne humeur ; Christine Labrugère et Michel Lahaye du CeCaMa pour les analyses XPS et par microsonde ; Patrick Rosa pour les analyses CHNS et Eric Lebraud pour les analyses RX. Bien sur, mes remerciements iront à Bertrand Guillaume, toujours prêt pour nous réparer une pièce ou pour nous en confectionner de nouvelles et Stéphane Toulon toujours disponible et accueillant pour les articles de la bibliothèque.

Un grand merci aux permanents : Alain L et Brigitte (encore merci), Sabine pour son aide à toutes épreuves et nos longues discussions, Laurence, Liliane et Dany pour leur bonne humeur, Philippe V. pour son support technique et moral, Cathy et Philippe D. pour qui l'ICMCB n'a aucun secret, Lydie, François et Michel. Je remercie les anciens : Géraldine, Myriam, Magali, Adrien, Olivier, Emilie et Jessica pour leur accueil et les bons moments passés avec chacun d'entre eux. Je ne peux pas oublier les doctorants et post-doctorants qui ont partagé plusieurs années avec moi, avec les bons moments et ceux plus difficiles : Christophe C. le landais, Mathieu le voyageur, Phong qui m'a fait découvrir le nouvel an vietnamien, Jeremy, notre petit bordelais préféré mais très occupé, Hanane, notre marocaine déjantée et Mohammed, mon stagiaire. Je n'oublie pas

Gowda, qui nous a apporté un peu de chaleur avec son Inde natale, mais aussi Hideyouki, qui nous fait découvrir un peu de sa culture japonaise à chaque occasion, mais aussi Delphine la Grenobloise de cœur et Aurore sur qui j'ai toujours pu compter, qui ont toutes les deux partagé leur bureau avec moi ; félicitations pour m'avoir supportée aussi longtemps ! Bien sur je n'oublierai pas Khiem et Nico, toujours présents à mes cotés, qui m'ont beaucoup apporté et avec qui j'ai pu partager de nombreux moments inoubliables. Enfin je ne trouve pas les mots pour remercier « Yo », qui a été à la fois mon collègue de bureau, mon ami, mon confident et celui qui m'a appris tout ce dont j'avais besoin pour réussir cette thèse. Tout cela n'aurait pas été possible sans votre gentillesse, votre soutien, votre écoute et votre aide quotidienne. A vous, mes amis, merci de m'avoir supporté, moi, mes fous rires, mes histoires et mes ragots de tout instant !

Enfin, je ne pourrais finir sans remercier mes parents sans qui je ne serais pas là. Merci de m'avoir toujours soutenu et aidé dans mes choix de vie personnelle et professionnelle.



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE I GENERALITES ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>17</b>
I.1 LES VERRES CONDUCTEURS IONIQUES	19
<i>I.1.1 Présentation</i>	19
a) Définition d'un verre	19
b) Les verres conducteurs ioniques	21
<i>I.1.2 Composition générale d'un verre conducteur ionique</i>	21
a) Les formateurs	21
b) Les modificateurs	23
c) Les composés intermédiaires	23
d) Les sels dopants	24
<i>I.1.3 L'anomalie du bore</i>	24
a) (b) 25	
<i>I.1.4 La synthèse des conducteurs ioniques vitreux</i>	26
a) La synthèse des matériaux conducteurs ioniques massifs	26
b) Synthèse de matériaux conducteurs ioniques en couches minces	28
<i>I.1.5 Mécanisme de transport des ions</i>	30
a) Conductivité ionique et composition	30
b) Conductivité ionique et fréquence	31
I.2 LES MICROBATTERIES	32
<i>I.2.1 Principe de fonctionnement</i>	32
<i>I.2.2 Description des microbatteries</i>	33
a) (b) 34	
<i>I.2.3 Les matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium métal et leurs caractéristiques</i>	34
a) Les matériaux du collecteur de courant	35
b) Les matériaux d'électrodes	35
c) Les matériaux d'électrolyte	37
d) Les couches d'encapsulation	41
<i>I.2.4 Quelques exemples de microbatteries complètes</i>	42
<i>I.2.5 L'engouement industriel pour les microbatteries au lithium</i>	43
a) Les acteurs majeurs	43
b) Applications potentielles	46



<b>CHAPITRE II</b>	<b>TECHNIQUES DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION</b>	<b>49</b>
II.1	LA PULVERISATION CATHODIQUE	51
II.1.1	<i>Généralités</i>	51
	a) Le plasma	51
	b) Le phénomène de pulvérisation	52
	c) Le dépôt	53
	d) La pulvérisation cathodique en atmosphère neutre et en atmosphère réactive	54
II.1.2	<i>Les décharges diodes</i>	55
	a) Décharges diodes continues (DC)	55
	b) Décharges diodes radio-fréquence (RF)	55
II.1.3	<i>L'effet magnétron</i>	56
II.1.4	<i>Méthode de dépôt utilisée dans ce travail</i>	57
	a) Appareillage	57
	b) Préparation des cibles	57
	c) Substrats	59
	d) Conditions de dépôts	59
II.2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	59
II.2.1	<i>L'analyse CHNS</i>	62
II.2.2	<i>Mesure du coefficient de dilatation thermique</i>	63
	a) Dilatométrie	63
	b) Profilométrie optique en température	64
II.2.3	<i>Mesure de la conductivité ionique</i>	65
	a) La conductivité ionique d'un matériau	65
	b) La détermination de la conductivité ionique par mesure d'impédance complexe	66
	c) L'automatisation des mesures d'impédance complexe	69
<b>CHAPITRE III</b>	<b>ETUDE DE MATERIAUX D'ELECTROLYTE SOUS FORME MASSIVE</b>	<b>73</b>
III.1	OBJECTIFS DE L'ETUDE ET CHOIX DES COMPOSES DE DEPART	75
III.1.1	<i>Cahier des charges</i>	75
III.1.2	<i>Choix des composés de départ</i>	76
III.2	INFLUENCE DES COMPOSES INTERMEDIAIRES SUR LES PROPRIETES DES MATERIAUX D'ELECTROLYTE	78
III.2.1	<i>Caractérisation structurale</i>	79
	a) Influence de la teneur en sulfate de lithium	79
	b) Influence de la teneur en alumine	79
	c) Influence de la teneur en oxyde de titane	81
III.2.2	<i>Caractérisation électrique</i>	81

a) Conductivité ionique	81
b) Energie d'activation	84
c) Conductivité électronique	84
III.2.3 <i>Caractérisation thermomécanique</i>	85
a) Influence de la teneur en alumine sur le CTE	85
b) Influence de la teneur en dioxyde de titane sur le CTE	86
c) Influence de la concentration en lithium sur le CTE	86
III.3 DISCUSSION	86
III.4 MODELE DE CALCUL PERMETTANT DE PREDIRE LE CTE DES MATERIAUX D'ELECTROLYTE	89
III.4.1 <i>Choix du modèle</i>	89
III.4.2 <i>Modèle de Appen modifié</i>	91
a) Détermination des facteurs de contribution de $Li_2O$ et $Li_2SO_4$ .	93
b) Détermination du facteur de contribution d' $Al_2O_3$ .	94
c) Détermination du facteur de contribution de $TiO_2$ .	98
III.4.3 <i>Utilisation du modèle</i>	102
a) Application du modèle sur le système $LiBO_2 - Li_2SO_4 - Al_2O_3 - TiO_2$	102
b) Application du modèle sur des systèmes à base de silice	103
CONCLUSION	106
<b>CHAPITRE IV     NITRURATION DES CIBLES</b>	<b>107</b>
IV.1 LA SYNTHÈSE DE MATERIAUX NITRURES	109
IV.1.1 <i>Etude bibliographique</i>	109
IV.1.2 <i>Expériences de nitruration sous pression</i>	111
IV.2 LE BROYAGE MECANIQUE	114
IV.2.1 <i>Généralités sur le broyage mécanique</i>	114
IV.2.2 <i>Optimisation des conditions de broyage</i>	115
a) Influence du type de broyeur	115
b) Influence du temps de broyage	116
c) Evolution de la granulométrie des poudres en fonction du temps de broyage	117
d) Evolution de la compacité en fonction du temps de broyage	118
e) Evolution de la dureté des pastilles en fonction du temps de broyage	119
f) Pollution par le fer	120
g) Evolution de la conductivité en fonction du temps de broyage	120
h) Evolution de la concentration en azote en fonction du temps de broyage	120
IV.2.3 <i>Effet du broyage mécanique sur le système <math>LiBO_2-Li_4SiO_4-Li_3N</math></i>	121
IV.3 L'UTILISATION D'UN LIANT INORGANIQUE	125

IV.3.1	<i>Choix du liant et ses caractéristiques</i>	125
IV.3.2	<i>Détermination de la quantité de liant à ajouter</i>	126
IV.3.3	<i>Propriétés des pastilles avec liant</i>	127
IV.3.4	<i>Méthode d'élaboration des cibles</i>	129
	CONCLUSION	129
<b>CHAPITRE V</b>	<b>ETUDE DES MATERIAUX D'ELECTROLYTE EN COUCHES MINCES</b>	<b>131</b>
V.1	ETUDE DU SYSTEME $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$	133
V.1.1	<i>Analyses chimiques</i>	134
V.1.2	<i>Propriétés électriques</i>	134
V.1.3	<i>Analyses structurales</i>	136
V.1.4	<i>Caractérisations thermomécaniques</i>	140
a)	Détermination du module d'Young	140
b)	Mesure du coefficient de dilatation thermique	140
V.2	ETUDE DU SYSTEME $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$	142
V.2.1	<i>Analyses chimiques</i>	143
V.2.2	<i>Conductivité ionique</i>	145
V.3	DEPOTS DE COUCHES MINCES A PARTIR DE CIBLES NITRUREES OU NON PREPAREES AVEC UN LIANT OU PAR BROYAGE MECANIQUE	146
V.3.1	<i>Cibles préparées avec le liant inorganique</i>	147
a)	Système $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$	147
b)	Système $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_3\text{N}$	149
V.3.2	<i>Cibles préparées à partir de poudre broyée mécaniquement</i>	150
Conclusion		152
	<b>CONCLUSION</b>	<b>153</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>157</b>

---

# **Introduction**

---



Le développement récent et l'utilisation croissante de systèmes électroniques miniaturisés induit une forte demande en microsources d'énergie performantes permettant de fournir de faibles puissances (allant du  $nW$  aux centaines de  $\mu W$ ) et ceci sur de faibles dimensions (du  $mm^2$  à quelques dizaines de  $cm^2$ ). C'est donc pour répondre à ces besoins que les microbatteries sont en développement depuis quelques décennies. Une microbatterie désigne un accumulateur tout solide en couches minces fonctionnant comme un accumulateur classique. L'ensemble des couches actives (les électrodes et l'électrolyte) est recouvert par plusieurs couches isolantes et de protection. Une microbatterie est donc composée d'un empilement d'une dizaine de couches minces, dont l'épaisseur totale ne dépasse pas  $20 \mu W$ , déposées sur un substrat souple ou rigide, dépendant de l'application envisagée.

C'est en 1983 que Kanehori et al. ont développé la première microbatterie au lithium [1] de type  $Li/Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4/TiS_2$ . L'électrode positive de  $TiS_2$  était alors préparée par dépôt chimique en phase vapeur, l'électrolyte par pulvérisation cathodique radiofréquence et le lithium par évaporation. Cyclée entre 1,5 et 2,5  $V/Li$ , cette première microbatterie présentait une capacité de  $191 mA.h.g^{-1}$  pour une densité de courant de  $16 \mu A.cm^{-2}$ . Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur ces matériaux afin d'en améliorer les performances et d'optimiser leur préparation. Le groupe GEMBatt (Groupe Energie : Matériaux pour Batteries) de l'ICMCB, bien connu pour ses nombreux travaux sur les verres à base de borates de lithium, a fait partie des premiers laboratoires de recherche à travailler sur les microbatteries. Ayant été les premiers à préparer un oxysulfure de titane ( $TiOS$ ) par pulvérisation cathodique radiofréquence, ils ont pu déposer en 1988, un brevet sur les microbatteries de type  $Li/verre\ de\ borate\ de\ lithium/TiO_yS_z$  permettant d'atteindre une capacité moyenne de  $132 mA.h.g^{-1}$  pour une densité de courant de  $50 \mu A.cm^{-2}$  sur 600 cycles entre 0,5 et 2,5  $V/Li$  [2]. C'est à cette époque que le groupe GEMBatt et la société HEF ont commencé à collaborer. HEF, société spécialisée dans les traitements de surface et notamment les dépôts de couches minces, a décidé de participer aux recherches concernant les microbatteries en collaborant avec l'ICMCB et d'autres acteurs reconnus en France et en Europe. Grâce à leur savoir-faire et leur collaborateurs, HEF a pu développer une machine pilote semi-industrielle capable de produire 300 microbatteries par jour [3].

Les applications envisagées pour les microbatteries ont varié au cours des années en fonction des besoins du marché et des avancées technologiques. Aujourd'hui, la première utilisation visée concerne l'alimentation de l'horloge interne en remplacement d'une pile-bouton dans les microcircuits électroniques. D'autres applications envisagées concernent l'alimentation des étiquettes intelligentes de type RFID, des microcapteurs, de dispositifs médicaux ou bien la sécurisation des cartes à puces.

Actuellement, HEF utilise le  $TiOS$  comme électrode positive et un matériau d'électrolyte vitreux nommé LiPONB, breveté par l'entreprise, qui est déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence sous plasma d'azote d'une cible de composition  $95 Li_3PO_4 + 5 B_2O_3$  [4] et du lithium comme électrode négative. Les couches minces de LiPONB possèdent une conductivité ionique à température ambiante équivalente à celle du LiPON ( $2.10^{-6} S.cm^{-1}$ ) [5] et une conductivité électronique faible ( $< 10^{-13} S.cm^{-1}$ ). Toutefois,

ce matériau possède plusieurs limitations : une stabilité chimique moyenne vis-à-vis de l'électrode positive et un coefficient de dilatation thermique beaucoup plus élevé que celui du substrat en silicium. Or des fissures apparaissent très souvent dans les couches minces après solder reflow (procédé de soudure utilisé en microélectronique qui nécessite un passage à 260°C pendant quelques secondes) provenant probablement d'une cristallisation partielle de l'électrolyte pendant le chauffage à 260°C [6]. De plus, Gasik et al. ont montré par des simulations numériques que des contraintes importantes étaient présentes sur les bords de la couche d'électrolyte après préparation des microbatteries [7]. Ces contraintes, qui pourraient expliquer les fissures après chauffage, proviendraient notamment des différences entre les propriétés élastiques et les coefficients de dilatation thermique des différentes couches de l'empilement. Elles ont été mises en évidence lors de travaux réalisés dans le cadre d'un contrat européen (Hi-Condelec) dont HEF était l'initiateur et le coordinateur (figure 0.1). Parallèlement à cela, des problèmes de fissurations de la cible sont observés lorsqu'une trop forte puissance est appliquée durant le dépôt, ce qui limite la vitesse de dépôt, et peut être très pénalisant d'un point de vue industriel. Les propriétés mécaniques de ce matériau d'électrolyte et notamment son coefficient de dilatation thermique (trop élevé) semblent donc être un inconvénient important concernant l'industrialisation des microbatteries et nécessitent d'être améliorées.

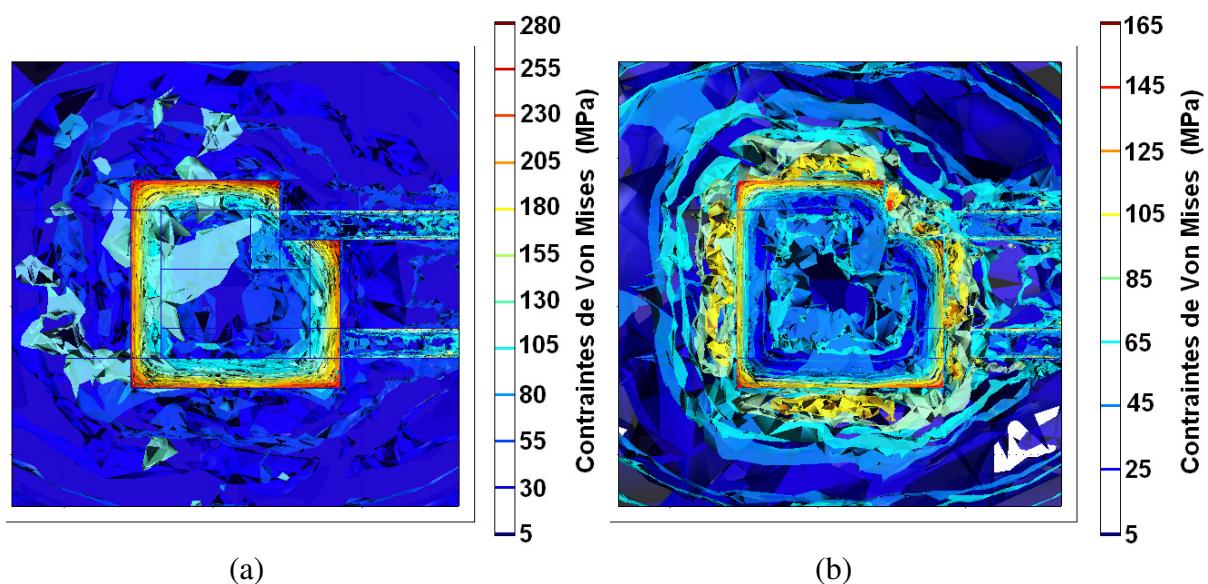


FIGURE 0.1 : Contraintes de Von Mises (iso-surfaces) en projection X-Y d'une microbatterie complète a) après refroidissement et b) après chauffage à 70°C incluant les contraintes résiduelles post-préparation [7].

Ainsi la société HEF a établi un cahier des charges auquel le matériau d'électrolyte doit répondre :

- bonne conductivité ionique pour un bon transport des ions  $\text{Li}^+$ ,
- conductivité électronique faible afin de limiter l'autodécharge,
- bonne stabilité électrochimique sur une large gamme de potentiel,
- caractère vitreux,

- coefficient de dilatation thermique faible,
- bonne stabilité thermique pour une bonne tenue au solder reflow.

Au cours de ces travaux, nous avons étudié différents systèmes afin de répondre à ce cahier des charges. Ce manuscrit se divise en cinq parties. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les verres ainsi que sur les microbatteries au lithium. Les principaux verres conducteurs ioniques ainsi que leur synthèse sous forme massive ou en couches minces sont présentés. Les matériaux les plus utilisés dans les microbatteries au lithium et leurs propriétés sont rappelés et un état de l'art des microbatteries réalisées jusqu'à présent est dressé. Les principaux acteurs dans le domaine des microbatteries ainsi que certaines applications envisagées sont également détaillés.

Le deuxième chapitre présente la technique de dépôt utilisée pour synthétiser les couches minces d'électrolyte. Les différentes techniques de caractérisation sont exposées en particulier la technique dite CHNS (méthode d'analyse permettant de doser les éléments C, H, N et S) et la détermination du coefficient de dilatation thermique par profilométrie optique. La mesure de conductivité ionique par impédance complexe ainsi que son automatisation sont également présentées.

Dans le troisième chapitre, une étude détaillée des propriétés électriques et thermomécaniques de matériaux d'électrolyte sous forme massive de type borate de lithium a été réalisée. Cette étude a été effectuée afin de déterminer une ou plusieurs composition(s) optimale(s) répondant au cahier des charges et d'étudier une éventuelle corrélation entre conductivité ionique et coefficient de dilatation thermique. En effet, l'hypothèse depuis longtemps formulée, supposant que l'introduction de gros ions polarisables dans un verre (permettant d'augmenter la conductivité ionique) induirait également un relâchement de la structure et donc une augmentation du coefficient de dilatation thermique, n'a jamais été prouvée.

Ensuite, dans le quatrième chapitre, différentes techniques de préparation de cibles de pulvérisation ont été étudiées dans le but de préparer des cibles denses nitrurées. L'introduction d'azote dans les matériaux d'électrolyte semble améliorer leurs propriétés électriques et mécaniques. Or, aujourd'hui, les couches minces azotées sont préparées par dépôt sous plasma d'azote d'un mélange d'oxydes. L'utilisation de cibles déjà nitrurées a été envisagée afin d'augmenter les quantités d'azote introduites, ou bien d'augmenter les vitesses de dépôt en pulvérisation sous plasma d'argon (ou mélange argon/azote). C'est pourquoi nous avons recherché des techniques de préparation de cibles ne nécessitant pas de recuit à hautes températures afin de préserver l'azote introduit dans les cibles.

Enfin, dans le cinquième chapitre, les matériaux d'électrolyte dont les propriétés étaient les plus intéressantes sous forme massive ont été préparés en couches minces et une caractérisation chimique, électrochimique, mécanique et structurale a été faite sur certains des dépôts. Finalement, une mesure originale du coefficient de dilatation thermique par profilométrie optique a été réalisée sur une couche mince. L'objectif étant d'une part de comparer les résultats obtenus pour les matériaux sous forme massive et en couches minces et



de déterminer si l'une des compositions étudiées répond au cahier des charges. L'influence de la méthode de préparation des cibles sur les couches minces a également été étudiée avec différents systèmes.

---

# **Chapitre I**

## **Généralités et contexte bibliographique**

---



L'objectif de ce chapitre est de définir le contexte de l'étude et de rappeler brièvement quelques aspects généraux concernant les électrolytes et les microbatteries au lithium.

Dans une première partie, nous rappellerons quels sont les principaux constituants des verres conducteurs ioniques, puis nous détaillerons les principaux travaux menés sur ces systèmes sous forme massive ou en couches minces au cours des dernières années. Par ailleurs, nous mentionnerons les principaux modèles qui ont été proposés pour décrire les propriétés de conduction ionique dans ces matériaux.

Nous nous intéresserons aux microbatteries au lithium tout solide, rappellerons leur principe de fonctionnement, leurs spécificités et dresserons un état de l'art industriel.

### I.1 Les verres conducteurs ioniques

#### I.1.1 Présentation

##### a) Définition d'un verre

Un matériau solide amorphe est caractérisé par un désordre structural à moyenne et grande distance, l'ordre local subsistant. La silice amorphe, par exemple, est constituée de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  qui sont désorganisés les uns par rapport aux autres conduisant à un angle moyen Si-O-Si de  $143^\circ$  au lieu de  $122^\circ$  pour la silice cristallisée alors que les distances Si-O ne sont distribuées que dans un très faible domaine centré sur la valeur qu'elle a dans les matériaux cristallisés (0,162 nm) [8]. La figure I.1 illustre ce phénomène.

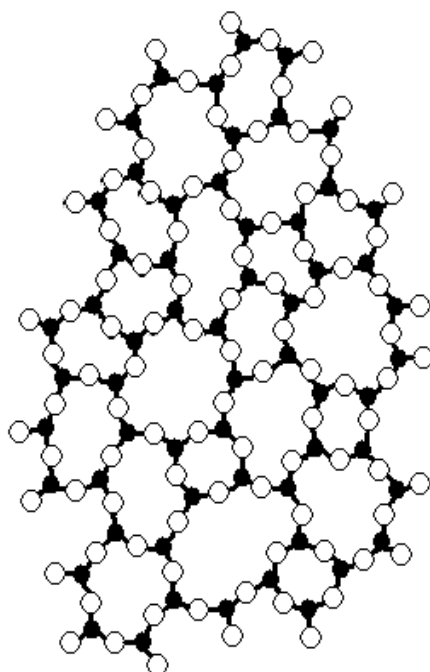


FIGURE I.1 : Représentation schématique bidimensionnelle d'un verre de silice, la 4<sup>ème</sup> liaison Si-O est à imaginer au-dessus ou en-dessous du plan [9].

Un matériau amorphe est caractérisé par :

- une fusion pâteuse ; c'est le passage progressif d'un solide, caractérisé par une viscosité ( $\eta$ ) supérieure à  $10^{12}$  Pa.s, à un liquide. Le point d'inflexion de la courbe  $T = f(\eta)$  détermine la température de transition vitreuse  $T_g$ . Lors du refroidissement (figure I.2), un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion  $T_f$  dans un état métastable de surfusion, appelé domaine de transition. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du matériau et de la vitesse de refroidissement ; plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la transformation s'effectue à haute température. En dessous de la température de transition vitreuse, la mobilité des atomes n'est plus assez grande pour leur permettre de rejoindre les sites thermodynamiquement stables de l'état cristallin. Le matériau est donc figé sous une forme solide présentant le désordre structural d'un liquide.
- une entropie non nulle à 0 K. Un solide amorphe est hors équilibre thermodynamique ; tout matériau solide amorphe évolue vers la stabilité, c'est à dire la cristallisation. Cette cinétique pouvant être extrêmement lente.
- l'isotropie de ses propriétés physiques.
- une homogénéité macroscopique.
- une densité toujours inférieure à celle du solide cristallisé correspondant.
- un large domaine de compositions accessible.
- un dépôt aisé sous forme de couches minces.

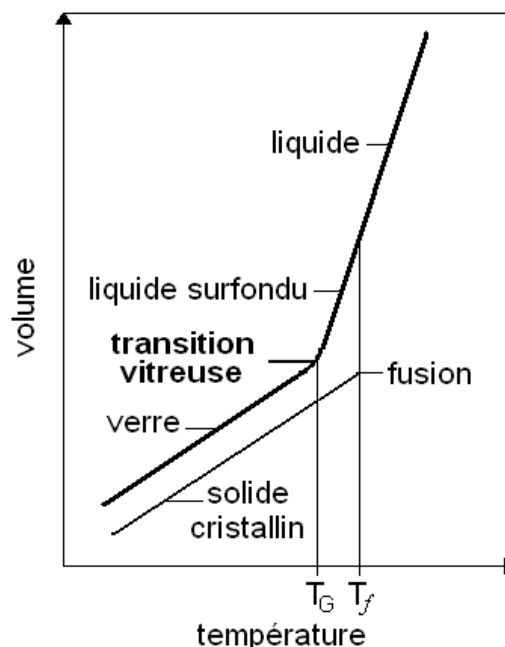


FIGURE I.2 : Genèse d'un verre : fusion du solide cristallin → refroidissement du liquide → liquide surfondu → transition vitreuse → verre

Rigoureusement, un verre est un solide amorphe qui possède des propriétés optiques particulières (transparent ou translucide dans la grande majorité des cas). Il est également fragile au sens mécanique du terme. **Dans le langage courant, un solide amorphe est très souvent assimilé à un verre.**

### b) Les verres conducteurs ioniques

Les verres conducteurs ioniques sont encore largement étudiés, et en particulier pour être utilisés en tant qu'électrolyte dans les microbatteries tout solide. En effet, en plus de posséder des conductivités ioniques satisfaisantes, ils présentent, comme nous venons de le voir, de nombreux avantages comparés aux matériaux cristallisés.

On peut classer les verres conducteurs ioniques en deux grandes catégories :

- les verres à base d'oxydes, qui sont stables chimiquement mais qui possèdent des conductivités ioniques faibles, de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-6} S.cm^{-1}$ .
- les verres à base de sulfures, qui présentent des conductivités ioniques plus élevées ( $10^{-3} S.cm^{-1}$ ) mais qui sont extrêmement hygroscopiques. Cette particularité est due à la polarisabilité des atomes de soufre qui permet une mobilité plus importante des ions lithium. De plus, les liaisons Li-S sont beaucoup plus faibles que les liaisons Li-O, ce qui permet d'augmenter le nombre de porteurs  $Li^+$  mobiles.

### I.1.2 Composition générale d'un verre conducteur ionique

Un verre conducteur ionique est un mélange complexe de différents composés, chacun jouant un rôle bien particulier parmi lesquels on peut distinguer : les formateurs, les modificateurs et les composés intermédiaires. Le tableau I.1 présente quelques caractéristiques des oxydes rentrant dans ces trois catégories auxquelles on peut ajouter des sels dopants.

#### a) Les formateurs

Les formateurs de réseau sont des composés à caractère covalent qui peuvent à eux seuls former un verre. Les plus courants sont les oxydes (ou les chalcogénures) de silicium, bore, phosphore, germanium et arsenic. Ces éléments, liés aux atomes d'oxygène par des liaisons covalentes, sont en faible coordinence (trois ou quatre (tétraédrique)) (figure I.3.a). Ces polyèdres sont liés par leurs sommets pour former un réseau mono-, bi- ou tridimensionnel [9]. La majorité des oxygènes sont dits pontants car ils sont reliés à deux cations.

Oxyde	Energie de dissociation, kJ/mol	Nombre de coordination	Energie de liaison, kJ/mol
Formateurs			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1489	3; 4	496; 372
SiO <sub>2</sub>	1774	4	443
GeO <sub>2</sub>	1803	4	450
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1849	4	462-370
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1879	4	469-376
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1460	4	365-292
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1418	4	354-284
Composés Intermédiaires			
TiO <sub>2</sub>	1820	6	303
ZnO	602	2	301
PbO	606	2	303
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1682-1326	4; 6	420-332; 280-221
ThO <sub>2</sub>	2159	8	269
BeO	1046	4	261
ZrO <sub>2</sub>	2029	6; 8	338; 253
CdO	498	6	248
Modificateurs			
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1514	6	252
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1669	8	208
SnO <sub>2</sub>	1163	6	193
ThO <sub>2</sub>	2159	12	179
PbO <sub>2</sub>	970	6	161
MgO	929	6	154
Li <sub>2</sub> O	602	4	150
PbO	606	4	151
ZnO	602	4	150
BaO	1088	8	135
CaO	1075	8	134
SrO	1071	8	133
CdO	498	4; 6	124; 82
Na <sub>2</sub> O	502	6	83
K <sub>2</sub> O	491	9	53
Rb <sub>2</sub> O	481	10	48
Cs <sub>2</sub> O	447	12	39

TABLEAU I.1 : Energie de liaison et de dissociation et nombre de coordination de différents oxydes utilisés pour la fabrication des verres [9].

### b) Les modificateurs

Les modificateurs ne peuvent pas former de verres à eux seuls, mais peuvent provoquer des changements structuraux dans le réseau du formateur. Les modificateurs peuvent être des oxydes ou des chalcogénures alcalins ou alcalino-terreux. Lorsqu'un modificateur est ajouté, le réseau du formateur se divise en entités plus petites. Les anions vont s'incorporer au réseau du formateur qui devient localement chargé négativement. Les cations, quant à eux, sont accommodés dans la matrice vitreuse (figure I.3.b). Ce sont ces cations qui sont à l'origine de la conduction ionique. Ce phénomène induit l'apparition d'anions non pontants.

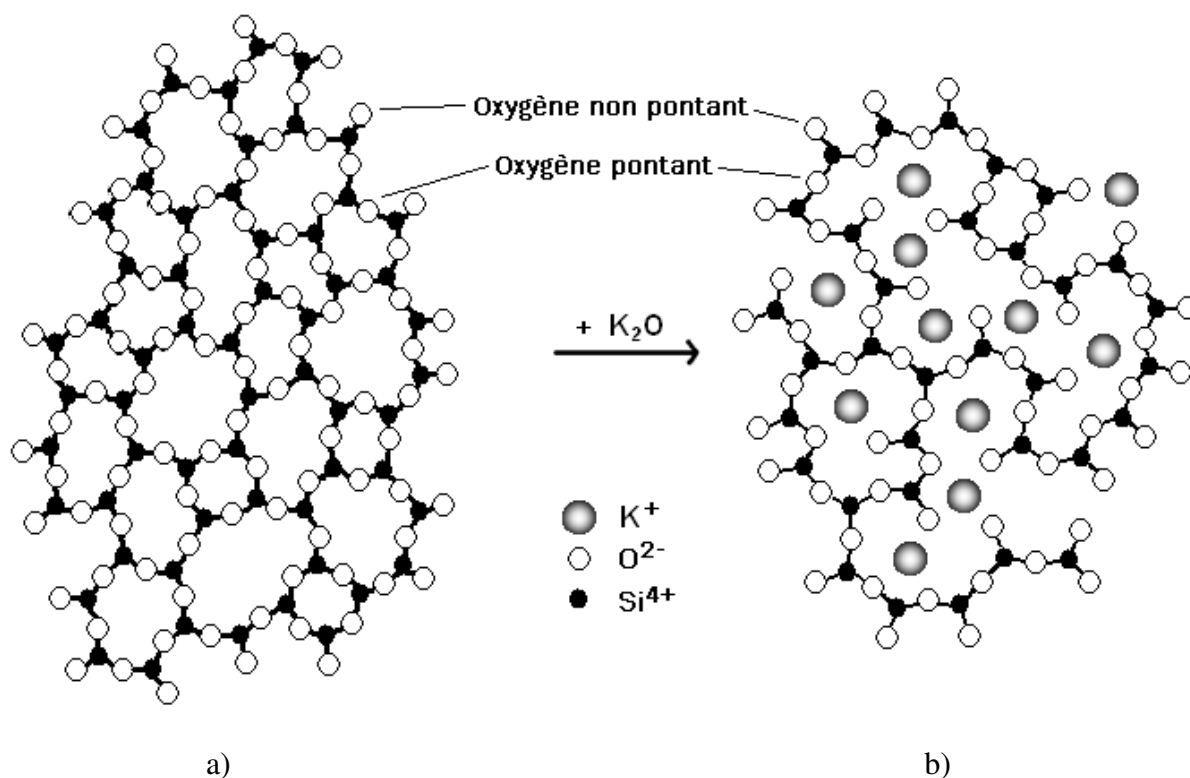


FIGURE I.3 : a) Représentation schématique bidimensionnelle d'un verre de silice  
b) Rupture de ce réseau par adjonction d'un modificateur  $K_2O$ . (la quatrième liaison est à imaginer au-dessus ou en-dessous du plan de la figure)

### c) Les composés intermédiaires

Les composés intermédiaires, que ce soient des oxydes ou des chalcogénures, peuvent jouer selon les cas, le rôle de formateur ou de modificateur de réseau. Il s'agit principalement d'oxydes dont le cation peut éventuellement posséder le même nombre de coordination que le formateur et dont l'énergie de liaison « cation-O » est comprise entre l'énergie de liaison « cation modificateur-O » et celle du « cation formateur-O ».

Par exemple, avec  $Al_2O_3$ , l'ion  $Al^{3+}$  est en général, en coordinence six, sous forme cristallisée ; cependant il peut prendre la coordinence quatre. Les groupements  $AlO_4$



possèdent nécessairement une charge négative excédentaire qui peut être compensée en s'associant avec un cation monovalent,  $\text{Na}^+$  par exemple [10]. Ainsi, chaque  $\text{Al}_2\text{O}_3$  introduit permet de « cicatriser » le verre, de le rigidifier, en remplaçant une paire d'oxygènes non-pontants par un oxygène pontant (figure I.4).

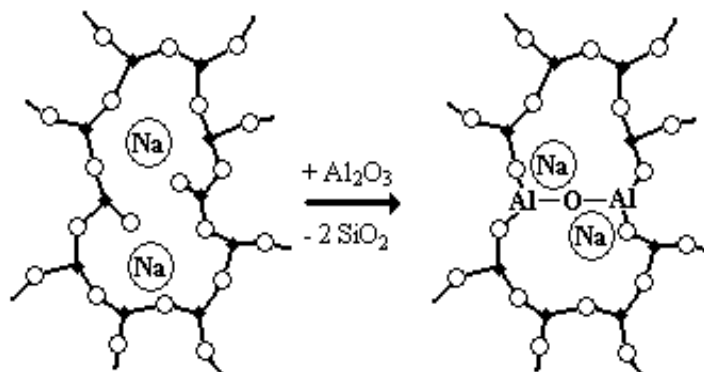


FIGURE I.4 : Représentation schématique du remplacement de deux  $\text{SiO}_2$  par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un verre de silicate de sodium (la quatrième valence est à imaginer au-dessus ou en-dessous du plan de la figure)

### d) Les sels dopants

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

### I.1.3 L'anomalie du bore

Contrairement aux verres de silicates alcalins dont les propriétés et la structure ne sont régies que par la proportion d'atomes d'oxygènes non-pontants dans le réseau vitreux, le comportement des verres de borates alcalins est plus complexe. En effet, l'ensemble des propriétés (CTE,  $T_g$ ...) présente une évolution non-linéaire (existence d'un extremum) avec l'ajout d'alcalins dans le système. Ce phénomène a été nommé « l'anomalie du bore ».

Cette anomalie a été expliquée par le fait qu'un ajout progressif d'alcalins dans le réseau provoque le changement de coordinence des atomes de bore qui passent de 3 à 4 (figure I.5). Les unités  $\text{BO}_4$ , chargées négativement, nécessitent une compensation de charge assurée par les ions  $\text{Li}^+$  par exemple. La conversion des unités  $\text{BO}_3$  en  $\text{BO}_4$  atteindrait un maximum pour un taux d'oxydes alcalins d'environ 43% mol [11].

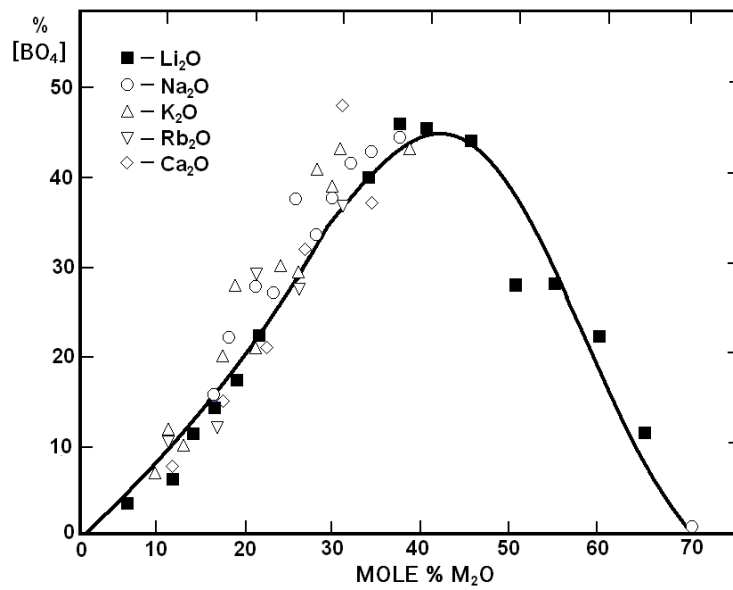


FIGURE I.5 : Evolution de la proportion d'atomes de bore en coordinnce 4 ( $BO_4$ ) en fonction de l'ajout d'oxydes alcalins [11]

Le modèle de Krogh-Moe propose qu'avec un ajout progressif d'alcalins, les unités boroxol de  $B_2O_3$  vitreux (figure I.6.a) sont tout d'abord converties en unités tétraborate, elles mêmes converties ensuite en unités diborate. A partir d'environ 25% molaire d'oxydes alcalins, la formation d'oxygènes non pontants débute dans le verre. La reconversion en groupements  $BO_3$  est simultanée avec la formation des oxygènes non-pontants (figure I.6.b)

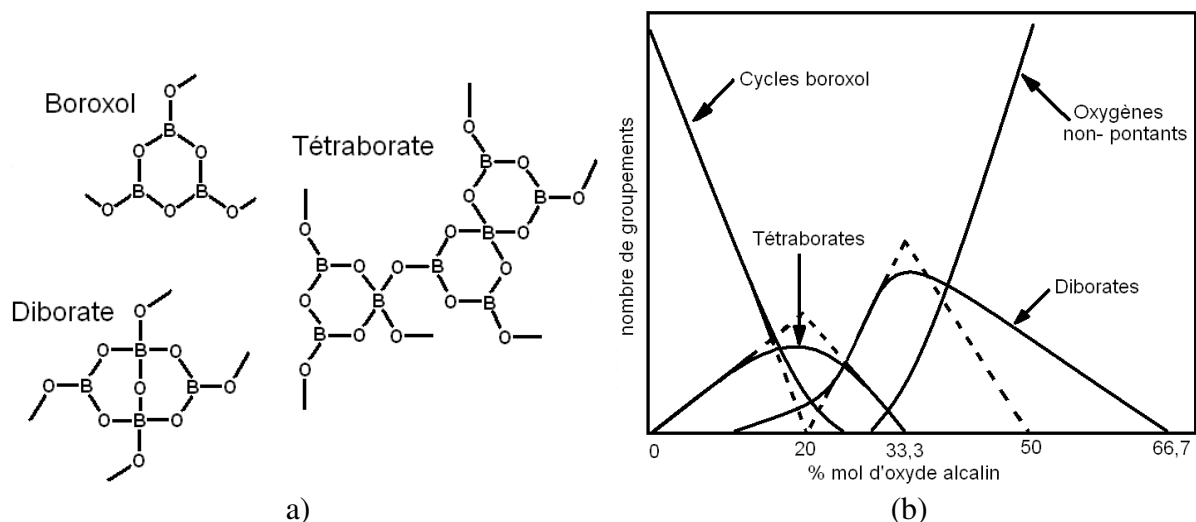


FIGURE I.6 : a) Intermédiaires structuraux de type borate, intervenant au sein du réseau vitreux, dont la formation et la disparition dépend du taux d'oxydes alcalins introduit  
b) Evolution des concentrations des différents groupes structuraux intervenant dans les verres de borates en fonction du taux d'alcalins

### I.1.4 La synthèse des conducteurs ioniques vitreux

#### a) La synthèse des matériaux conducteurs ioniques massifs

Les matériaux vitreux massifs peuvent être préparés à partir d'une phase liquide ou d'une phase solide. Les deux méthodes privilégiées, que sont la trempe rapide et le broyage mécanique, sont explicitées ci-dessous. Quelques exemples de verres conducteurs ioniques étudiés jusqu'à présent et réalisés par ces techniques sont également cités.

##### i) Technique de refroidissement rapide

Cette technique consiste à refroidir plus ou moins rapidement un mélange de composés portés à fusion. La vitesse de refroidissement nécessaire à la formation d'un verre dépend de la facilité du matériau à vitrifier et de sa viscosité à l'état liquide. D'une manière générale, plus la quantité de formateurs de réseau est faible, plus la vitesse de trempe doit être rapide.

La technique de trempe utilisée dépend de la vitesse de refroidissement souhaitée. L'une des méthodes consiste à refroidir le mélange en fusion en immergeant le creuset dans de l'eau, mais cette technique n'est pas utilisable pour des matériaux hygroscopiques. Une autre technique, appelée du « marteau et de l'enclume », est largement utilisée pour la préparation des verres. Cette technique consiste à écraser le mélange en fusion entre deux plaques métalliques (inox, laiton...) le plus rapidement possible. Ce procédé permet d'atteindre des vitesses de refroidissement de l'ordre de  $10^5 \text{ K.s}^{-1}$  [12]. Enfin, la méthode des rouleaux (figure I.7) permet d'atteindre des vitesses de trempe comprises entre  $10^6$  et  $10^8 \text{ K.s}^{-1}$ . Il s'agit alors d'hypertrempe.

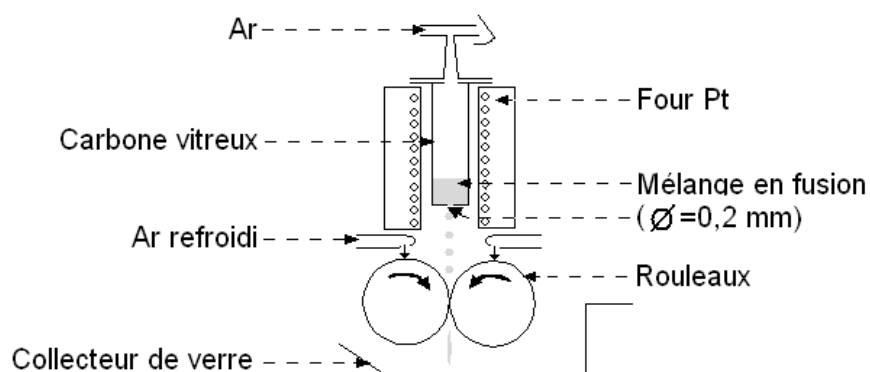


FIGURE I.7 : Schéma descriptif d'un appareil d'hypertrempe [13]

##### ii) Amorphisation par broyage mécanique

Le broyage mécanique est une technique de préparation de poudres qui permet la production de matériaux homogènes à partir d'un mélange de poudres. Cette technique peut également être utilisée pour synthétiser à température ambiante une variété de matériaux à l'équilibre ou hors-équilibre. Développée dans les années 1960, principalement pour préparer

des alliages métalliques, elle n'a été utilisée que récemment pour la préparation de verres conducteurs massifs. Les mécanismes d'amorphisation ne sont pas encore clairement compris. L'amorphisation pendant le broyage pourrait provenir soit d'une réduction de la taille des grains, soit d'une réaction chimique entre les différents constituants suite à un échauffement local [14]. Il existe différents types d'équipements de broyage à haute énergie qui diffèrent principalement par leur conception, leur capacité et leur efficacité de broyage. Les plus communément utilisés pour la préparation de verres conducteurs sont les broyeurs Spex et planétaire. Ces deux types de broyeurs seront détaillés dans le chapitre 4.

### iii) Matériaux conducteurs ioniques préparés par refroidissement rapide

Les matériaux à base de sulfures ou d'oxysulfures ont été largement étudiés sous forme massive ou de couches minces. Ils présentent les meilleures conductivités ioniques à ce jour, pouvant aller jusqu'à  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ .

Parmi les verres massifs intéressants, nous pouvons mentionner les verres à base de  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{GeO}_4$  [15] ou de  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-(Li}_3\text{BO}_3 \text{ ou } \text{Li}_3\text{AlO}_3)$  [16] tous deux préparés par trempe rapide et présentant une conductivité ionique à température ambiante de  $2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  et une énergie d'activation de  $0,3 \text{ eV}$ . Le système  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ , l'un des premiers systèmes étudiés par le groupe GEMBatt [17], est caractérisé par une conductivité ionique dépassant  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante. Nous pouvons aussi considérer les verres de composition  $40 \text{ Li}_3\text{N} - 60 \text{ SiS}_2$  préparés par broyage mécanique et présentant une conductivité ionique de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante avec une énergie d'activation de  $0,29 \text{ eV}$  [18]. On peut également retenir les verres à base de  $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ , antérieurement étudiés par Akridge [19] et étudiés de nouveau depuis les années 2000 [20-24]. Ce matériau présente une conductivité ionique maximale de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  avec  $E_a = 0,28 \text{ eV}$ . Des verres appartenant aux systèmes  $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$  présentent aussi une conductivité ionique élevée à température ambiante de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  [25]. Des systèmes de sulfures à base de germanium de type  $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-LiI}$  peuvent atteindre une conductivité ionique supérieure à  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante [26] alors que des oxysulfures amorphes, tel que  $0,7 \text{ Li}_2\text{S} - 0,42 \text{ GeS}_2 - 0,28 \text{ GeO}_2$  préparés par broyage mécanique [27] présentent également de bonnes propriétés avec  $\sigma_i(25^\circ\text{C}) = 4,4.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  et  $E_a = 0,36 \text{ eV}$ .

Le verre de  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  recuit à  $360^\circ\text{C}$  présente une conductivité ionique élevée de  $2,1.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  avec une énergie d'activation de  $0,18 \text{ eV}$  et une conductivité électronique de  $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ . Cette forte conductivité ionique est due à la cristallisation partielle ou complète pendant le recuit de la phase  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  [20, 22, 28-34]. De la même façon, le système  $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ , dont la structure est de type *thio-LiSiCON*, présente une conductivité de  $2,2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  avec une énergie d'activation de  $0,2 \text{ eV}$  [35]. On peut aussi noter les verres de  $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$  recuits présentant une conductivité ionique de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  (dix fois plus élevée que son homologue vitreux) avec  $E_a = 0,3 \text{ eV}$  [36].

Bien que les matériaux à base de sulfures présentent d'excellentes conductivités ioniques sous forme massive ou en couches minces, ils sont très hygroscopiques. Les

électrolytes solides à base d'oxydes sont généralement stables chimiquement et électrochimiquement mais possèdent une conductivité ionique plus faible que celle de leurs homologues sulfures.

Les systèmes  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  [37] et  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{SO}_4$  [38], préparés par trempe rapide, possèdent respectivement des conductivités de  $1,5 \cdot 10^{-7}$  et  $4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante avec des énergies d'activation de 0,24 et 0,35 eV. L'influence de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur le système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  a également été étudiée. Le verre de composition 53  $\text{Li}_2\text{O}$  - 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4  $\text{TiO}_2$  - 40  $\text{P}_2\text{O}_5$  présente une conductivité de  $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à 25°C avec une  $E_a = 0,53 \text{ eV}$  [39].

Les vitrocéramiques à base d'oxydes, ont été largement étudiées, notamment les systèmes  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  [40-44] et  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  [42, 45]. La majorité de ces matériaux a été préparée par trempe rapide puis recuit afin de cristalliser partiellement le matériau. Les conductivités obtenues sont comprises entre  $4 \cdot 10^{-6}$  et  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le premier et entre  $3,8 \cdot 10^{-5}$  et  $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le second. Toutefois, ces matériaux à structure de type *NaSiCON* possèdent une conductivité électronique élevée. Enfin, la phase  $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$ , synthétisée via  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , possède les caractéristiques suivantes :  $\sigma_i = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à 25°C avec  $E_a = 0,54 \text{ eV}$  [46].

### **b) Synthèse de matériaux conducteurs ioniques en couches minces**

#### **i) Techniques de préparation**

Les verres conducteurs ioniques en couches minces peuvent être préparés par des techniques PVD (Physical Vapor Deposition) ou CVD (Chemical Vapor Deposition). Au cours de ce travail, nous avons uniquement utilisé la technique de pulvérisation cathodique qui permet de préparer des matériaux vitreux à température ambiante sur un domaine de composition souvent plus large que celui observé pour les matériaux massifs. Le principe de cette technique sera rappelé dans le chapitre 2.

#### **ii) Matériaux conducteurs ioniques préparés en couches minces**

Bien que les nombreux matériaux céramiques ou vitrocéramiques à base de sulfures ou d'oxysulfures présentent des conductivités tout à fait satisfaisantes pour être utilisés comme électrolyte solide, ils ne sont pas de premier choix pour être étudiés en couches minces. L'inconvénient majeur de ces matériaux est qu'ils nécessitent un recuit afin d'être cristallisés ou partiellement cristallisés, ce qui rend leur utilisation difficile dans les microbatteries. Un électrolyte amorphe possède ainsi l'avantage d'être facilement préparé sur tous types de substrats, sur une large gamme de compositions, de pouvoir assurer un bon contact avec les matériaux d'électrodes, de limiter les contraintes en assurant une bonne tenue en cyclage et une conduction isotrope. C'est pourquoi la majorité des études en couches minces portent sur les électrolytes vitreux d'oxydes ou de sulfures, préparés par pulvérisation cathodique.

Tout comme pour les matériaux massifs, les meilleures conductivités ioniques sont obtenues avec des couches minces de verres sulfurés. A titre d'exemple, citons le système  $\text{Li}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_2\text{-P}_2\text{S}_5$  avec  $\sigma_i = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  préparé par PLD (Pulsed laser deposition) et qui possède la structure *thio-LiSiCON*,  $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  [47] préparé par pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF) avec  $\sigma_i = 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à 25°C, ou bien les verres d'oxysulfures  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  [48] également préparés par pulvérisation RF avec  $\sigma_i = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Toutefois, ces matériaux présentent les mêmes problèmes de stabilité chimique que leurs homologues massifs.

Dans la littérature, les publications portant sur des couches minces d'oxydes vitreux et ayant une bonne conductivité ionique sont rares. On peut noter le système  $\text{LiBO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ , étudié au sein du laboratoire [49], préparé par pulvérisation RF qui possède une conductivité ionique comprise entre  $7,7 \cdot 10^{-7}$  et  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à 25°C avec une énergie d'activation  $E_a = 0,57$  à  $0,62 \text{ eV}$ . Les systèmes  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  [50-52] et  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  [52], largement étudiés par Bates et al. permettent également d'obtenir une conductivité de  $4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  et  $7 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$  respectivement.

L'électrolyte majoritairement utilisé aujourd'hui est le LiPON, préparé par pulvérisation RF à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sous plasma d'azote. En fonction des conditions de dépôt, une large gamme de compositions peut-être obtenue. Ce type de matériau possède une bonne conductivité ionique à température ambiante, pouvant atteindre  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  et une faible conductivité électronique inférieure à  $10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$  [53-56]. Toutefois, ce matériau possède des problèmes de stabilité vis-à-vis de l'électrode positive et une stabilité thermique moyenne [57]. De plus, il a été montré que l'incorporation d'azote dans des phosphates provoque l'augmentation de la conductivité ionique, mais améliore également la stabilité chimique du matériau ainsi que sa dureté [58, 59]. C'est pourquoi les effets bénéfiques de l'incorporation d'azote ont également été mis en évidence pour d'autres systèmes tels que le LiBON (réalisé à partir d'une cible de  $\text{LiBO}_2$ ), dont la conductivité ionique peut atteindre  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante (pour la composition  $\text{Li}_{3,09}\text{BO}_{2,53}\text{N}_{0,52}$  [60]), le LiSiPON (réalisé à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{SiO}_3$ ) [61, 62], avec  $\sigma_i = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  et le LiSON (réalisé à partir d'une cible de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) [63] avec  $\sigma_i = 2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . La figure I.8 regroupe les performances de différents électrolytes vitreux ou non, sous forme massive ou en couches minces.

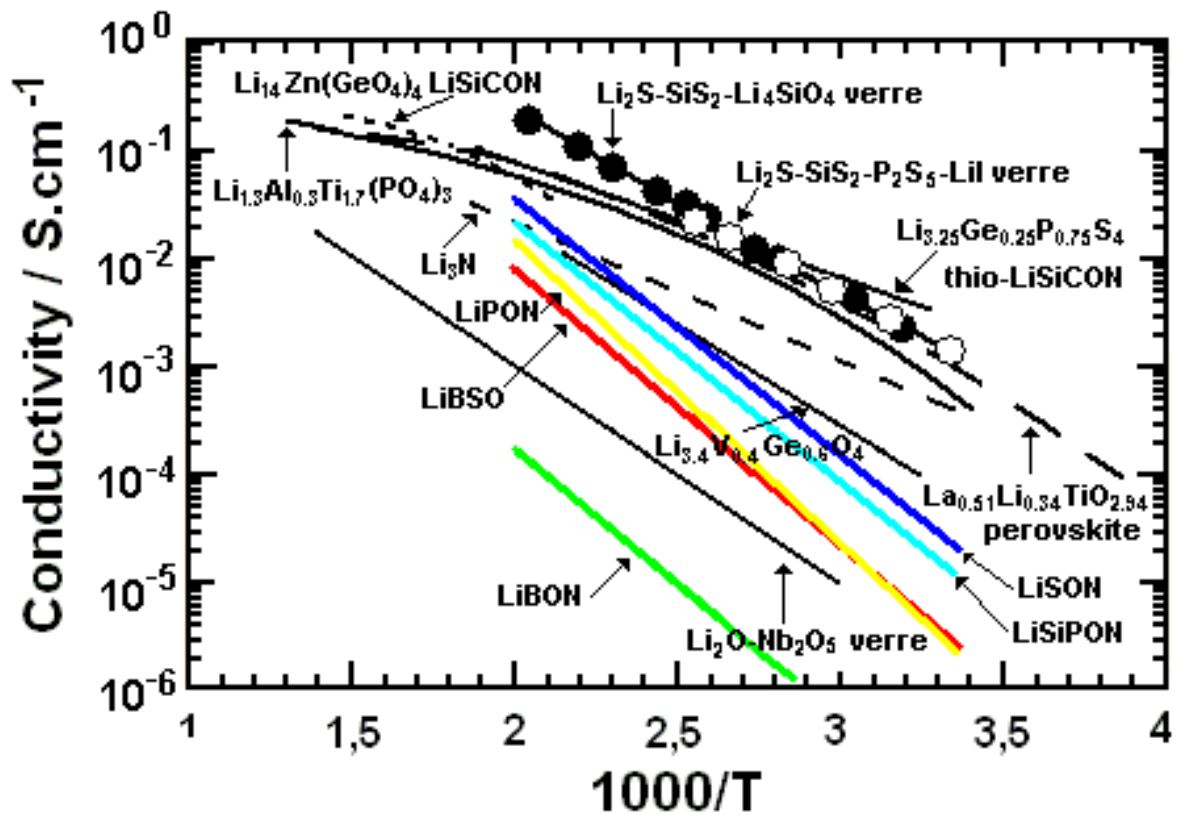


FIGURE I.8 : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température de différents matériaux d'électrolyte vitreux ou non (couches minces et matériaux massifs)

### I.1.5 Mécanisme de transport des ions

En général, l'addition d'une faible quantité de cations modificateurs dans un matériau vitreux permet d'augmenter considérablement la conductivité ionique. De nombreux modèles ont été élaborés afin de comprendre et de déterminer les mécanismes de transport des ions à l'origine de cette conductivité. Deux grands modèles sont actuellement utilisés. Le premier développe une approche statique, prenant en compte la composition chimique du verre pour expliquer les variations de la conductivité ionique, le second prône une approche plus dynamique en étudiant l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence de mesure.

#### a) Conductivité ionique et composition

Généralement, lorsque la conductivité ionique  $\sigma_i$  ne concerne qu'un seul type de porteur,  $\sigma_i$  peut être obtenue par le produit du nombre de porteurs de charge  $n$ , leur charge  $Ze$  et leur mobilité  $\mu$  [64] :

$$\sigma_i = nZe\mu \quad \text{I.1)}$$

Dans le cas des conducteurs ioniques cristallisés, la concentration en porteurs de charge est identifiée à la concentration de défauts intrinsèques ou extrinsèques. Mais à cause de la structure désordonnée des verres, le nombre de défauts seul ne convient pas pour décrire le phénomène de transport ionique. Or, notamment à cause de leur faible épaisseur, il est difficile de mesurer la mobilité et le nombre de porteurs de façon séparée dans les couches minces, et donc de déterminer lequel de ces deux termes contribue le plus à la conductivité ionique.

Anderson et Stuart [65] ont élaboré un modèle de calcul permettant de déterminer l'énergie d'activation de la conductivité ionique d'un verre en fonction de sa composition. Ce modèle suppose que tous les cations sont équivalents et que pour participer au phénomène de conduction, un cation doit franchir une barrière de potentiel (énergie d'activation) composée de deux termes énergétiques : l'un électrostatique et l'autre provenant de l'énergie nécessaire à la déformation du réseau pour que le cation passe d'un site à l'autre ( $E_s$ ). La contribution électrostatique ( $E_b$ ) correspond à l'énergie nécessaire pour séparer l'ion d'un oxygène non-pontant et pour le déplacer à une distance égale à la moitié de celle existante entre deux atomes d'oxygènes non-pontants adjacents. Ce calcul fait ainsi intervenir la mobilité des porteurs de charge. Grâce à ce calcul, Anderson et Stuart ont pu mettre en évidence que la diminution de l'énergie d'activation qui est observée lorsque la quantité de modificateurs est augmentée provient principalement d'une diminution de l'énergie électrostatique.

Ravaine et Souquet [66], ont quant à eux, élaboré le modèle de «l'électrolyte faible» qui dépend de la concentration en porteurs de charge. Ce modèle repose sur une analogie entre les verres et les liquides. Le réseau du formateur s'apparente alors au solvant et le modificateur, au soluté. Ces auteurs considèrent que les seuls porteurs de charge mobiles à un instant  $t$  sous l'effet d'un champ électrique sont les ions provenant de la dissociation partielle du soluté (ex :  $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NaO}^-$ ).

### b) Conductivité ionique et fréquence

Une autre approche, dite « dynamique » est également utilisée. L'approche statique ne tenant pas compte de l'interaction des ions et de la dynamique du phénomène, cette approche vise à étudier l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la fréquence, dans le but de déterminer les interactions dépendantes du temps intervenant entre les ions de la matrice vitreuse. La figure I.9 présente un exemple d'évolution de la conductivité ionique en fonction de la fréquence pour un verre de silicate de sodium. Il s'agit du logarithme de la partie réelle de l'impédance complexe en fonction du logarithme de la fréquence à différentes températures. Sur chacune des courbes, trois régions peuvent être identifiées : i) la conductivité DC, indépendante de la fréquence, ii) le comportement en loi de puissance, où  $\sigma_{ac} = A\omega^P$  (avec  $0 < P < 1$ ) et iii) une asymptote d'équation  $y = x.\sigma_{DC}$  semble être le facteur le plus dépendant de la température. Le comportement général suit donc la loi de Jonscher Eq I.2 [67, 68] :

$$\sigma_{\omega} = \sigma_{DC} + A\omega^P \quad \text{I.2)}$$



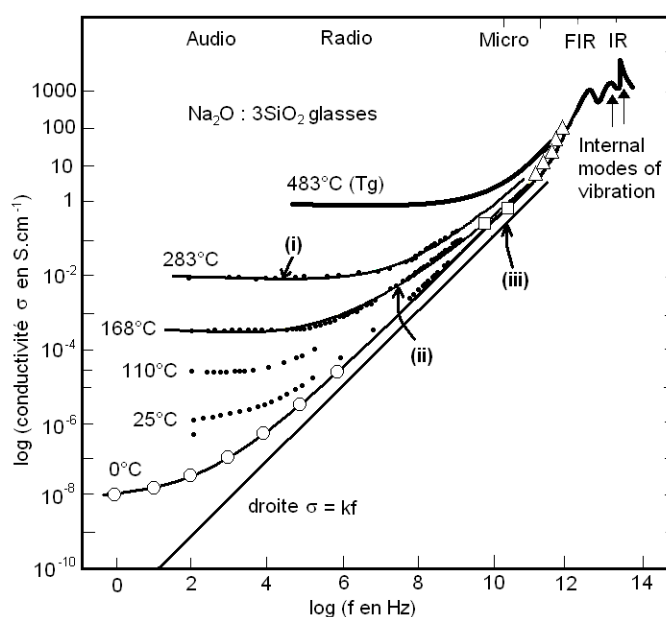


FIGURE I.9 : Exemple de spectre absorption/conductivité pour le verre trisilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} - 3 \text{SiO}_2$ ) à différentes températures [69].

## I.2 Les microbatteries

*Rigoureusement une batterie est une juxtaposition d'éléments quels qu'ils soient ; par extension une batterie d'accumulateurs est une juxtaposition d'accumulateurs qui, dans la majorité des cas sont reliés en série.*

*Bien qu'impropre nous utiliserons les termes batterie ou microbatterie qui sont maintenant d'un usage courant et qui dérivent des anglicismes «battery» ou «microbattery». Dans ce cas, ces termes ne désignent qu'un seul élément d'accumulateur.*

### I.2.1 Principe de fonctionnement

Une microbatterie est une microsource d'énergie qui permet de transformer de façon réversible de l'énergie chimique résultant de réactions d'oxydoréduction en énergie électrique. Son fonctionnement est identique à celui d'un accumulateur conventionnel, seuls diffèrent les matériaux ainsi que leur mise en forme. Ainsi, la partie active d'une microbatterie est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte.

Parmi les nombreux matériaux étudiés en vue d'être utilisés dans les microbatteries, le lithium présente de nombreux avantages en tant que matériau d'électrode négative. En effet, le potentiel du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  étant le plus faible des couples oxydant/réducteur, il peut être associé à n'importe quel matériau de cathode. Il est donc possible d'atteindre des différences de potentiel de 2,6 à 5 V selon le matériau d'électrode positive choisi. De plus, sa capacité volumique théorique est très élevée ( $2,03 \text{ Ah.cm}^{-3}$ ) et la faible taille de l'ion  $\text{Li}^+$  facilite une

rapide diffusion dans les matériaux d'électrodes et d'électrolyte. De surcroît, le lithium est un bon conducteur électronique et il est facile à préparer en couche mince par évaporation. Il présente cependant quelques inconvénients qui seront détaillés ultérieurement.

La figure I.10 présente le principe de fonctionnement d'une batterie Li métal. Lors de la décharge, il se produit une réaction d'oxydation à l'électrode négative (lithium métallique) permettant de libérer des ions  $\text{Li}^+$  et des électrons. Les ions  $\text{Li}^+$  ainsi formés vont migrer au travers de l'électrolyte pour venir s'insérer dans le matériau d'électrode positive, appelé aussi matériau hôte [H]. Les électrons, quant à eux, migrent vers l'électrode positive via le circuit extérieur, créant ainsi un courant électrique utilisable et permettant la réduction de l'élément de transition à l'électrode positive. Durant la charge, les réactions inverses se produisent.

Il est donc nécessaire que le matériau hôte soit un « conducteur mixte » ; c'est-à-dire qu'il doit pouvoir permettre la conduction des ions et des électrons. Quant à l'électrolyte, il doit être un bon conducteur ionique et un très bon isolant électronique afin d'éviter toute autodécharge.

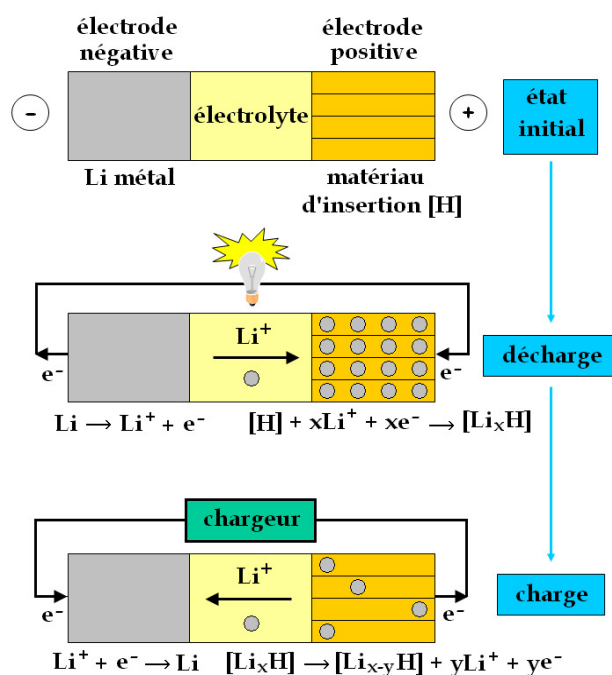


FIGURE I.10 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium métal

## I.2.2 Description des microbatteries

Une microbatterie est donc une batterie miniaturisée tout solide, dont l'aire va de quelques  $\text{mm}^2$  à quelques  $\text{cm}^2$ , dont l'épaisseur totale ne dépasse pas  $20 \mu\text{m}$  et qui permet de fournir de faibles puissances (du  $nW$  au  $mW$ ). Elle est composée d'un empilement d'une dizaine de couches minces déposées sur un substrat souple ou rigide, dépendant de l'application envisagée. L'ensemble des couches actives et le collecteur de courant est recouvert par plusieurs couches protectrices afin de protéger l'ensemble de la batterie, et tout particulièrement la couche de lithium de l'air ambiant (figure I.11).

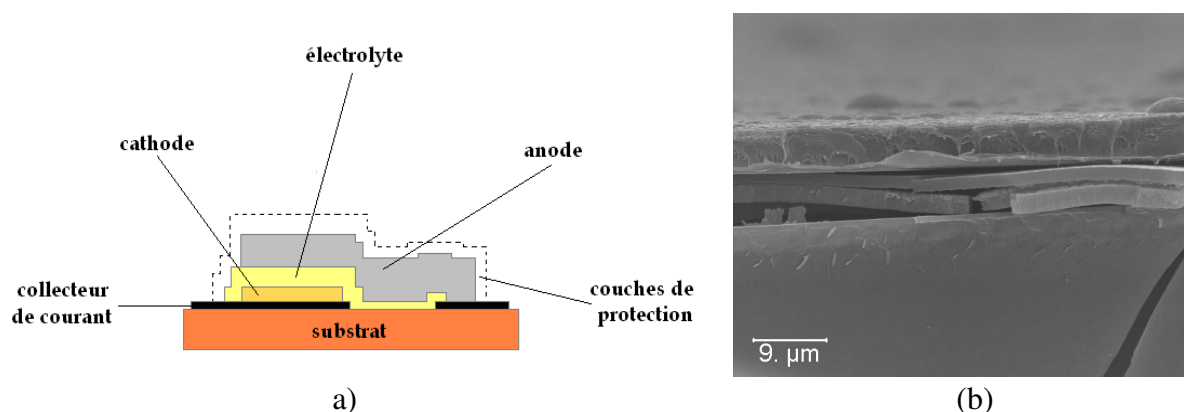


FIGURE I.11 : a) Vue en coupe schématique et b) image MEB d'une microbatterie en couches minces

Les différences avec un accumulateur conventionnel résident essentiellement sur les techniques de préparation des couches minces ainsi que sur le choix des matériaux actifs :

- L'utilisation d'un électrolyte solide, possédant une conductivité ionique environ mille fois plus faible qu'un électrolyte liquide et une énergie d'activation élevée ( $\sim 0,5$  eV) limite l'utilisation des microbatteries à basse température. Toutefois, il permet le stockage de l'énergie sur une longue durée et un nombre de cycles important grâce à son absence d'autodécharge due à sa conductivité électronique très faible et sa bonne stabilité électrochimique.
- L'utilisation du lithium comme électrode négative (prohibée dans les batteries classiques utilisant un électrolyte liquide à cause de sa forte réactivité chimique vis-à-vis de ce dernier et des risques de court-circuit interne dus à la formation de dendrites lors de son cyclage) est possible dans les microbatteries grâce à l'utilisation d'un électrolyte solide.

### I.2.3 Les matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium métal et leurs caractéristiques

Les caractéristiques et les performances d'une microbatterie sont essentiellement déterminées par les matériaux d'électrodes qui vont définir le potentiel de la batterie, par le matériau d'électrolyte qui va déterminer la conduction et la mobilité des ions et enfin par la capacité des ions à s'insérer dans l'électrode positive. Ces matériaux doivent être compatibles entre eux, ce qui suppose l'absence totale de réactions chimiques parasites et des propriétés mécaniques compatibles avec un bon fonctionnement de l'ensemble.

Concernant les électrodes, les matériaux utilisés dans les microbatteries sont proches de ceux déjà utilisés dans les accumulateurs conventionnels. Les matériaux possédant les meilleures capacités surfaciques et volumiques sont retenus. Puis le choix se porte sur les matériaux qui peuvent se déposer rapidement et qui possèdent des propriétés mécaniques et électriques adéquates sous forme de couches minces. La notion de coût des matériaux intervient de façon moins importante que pour les batteries conventionnelles, les quantités

utilisées étant bien moindres. Enfin, la différence de potentiel résultant du couple choisi dépend du type d'application envisagée.

### **a) Les matériaux du collecteur de courant**

Le collecteur de courant va à la fois permettre de collecter les électrons qui circulent dans la microbatterie et également permettre une connexion externe. Il doit bien entendu être un très bon conducteur électronique et ne pas réagir avec les matériaux d'électrodes auxquels il est nécessairement associé.

C'est généralement un métal. Il peut être composé de platine, de chrome, de titane (ou leurs alliages) et peut être déposé sur une sous-couche de chrome par exemple pour augmenter son adhérence. D'autres choix sont possibles en fonction des substrats, par exemple le tungstène ou le molybdène peuvent être déposés sur un substrat silicium car ils possèdent un coefficient de dilatation proche de celui-ci, sont très denses et limitent considérablement la diffusion de lithium.

Cette couche dont l'épaisseur est comprise entre 200 et 500 nm, peut être déposée par pulvérisation cathodique.

### **b) Les matériaux d'électrodes**

Les matériaux d'électrodes doivent posséder une bonne capacité surfacique ou volumique, une bonne cyclabilité et une bonne réversibilité afin d'éviter les chutes de capacité au cours du cyclage. Ils doivent également être bons conducteurs ioniques et électroniques et être stables chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte. L'électrode négative doit en outre posséder un potentiel faible.

#### **i) Les matériaux d'électrode positive**

L'électrode positive peut être amorphe ou cristallisée, toutefois un recuit à des températures élevées est souvent nécessaire afin de cristalliser ces matériaux, ce qui rend l'utilisation de substrat polymère impossible. De façon générale, on peut noter que les laboratoires américains travaillent principalement avec des matériaux d'électrode positive cristallisés alors que les laboratoires français utilisent plutôt des matériaux amorphes ou mal cristallisés, qui permettent bien souvent d'insérer des taux de lithium supérieurs.

Avant l'apparition des oxydes comme électrodes positives dans les batteries conventionnelles, les sulfures de métaux de transition (principalement  $TiS_2$ ) étaient reconnus pour leurs bonnes performances électrochimiques, leur légèreté et leur faible coût. C'est pourquoi les premières études sur les matériaux d'électrode positive pour microbatteries se sont portées sur ce matériau [70].  $TiS_2$  pur est très difficile à préparer sous forme de couche mince à cause de la forte réactivité du titane avec l'oxygène. Par pulvérisation cathodique d'une cible de  $TiS_2$ , on obtient systématiquement des oxysulfures de titane  $TiO_yS_z$  (avec  $y + z \sim 2$  à 3). Dans ce qui suit, nous dénommerons TiOS tout matériau de type  $TiO_yS_z$ . L'oxygène, toujours présent, provient d'une part du matériau de départ (6 à 7% en masse

quelle que soit la pureté annoncée par le fournisseur) et de traces résiduelles dans la chambre de pulvérisation. TiOS fut le premier matériau utilisé comme matériau d'électrode positive dans les microbatteries au lithium. Cette couche, d'une épaisseur comprise entre 1 et 4  $\mu\text{m}$  peut également être déposée par pulvérisation cathodique réactive en partant d'une cible de titane pulvérisée sous atmosphère d'argon et de sulfure de dihydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Le groupe GEMBatt a été le premier à réaliser cette expérience en 1989 [71]. Une couche mince amorphe  $\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{2,8}$  peut intercaler réversiblement 4 ions  $\text{Li}^+$  par groupement formulaire à une densité de courant de  $3 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$  sur une très large fenêtre de potentiel 0,5-3 V/Li . La capacité volumique en décharge après 30 cycles est élevée ( $60 \mu\text{Ah}.\text{cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ) [72], et ces performances ont été largement améliorées depuis cette date. TiOS possède également l'avantage d'absorber les variations de volume induites lors du cyclage grâce à sa morphologie colonnaire et une densité qui est environ 50 à 60% plus faible que le matériau cristallisé correspondant. Ce matériau (lithié ou non) est également bon conducteur électronique et permet une diffusion rapide des ions  $\text{Li}^+$ .

Par ailleurs, d'autres matériaux, à base d'oxydes de métaux de transition présentent de bonnes performances et présentent l'avantage de ne pas être hygroscopiques et d'avoir des potentiels plus élevés par rapport au lithium que le  $\text{TiS}_2$ . Il s'agit notamment de  $\text{LiCoO}_2$  [73, 74],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [73, 75, 76] et  $\text{LiNiO}_2$ . Ces derniers présentent de très bonnes performances lorsqu'ils sont cristallisés, ce qui nécessite un recuit après dépôt entre  $400^\circ$  et  $700^\circ\text{C}$  selon le matériau choisi. Cette étape les rend donc incompatibles avec certains types de substrats.

Les couches minces d'oxyde de vanadium (amorphe ou cristallisé) et ses équivalents dopés présentent également des propriétés intéressantes [77-79].  $\text{V}_2\text{O}_5$  affiche une capacité spécifique des plus attractives, la valeur théorique étant d'environ  $232 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2.\mu\text{m}$  pour une fenêtre de potentiel de 3,8/1,5 V [78]. De plus, il peut facilement être déposé par PVD et ne nécessite aucun recuit.

### ii) Les matériaux d'électrode négative

Le matériau d'anode utilisé dans les microbatteries est le plus souvent le lithium. Dans les accumulateurs conventionnels, employant un électrolyte liquide, l'utilisation du lithium peut provoquer des courts-circuits à cause de la formation de dendrites lors de la recharge. Cependant, l'électrolyte étant solide dans les microbatteries, la formation de dendrite est évitée. De plus, le lithium est un très bon conducteur électronique et possède une capacité spécifique de  $206 \mu\text{Ah}.\text{cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ . Son dépôt, de 3 à 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, est très aisé par évaporation thermique. En outre, le lithium est très réactif ; il requiert donc de prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter son oxydation. Par ailleurs, sa température de fusion étant basse ( $181^\circ\text{C}$ ), son utilisation dans les microbatteries peut poser des problèmes. En effet, une des applications principales des microbatteries est la fourniture d'énergie à des microcircuits électroniques ; ces derniers doivent être assemblés dans certains cas par un procédé de soudure (solder reflow) qui nécessite un passage à  $260^\circ\text{C}$  pendant quelques secondes. Dans ce cas le lithium liquide est extrêmement réactif ; son utilisation est problématique.

Face à ces inconvénients, d'autres matériaux sont étudiés afin de remplacer le lithium métallique. Des alliages à base de lithium de type LiAl, réalisables par pulvérisation cathodique ont été envisagés [80]. Cependant, l'augmentation de volume résultant de l'insertion de lithium lors de la charge est importante et pourrait limiter sa tenue en cyclage.

Pour réduire ces problèmes, l'association d'un matériau alliable et d'un matériau non-alliable susceptible d'accommoder les contraintes intervenants durant la décharge a été envisagée. Ceci a pu être réalisé par co-dépôt de Si-Cu et Si-Co ou bien par dépôt de couches successives alternées de Si-Fe et Si-Co [81].

Une autre solution consiste à utiliser des matériaux dont la variation de volume lorsque le lithium s'insère « reste limitée ». Ces matériaux sont généralement des composés à base d'étain ( $\text{Sn}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SnO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$ ) et/ou de silicium (SiTON : oxynitride d'étain et de silicium [81]). Toutefois, la formation irréversible d'oxydes et/ou de nitrure de lithium lors de la décharge peut être dommageable.

### c) Les matériaux d'électrolyte

Le rôle de l'électrolyte est de permettre le transport des ions lithium d'une électrode à une autre. Pour cela, il est nécessaire que le matériau utilisé possède une conductivité ionique élevée, une faible énergie d'activation et une faible conductivité électronique afin d'éviter toute autodécharge. De plus, il doit être stable chimiquement avec les matériaux d'électrodes et posséder une large fenêtre de stabilité électrochimique afin qu'il n'y ait pas de réaction susceptible d'entraîner la dégradation de l'électrolyte en cours de fonctionnement. Il requiert également une bonne stabilité thermique sur une large gamme de températures afin de ne pas se dégrader durant le procédé de soudage de la microbatterie. Enfin, d'un point de vue mécanique, il est nécessaire que la couche d'électrolyte possède un coefficient de dilatation thermique le plus proche possible de celui du substrat et des autres couches afin d'éviter au maximum l'apparition de fissures dues à des contraintes mécaniques qui pourraient survenir après dépôt et/ou après solder reflow et/ou en fonctionnement.

Les électrolytes sont des matériaux inorganiques qui peuvent se présenter sous forme de solides cristallins «superconducteurs», de verres conducteurs ioniques ou de vitrocéramiques (cristaux conducteurs précipités dans la matrice vitreuse). La majorité des électrolytes utilisés dans les microbatteries sont des verres conducteurs ioniques à base d'oxydes ou de sulfures préparés par pulvérisation cathodique. Ces matériaux possèdent des conductivités, de  $10^{-3}$  à  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ , inférieures à celles des électrolytes liquides ( $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ), mais dont la valeur est compensée par les faibles épaisseurs des couches minces d'électrolyte.

Le matériau le plus utilisé aujourd'hui en tant qu'électrolyte solide dans les microbatteries est le LiPON (breveté par Bates [5]). L'appellation LiPON regroupe en réalité toute une gamme de compositions. Le LiPON est préparé par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sous plasma d'azote pur. La composition chimique du matériau ainsi que ses propriétés électriques dépendent intimement des conditions de dépôt choisies. La meilleure conductivité ionique obtenue pour le LiPON

est de  $3,3 \cdot 10^{-6} S.cm^{-1}$  pour un verre de composition  $Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,46}$  [53]. Il existe également du LiPON boraté : LiPONB, breveté et utilisé par HEF, préparé sous plasma d'azote à partir d'une cible de  $Li_3PO_4$  dopé avec 5% de  $LiBO_2$  [4].

Les propriétés du LiPON ont été largement étudiées au cours des vingt dernières années. Un grand nombre de ces études portent sur des verres massifs de LiPON préparés à partir de poudre de verre de  $LiPO_3$  fondu sous atmosphère d'ammoniacque [59]. Ces études ont pu clairement mettre en évidence le rôle de l'azote dans l'amélioration de ses propriétés. L'une des propriétés améliorées par l'ajout d'azote est l'augmentation de la durabilité chimique qui a été observée par la réduction du taux de dissolution du matériau dans l'eau. Un verre de  $LiPO_3$  possède un taux de dissolution moyen de  $6,7 \cdot 10^{-4} g.cm^{-2}.min^{-1}$  dans l'eau à  $30^\circ C$  alors qu'un verre de LiPON (avec 8% en masse d'azote) possède un taux de dissolution de  $10^{-8} g.cm^{-2}.min^{-1}$  [59]. La dureté Vickers augmente également de façon linéaire avec l'ajout d'azote passant de 2,29 GPa pour  $LiPO_3$  à 5,62 GPa pour le LiPON avec 10% en masse d'azote [59]. Le tableau I.2 présente la dureté Vickers de quelques verres et autres matériaux.

Matériau	Dureté (GPa)
Aluminium	0,15
$Li_3PO_4$	2,29
LiPON	5,62
Borosilicate	5,8
silice	7
Acier	9
Carbure de tungstène	24
Diamant	90

TABLEAU I.2 : Dureté Vickers de quelques verres et autres matériaux (en GPa)

On remarque également que l'ajout d'azote dans le verre affecte directement les températures de transition vitreuse, de ramollissement et de fusion du verre ainsi que son coefficient de dilatation thermique. En effet, une diminution du CTE, de  $182 \cdot 10^{-7} K^{-1}$  à  $143 \cdot 10^{-7} K^{-1}$  est observée lorsque 10% en masse d'azote sont ajoutés. La température de transition vitreuse augmente de  $325^\circ C$  pour le verre exempt d'azote à  $355^\circ C$  pour le verre oxynitruré avec 3% en masse d'azote.

### Structure du LiPON

De nombreuses études structurales ont donc été réalisées sur les matériaux de LiPON ou de NaPON sous forme de verres massifs, afin d'essayer de comprendre les mécanismes intervenant lors de l'ajout d'azote dans ces matériaux. Les unités structurales des verres de phosphates sont constituées de tétraèdres  $PO_4$  dans lesquels tous les atomes d'oxygène ne sont pas tous équivalents. L'entité  $PO_4$  possède deux atomes d'oxygènes pontants (BO) et

deux atomes d'oxygènes non-pontants (NBO). Bunker et al. ont réalisé en 1987 des études par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et Raman des matériaux de NaPON [82]. La RMN MAS du  $^{31}\text{P}$  sur ceux-ci montre que des tétraèdres  $\text{PO}_4$ ,  $\text{PO}_3\text{N}$  et  $\text{PO}_2\text{N}_2$  coexistent dans le réseau vitreux. Plus précisément, pour de faibles concentrations en azote, l'entité  $\text{PO}_4$  prédomine. Quand une quantité d'azote supérieure est ajoutée, les concentrations relatives d'entités  $\text{PO}_3\text{N}$  et  $\text{PO}_2\text{N}_2$  augmentent au détriment de celle de  $\text{PO}_4$  (figure I.12). Il semble ainsi y avoir un remplacement graduel des atomes d'oxygène par des atomes d'azote dans la structure du verre.

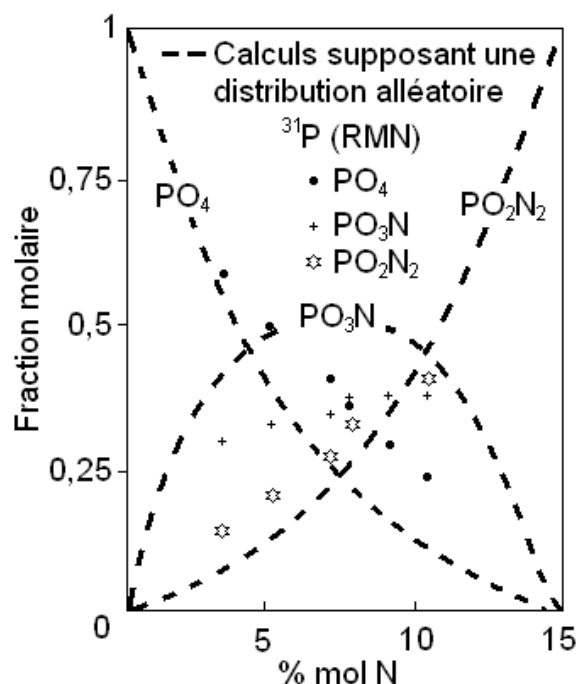


FIGURE I.12 : Fraction molaire des groupements  $\text{PO}_4$ ,  $\text{PO}_2\text{N}_2$  et  $\text{PO}_3\text{N}$  en fonction de la teneur en azote dans les verres de  $\text{NaPO}_3$  [82].

Les résultats de RMN MAS  $^{15}\text{N}$  suggèrent que l'azote rentre dans la structure du verre pour former à la fois des liaisons  $\text{P} = \text{N} - \text{P}$  et  $\frac{\text{P}}{\text{P}} > \text{N} - \text{P}$ . Le nombre d'azotes en coordinence double est trois fois supérieur à celui d'azotes en coordinence triple. La RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  indique que  $\text{Na}^+$  est relié à un oxygène non pontant quelle que soit la teneur en azote. La figure I.13 présente des exemples de réactions de dépolymérisation des chaînes de phosphates proposés par Bunker et al. [82]. Selon ce modèle, le nombre maximum de réticulations (liaisons covalentes additionnelles entre les unités phosphorées) ajoutées pendant la nitruration est d'une réticulation pour deux azotes ajoutés (figure I.13.A) et B)). Il est aussi possible d'observer un nombre inférieur de réticulations entre les chaînes si une réticulation est formée à l'intérieur même d'une chaîne (figure I.13.C)). De plus, des anneaux phosphazène peuvent être formés (figure I.14) pour lesquels trois atomes d'azote sont nécessaires pour former une réticulation. L'azote apparaît donc comme un agent de réticulation dans les verres de phosphates. Or une réticulation partielle du réseau va provoquer une légère diminution du coefficient de dilatation thermique, une augmentation de la



température de fusion du verre et une amélioration de la durabilité chimique des verres de phosphates.

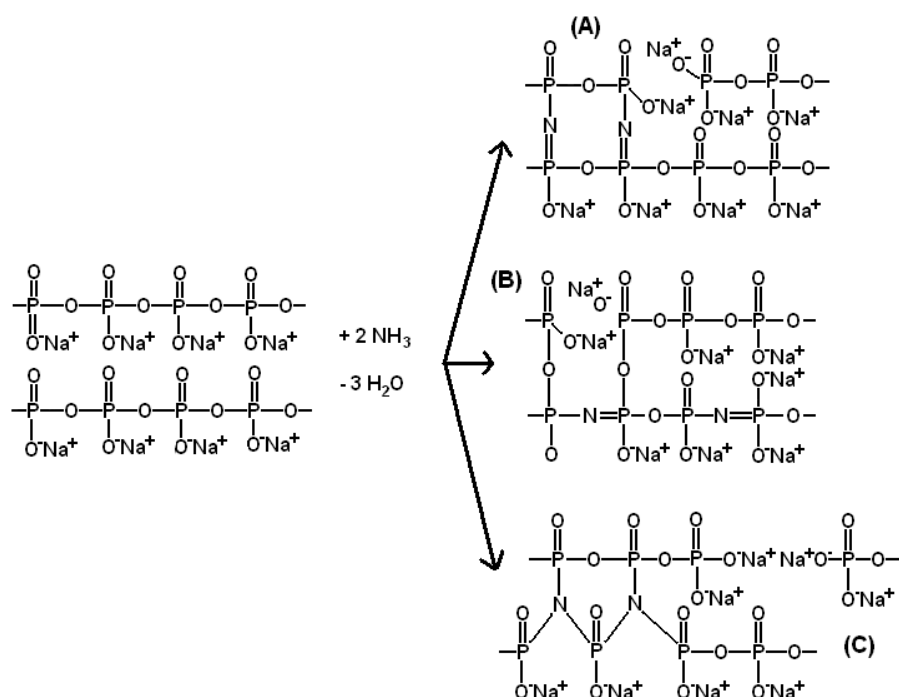


FIGURE I.13 : Structure du NaPON résultant de la réaction de deux chaînes de phosphates adjacentes avec  $\text{NH}_3$  [82].

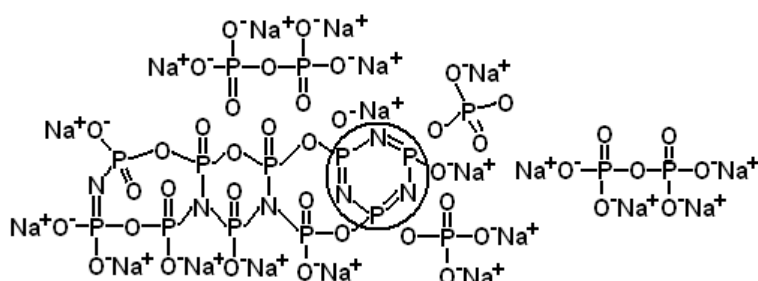


FIGURE I.14 : Modèle structural d'un verre de  $\text{NaPO}_3$  [82].

Les études XPS (Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X) de Day et al. [83, 84] confirment que l'azote est présent sous deux formes différentes :  $P = N - P$  et  $P > N - P$ . Leurs résultats montrent également une diminution systématique du rapport oxygènes pontants (BO)/oxygènes non-pontants (NBO) avec la teneur en azote et concluent que le modèle le plus proche de la réalité correspondrait à un remplacement de l'azote d'autant de NBO que de BO. Il serait ainsi nécessaire que la concentration en azote en coordinence double soit trois fois supérieure à celle en azote en coordinence triple. Ce qui confirme les résultats de Bunker et al. [82]. Grâce à ce modèle il est possible de déterminer la quantité maximum d'azote que l'on peut introduire dans un verre de phosphates. En

supposant que la nitruration va s'arrêter lorsqu'il n'y aura plus de NBO disponible, la formule d'un tel verre serait :  $\text{NaPO}_{1,67}\text{N}_{0,89}$ , ce qui correspond à 13,4% en masse d'azote.

Suite à d'autres études XPS sur des verres massifs de LiNaPON, Marchand et al. ont proposé un mécanisme légèrement différent de Day et al. Ils supposent que le remplacement des oxygènes par l'azote se passe de façon aléatoire au début puis ensuite de façon progressive de manière à faire croître les microdomaines déjà nitrurés (figure I.15).

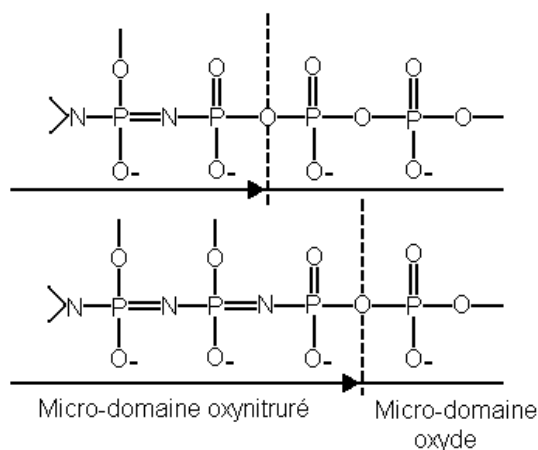


FIGURE I.15 : Mécanisme de nitruration des verres de phosphates proposé par Marchand et al. basé sur la croissance de microdomaines nitrurés.

L'augmentation de la température de transition vitreuse et de la température de ramollissement est une conséquence directe de l'augmentation de la réticulation. La diminution du CTE observée peut être expliquée par une réticulation bien plus grande et donc par une matrice vitreuse « plus forte ». On peut également expliquer l'augmentation de la conductivité ionique par une meilleure réticulation du réseau, et à la diminution de l'énergie électrostatique après nitruration [85] quand les liaisons  $P - O$  sont remplacées par des liaisons  $P - N$  plus covalentes.

### d) Les couches d'encapsulation

L'utilisation de matériaux hygroscopiques et/ou réducteurs (lithium, TiOS...) impose que la microbatterie soit protégée à l'aide de couches protectrices, dite couches d'encapsulation, parfaitement étanche à l'oxygène et à l'humidité.

Une couche de pré-encapsulation de composition  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  peut être effectuée par un dépôt PACVD. Ce procédé d'élaboration repose sur le principe de craquage plasma d'un précurseur gazeux, qui dans ce cas, peut être de l'hexamethyldisiloxane. Puis, l'encapsulation finale est obtenue soit par collage d'un film organique doublé d'une feuille métallique (aluminium), soit par plusieurs couches successives d'un polymère (poly(chloro-P-xylène) jouant le rôle d'isolant électrique, chimique et thermique et de couches métalliques permettant d'obtenir une très bonne étanchéité [6].

Le tableau I.3 présente quelques caractéristiques des différentes couches de l'empilement d'une microbatterie au lithium telle qu'elle est préparée par la société HEF. Il est aisé de remarquer que l'étape limitante du processus de fabrication est le dépôt de l'électrolyte qui peut prendre plus de 2 h. D'un point de vue industriel, il est donc nécessaire d'augmenter la vitesse de dépôt de l'électrolyte. De plus, l'électrolyte possède un CTE relativement élevé comparé aux couches précédentes de l'empilement, il est donc important d'essayer de l'abaisser afin de limiter les contraintes dans les différentes couches minces de l'empilement.

	Matériaux	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Stabilité thermique ou $T(f)$	Temps de dépôt	CTE ( $10^{-7} K^{-1}$ )	Technique de préparation
Substrat	Si	100			30	
	SiO <sub>2</sub>				5	
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				33	
Collecteur	Ti	0,05	1700	1 min	87	
Cathode	TiOS	1	400	1		PVD
Electrolyte	LiPONB	1,5	>250	2 h	140	
Anode	Li	3,5	180	30 min	470	Evaporation
Encapsulation	Polymère + couches métalliques	6		1 h		

TABLEAU I.3 : Principales caractéristiques des matériaux employés par HEF pour la fabrication de microbatteries au lithium [6]

#### I.2.4 Quelques exemples de microbatteries complètes

Le tableau I.4 présente quelques exemples de microbatteries au lithium tout solide étudiées jusqu'à présent. Nous pouvons également ajouter le système électrochimique tout solide Li/0,31 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0,31 Li<sub>2</sub>O-0,38 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>0,5</sub>S<sub>1,4</sub> étudié par A.Levasseur et al. en 1989 [71]. Les couches minces d'oxysulfure de titane ont été cyclées entre 0,5 et 2,5 V/Li avec une densité de courant  $j = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , et présentent une capacité moyenne de 132 mA.h.g<sup>-1</sup> après 600 cycles ce qui correspond encore à 55% de la capacité théorique.

Anode	Electrolyte	Electrode positive	Tension (V)	Courrent ( $\mu A/cm^2$ )	Capacité ( $\mu Ah/cm^2$ )
Li	$Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$	$TiS_2$	2,5	16	45–150 $\mu Ah/cm^2$ [1]
Li	$Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$	$TiS_2$	2,5	16-30	[70]
Li	$Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$	$WO_3 - V_2O_5$	1,8-2,2	16	60 – 92 $Ah/cm^2$ [86]
Li	$LiBO_2$	$In_2Se_3$	1,2	0,1	[86]
Li	$Li_2SO_4 - Li_2O - B_2O_3$	$TiS_xO_y$	2,6	1-60	4–15 $\mu Ah/cm^2$ [71]
Li	$Li_2S - SiS_2 - P_2S_5$	$V_2O_5 - TeO_2$	2,8-3,1	0,5-2	[87]
$LiV_2O_5$	LiPON	$V_2O_5$	3,5-3,6	10	6 $\mu Ah/cm^2$ [86]
$V_2O_5$	LiPON	$LiMn_2O_4$	3,5-1	>2	18 $\mu Ah/cm^2$ [88]
Li/LiI	$LiI - Li_2S - P_2S_5 - P_2O_5$	$TiS_2$	1,8-2,8	300	70 $mAh/cm^2$ [48]
Li	LiBP,LIPON	$LiMn_2O_4$	3,5-4,5	70	100 $mAh/cm^2$ [89]
Li	$Li_{6,1}V_{0,61}Si_{0,39}O_{5,36}$	$MoO_{2,8}$	2,8	20	60 $\mu Ah/cm^2$ [86]
Li	$Li_{6,1}V_{0,61}Si_{0,39}O_{5,36}$	$LiMn_2O_4$	3,5-5	10	33,3 $\mu Ah/cm^2$ [90]
Li	LiPON	$LiMn_2O_4$	4,5-2,5	2-40	11 – 81 $\mu Ah/cm^2$ [91]
Li	LiPON	$LiCoO_2$	4,5-3,5	1-5	130 $\mu Ah/cm^2$ [1]
Li	LiPON	$LiMn_2O_4$	4-5,3	10	10–30 $\mu Ah/cm^2$ [75]
Li	LiPON	$Li - V_2O_5$	1,5-3	2-40	10–20 $\mu Ah/cm^2$ [76]
Li	LiPON	$LiMn_2O_4$	4,3-3,7	~ 800	45 $\mu Ah/(cm^2 \cdot \mu m)$ [92]
SnO	$Li_{6,1}V_{0,61}Si_{0,39}O_{5,36}$	$LiCoO_2$	2,7-1,5	10-200	4-10 $\mu Ah/cm^2$ [86]

TABLEAU I.4 : Différents exemples de microbatteries étudiées jusqu'à présent et leurs caractéristiques [86]

## I.2.5 L'engouement industriel pour les microbatteries au lithium

### a) Les acteurs majeurs

#### ■ Le pôle HEF R&D/CEA/ Grenoble, France

HEF R&D est la seule société européenne présentant des prototypes avancés de microbatteries au lithium tout solide [93]. Elle exploite le brevet CNRS déposé par le groupe GEMBatt suite à un transfert industriel, HEF a développé une machine pilote capable de produire jusqu'à 300 microbatteries de type Li/LiPONB/TiOS par jour (figure I.16) [3]. Cette machine est équipée de cinq chambres de dépôt, chacune connectée à une boîte à gants centrale qui permet de passer d'une chambre à l'autre ou de positionner les masques. Les performances électrochimiques des microbatteries sont de l'ordre de  $50 \mu A.h.cm^{-2}.\mu m^{-1}$  pour une densité de courant de  $10 \mu A.cm^{-2}$  entre 1,6 et 2,8 V et de  $25 \mu A.h.cm^{-2}.\mu m^{-1}$  pour une densité de courant de  $200 \mu A.cm^{-2}$ .

En 2003, HEF R&D s'est associé au CEA Grenoble (LiTEN) en créant un laboratoire commun afin de développer certaines applications comme l'incorporation des microbatteries à des microsystèmes en utilisant la technologie « above IC ».

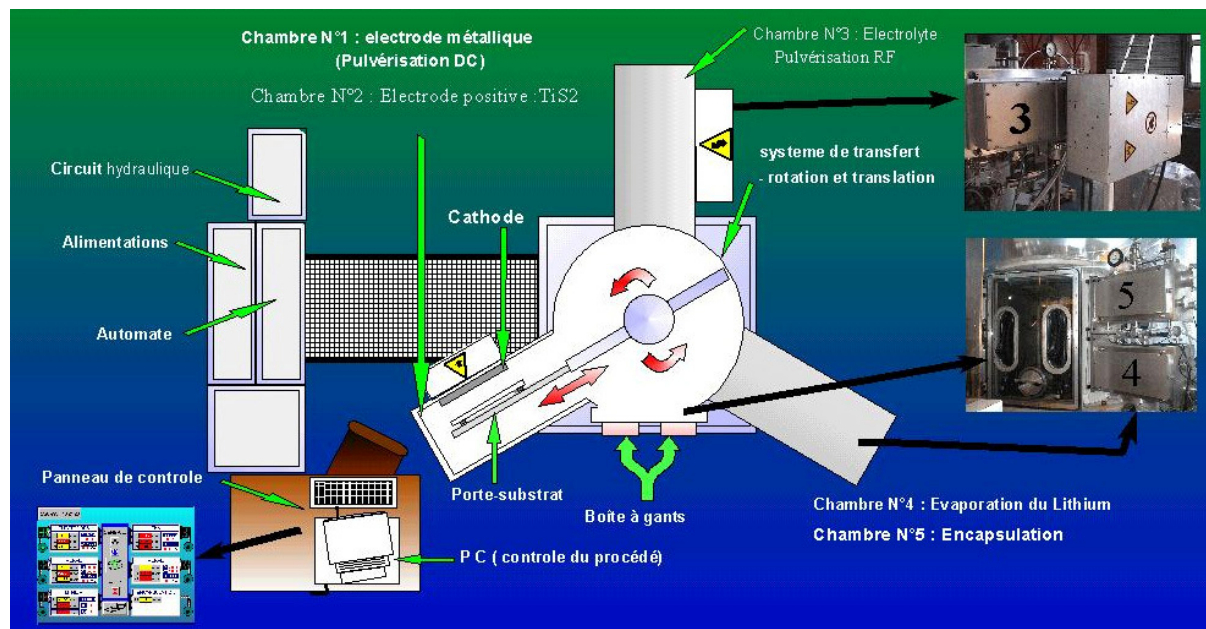


FIGURE I.16 : Vue de dessus de la machine pilote HEF montrant les différentes étapes de l'élaboration d'une microbatterie au lithium.

■ Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Tennessee, États-Unis

Oak Ridge National Laboratory est un laboratoire de recherche national américain [94], dont l'équipe de J.B. Bates a préparé, développé puis breveté le LiPON. Ce groupe de recherche a ensuite créé la société « Oak Ridge micro-energy Incorporation » afin de développer des microbatteries

★ Oak Ridge micro-energy Incorporation, Tennessee, États-Unis

Cette entreprise a été créée par J.B. Bates et dérive de l'ORNL [95]. Elle développe des microbatteries au lithium et lithium-ion. Les microbatteries au lithium sont de type  $LiCoO_2$  ou  $LiMn_2O_4$  ou  $V_2O_5/LiPON/Li$ . Les lithium-ion sont de type  $LiCoO_2/LiPON/Sn_3N_4$  ou  $Zn_3N_2$ . Elles sont cyclées entre 3 et 4,2 V à une densité de courant de  $100 \mu A.cm^{-2}$ . La capacité mentionnée est de  $64 \mu A.h.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ .

★ Cymbet, Minnesota, États-Unis

Cette entreprise, fondée en 2000, est rapidement devenue un acteur important en matière de fabrication de microbatteries. L'entreprise a reçu fin 2008, le trophée « Best of

Sensors Expo 2008 », décerné par le journal Sensors, pour leur microbatterie EnerChip CC®. Cette batterie, de type LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li, fonctionne entre 2,5 et 3,8 V et peut fournir jusqu'à 60  $\mu\text{A}$  sur plus de 5000 cycles [96].

★ Excellatron, Georgia, Etats-Unis

Cette entreprise s'appuie sur les études de J.B. Bates. Elle propose des microbatteries au lithium et lithium-ion de type LiCoO<sub>2</sub> ou LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/LiPON/Li ou Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En utilisant du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comme électrode positive, la capacité annoncée est d'environ 115  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ , quand le cyclage est effectué entre 1,5 et 3,5 V. Excellatron semble posséder une machine pilote capable de produire 10 000 microbatteries par mois [97].

★ Infinite power solutions, Colorado, Etats-Unis

Cette société annonce la possibilité de produire des millions de microbatteries tout solide par an. Elle utilise également les brevets provenant de Oak Ridge depuis 2001 et leurs batteries sont préparées principalement par PVD. Leur dispositif LIFE\*STAR®, de type LiCoO<sub>2</sub> ou V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/LiPON/Li, possède une capacité de 40  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  (avec V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) pour une densité de courant de 200  $\mu\text{A.cm}^{-2}$  entre 3 et 4,2 V, 10 000 cycles et une autodécharge de 1% par an. La société a récemment signé un accord avec Lockheed Martin pour utiliser ses batteries dans des produits à applications civiles ou militaires [98].

★ Front Edge Technology incorporation, California, Etats-Unis

Cette société créée en 1994, exploite également les brevets de l'équipe de Bates. Elle a développé des batteries NanoEnergy® de type LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li fournissant des capacités de 0,9  $\text{mAh.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  pour une densité de courant de 0,5 mA à 4,2 V, elle présente une perte de capacité de 10% sur plus de 1 000 cycles. Elle est actuellement en train de développer une chaîne de production, destinée à produire 200 000 pièces de 1 mAh NanoEnergy ® par an [99].

★ Planar Energy devices, Floride, Etats-Unis

A l'image de Oak Ridge microenergy, cette société a été fondée en 2007 par le groupe du département Energie du «National Renewable Energy Laboratories» situé dans le Colorado. Elle a développé un procédé de dépôt électrochimique permettant de déposer le lithium en tant que première couche de l'empilement, de façon à augmenter la surface de contact avec l'électrolyte et à la protéger. Cette nouvelle société a également acquis en 2008 le droit d'utiliser la technologie de Oak Ridge Microenergy Inc.

■ Nuricell Incorporated, Corée du Sud

Cette société, fondée en 2000, est une émanation du «Korean Institut of Science and Technology». En 2004, le groupe pétrolier GS Caltex est devenu actionnaire majoritaire de la société. Aujourd'hui, elle développe des microbatteries tout solide de type  $\text{LiCoO}_2\text{LiPONLi}$  qui fonctionnent entre 3,8 et 4 V et fournissent une capacité de  $50 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  avec les dimensions suivantes : 20 mm x 20 mm x 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [100].

**b) Applications potentielles**

★ Sources d'énergie de secours

Pour de nombreuses applications, il est préférable d'avoir une solution d'énergie de secours qui puissent retenir les données de la mémoire SRAM (Static Random Access Memory) et surtout permettre à l'horloge en temps réel (RTC) de continuer à fonctionner dans l'éventualité d'une coupure d'alimentation du système (exemple type des téléphones portables). Actuellement cette fonction est assurée par une pile-bouton, mais les microbatteries pourraient devenir une alternative idéale grâce à leur faible volume qui les rend intégrables dans des microcircuits.

★ Alimentation pour étiquettes intelligentes

L'identification par fréquence radio (RFID) s'est généralisée après avoir fait ses preuves lorsqu'elle est intégrée aux anti-démarrateurs de véhicules ou aux systèmes de contrôle d'accès. Elle intervient dans diverses applications liées à la collecte de péages autoroutiers à distance, au transport mais aussi à la gestion de l'approvisionnement, l'identification des animaux domestiques et à la gestion de parcs d'ordinateurs, livres, etc. Les systèmes RFID actifs, comprennent à la fois un récepteur et un transmetteur, ce qui nécessite une source d'énergie afin de mesurer, sauvegarder ou transmettre les données. Actuellement, la société TechnoPlus commercialise déjà des étiquettes équipées de batteries de type  $\text{Li/polymère/MnO}_2$ , destinées par exemple, à être utilisées dans les transports en commun. Le marché des étiquettes RFID va incontestablement augmenter au cours des prochaines années. Toutefois, pour être utilisées pour ce type d'applications, les microbatteries devront répondre à un cahier des charges strict, notamment en termes de coûts.

★Alimentation de microcapteurs autonomes

Les microcapteurs sont des systèmes pouvant fonctionner sans fil ; ils sont composés d'un capteur, d'un microprocesseur et d'un transmetteur. L'énergie nécessaire au fonctionnement de ces systèmes peut être envisagée sous deux formes : soit une microbatterie est suffisante pour alimenter le dispositif en période de mesure et de transmission pendant des années, soit ce n'est pas le cas, et il sera donc nécessaire de coupler la microbatterie à un système de récupération d'énergie qui pourra être solaire, vibrationnel ou thermique. A l'heure actuelle, les microbatteries ne permettent pas d'alimenter de tels dispositifs. Toutefois, grâce à leur durée de vie élevée, leur faible autodécharge et leur rendement énergétique élevé, elles paraissent totalement adaptées pour stocker l'énergie récupérée.

★Applications médicales

Les avancées dans le domaine médical ont beaucoup progressé avec la miniaturisation des systèmes électroniques ; les microbatteries pourraient être utilisées pour de nombreuses applications. De nouvelles méthodes transdermiques pour délivrer les médicaments deviennent envisageables. Un nouveau marché pour des détecteurs portables permettant de mesurer la température du corps, les pulsations, etc. devrait émerger. On peut aussi noter l'apparition des cellules d'analyse endoscopiques (micro-caméra), des anneaux implantables dans le cerveau pour créer des stimuli nerveux, des systèmes flexibles pour stimuler la rétine ou bien le nerf cochléaire (pour les systèmes auditifs) [101].

★Sécurisation des cartes à puces

La sécurisation des cartes à puce est l'une des premières applications envisagées pour l'utilisation des microbatteries. Un nouveau type de carte à puce a ainsi été imaginé, dans laquelle la présence d'une microbatterie permettrait d'éviter toute intrusion dans la puce dès qu'une anomalie est détectée.





---

**Chapitre II**  
**Techniques de préparation et de**  
**caractérisation**

---



Ce chapitre débute par une présentation de la technique de dépôt de couches minces employée durant cette étude : la pulvérisation cathodique. Ensuite le bâti de dépôt présent au laboratoire ainsi que les différentes méthodes de préparation des échantillons et des cibles y sont décrits. Les conditions de dépôt sont également mentionnées.

La deuxième partie du chapitre concerne les techniques de caractérisation de matériaux massifs ou en couches minces utilisées pour cette étude. Toutes les techniques utilisées ainsi que les informations obtenues sont présentées. Le principe de plusieurs de ces techniques est également rappelé. Ainsi l'analyse CHNS (analyse permettant le dosage des éléments C, H, N et S), technique récemment acquise par le laboratoire permettant de doser de façon précise la concentration en azote, sera explicitée. Le principe des techniques de mesures de coefficient de dilatation des matériaux massifs et en couches minces, respectivement la dilatométrie et la profilométrie optique en température sera également détaillé. Enfin le principe de mesure de la conductivité ionique par impédance complexe sera exposé. Finalement, la mise au point de l'automatisation de cette technique sera également développée.

### **II.1 La pulvérisation cathodique**

Il existe plusieurs techniques d'élaboration des couches minces par PVD (Physical Vapor deposition). On peut citer : l'évaporation, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), l'ablation laser, les dépôts par faisceau d'ions, la pulvérisation cathodique, etc. Durant notre étude, nous avons uniquement utilisé cette dernière technique dont le principe est rappelé ci-dessous.

#### **II.1.1 Généralités**

Le phénomène de la pulvérisation a été observé pour la première fois par W.R. Grove en 1852 [102]. Il a découvert qu'en créant une décharge électrique entre deux électrodes sous pression réduite de gaz inerte, une fine couche du matériau de la cathode avait recouvert l'anode. Cette technique a peu évolué jusque dans les années 1950, puis a connu un essor considérable grâce à la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu et aux avancées technologiques dans ce domaine, notamment les systèmes de pompage. Aujourd'hui, cette technique est largement utilisée au niveau industriel pour la réalisation de revêtements métalliques et céramiques sous forme de couches minces.

Le principe de pulvérisation cathodique repose sur un principe simple : sous l'effet d'un bombardement de particules énergétiques (atomes ionisés), des ions, des molécules et essentiellement des atomes du matériau à déposer sont éjectés et une partie va se déposer sous forme de couche mince sur un substrat placé en vis-à-vis.

#### **a) Le plasma**

Les ions peuvent provenir soit d'une source d'ions (canon à ions par exemple), soit d'un plasma. Le plasma est créé par décharge luminescente lorsqu'une différence de potentiel

est appliquée entre deux électrodes sous pression réduite de gaz. Ce gaz est appelé gaz plasmagène ou de décharge. Cette décharge va provoquer l'ionisation du gaz. Les électrons libres contenus dans le plasma sont accélérés par le champ électrique et percutent d'autres atomes ou molécules du gaz qui vont s'ioniser à leur tour et permettre la création d'ions positifs. Ces ions positifs sont ensuite accélérés vers la cathode pour créer le phénomène de pulvérisation.

On peut séparer les différentes zones d'une décharge lumineuse en quatre grandes parties : (figure II.1) [103]:

- une première zone de charges positives appelée gaine ionique ou espace cathodique. A basse pression, le libre parcours moyen des ions est largement supérieur à l'épaisseur de la gaine ionique, il n'y a donc pas de collision et par conséquent pas de création de photons dans cette zone. Cette zone apparaît alors comme une zone sombre.
- une zone de leur négative avec présence de nombreux électrons. Ces électrons provoquent des collisions et vont permettre l'éjection de photons ainsi que l'ionisation des atomes de gaz utiles à la pulvérisation.
- La colonne positive : zone où l'équilibre est atteint entre les flux d'ions et d'électrons.
- La zone anodique : l'anode attire les électrons et repousse les ions de la décharge, il y a donc création d'une gaine de charge négative.

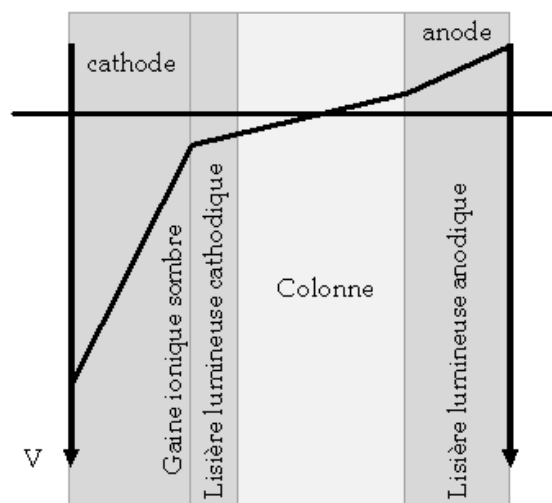


FIGURE II.1 : Zones de plasma entre la cathode et l'anode d'une décharge lumineuse [103]

### b) Le phénomène de pulvérisation

Sous l'effet du champ électrique, les ions positifs sont attirés par la cathode (ou cible) et entrent en collision avec cette dernière. Le plasma est alimenté par l'émission d'électrons secondaires provenant du bombardement. Les différents mécanismes pouvant intervenir durant cette collision sont illustrés en figure II.2. Les atomes, ions ou molécules éjectés se condensent alors sur le substrat placé en regard de la cible pour former le dépôt.

Le procédé de pulvérisation correspond alors à un transfert de quantité de mouvement qui s'effectue lorsque l'énergie transférée de l'ion incident vers un atome de la surface au moment de la collision est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible.

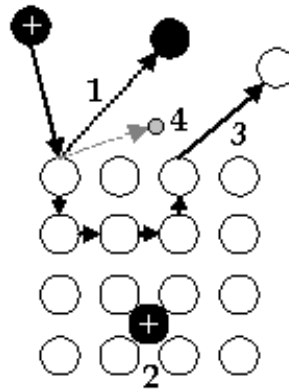


FIGURE II.2 : Principaux mécanismes issus de l'interaction d'un ion énergétique et d'une surface : (1) Réflexion élastique de l'ion neutralisé (neutre énergétique), (2) Implantation ionique, (3) Expulsion d'un atome de la surface : pulvérisation, (4) Emission électronique «secondaire» [104]

### c) Le dépôt

Le processus de condensation des atomes sur le substrat peut se décomposer en trois étapes [103]:

- la nucléation : les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec celui-ci et se meuvent sur toute la surface. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment des nuclei. Ces nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils peuvent être adsorbés par un nuclei existant ou être piégés dans un site à basse énergie. Après avoir atteint une taille critique, ces nuclei deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.
- la formation de l'interface : les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. La taille moyenne des îlots de nucléation dépend d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topographie et la nature chimique des substrats. Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées et peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.
- la croissance : la dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper en agglomérats. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par l'augmentation de la mobilité

de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est par exemple obtenue en augmentant la température du substrat.

Parmi les paramètres gouvernant le dépôt, la température du substrat, la nature du gaz ainsi que le débit utilisé et l'énergie cinétique des espèces sont les principaux facteurs. On peut également citer les propriétés de surface du substrat (couches superficielles, topographie). Enfin les paramètres suivants peuvent également jouer un rôle plus ou moins important :

- les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte,
- la composition des gaz résiduels,
- la puissance appliquée,
- la tension de polarisation du porte-substrat,
- la densité de courant,
- la géométrie de l'ensemble,
- la nature du substrat.

### **d) La pulvérisation cathodique en atmosphère neutre et en atmosphère réactive**

Le gaz utilisé durant le dépôt joue un rôle primordial sur la composition, la morphologie et la structure des couches minces déposées. Lorsqu'un gaz neutre inerte est utilisé, comme l'argon, les ions du plasma sont uniquement utilisés pour bombarder la cible ; la composition de la couche mince est alors assez voisine de la cible. L'argon est le plus souvent employé en pulvérisation cathodique car il possède de nombreux avantages :

- faible énergie d'ionisation (facilité d'amorçage du plasma)
- masse des atomes d'argon idéale (lors d'une collision, plus les atomes ont des masses proches plus le transfert d'énergie entre les atomes sera important)
- très faible réactivité chimique
- faible prix

A l'inverse, on peut remplacer complètement ou en partie le gaz neutre par un gaz réactif, comme l'oxygène ou l'azote, on parle alors de pulvérisation cathodique réactive. Dans ce cas, les atomes de la cible vont se combiner aux atomes réactifs du gaz pour former la couche mince. Cette technique peut être employée :

- soit pour préparer des couches minces de composition différente de celle de la cible. Ainsi, il est possible de préparer une couche mince d'oxyde en pulvérisant une cible du matériau métallique sous atmosphère d'oxygène. Exemple :  $\text{TiO}_2$  peut être déposé à partir d'une cible de titane sous atmosphère d'oxygène.
- soit pour maintenir la composition d'une couche mince proche de celle de la cible lorsqu'un des éléments est très volatil.

Pour notre étude, nous avons employé la technique de pulvérisation cathodique soit sous argon pur afin de préparer des couches minces d'oxydes soit sous azote pur pour la préparation de couches minces d'oxynitrides.

### **II.1.2 Les décharges diodes**

Les décharges diodes sont classées en fonction de la position de leur fréquence d'excitation par rapport aux fréquences plasma : on peut alors différencier les décharges diodes continues « DC », les décharges basses fréquences « BF » ( $f = 20$  à  $200$  kHz) et les décharges radio fréquences « RF » ( $f = 1$  à  $300$  MHz) [103].

#### **a) Décharges diodes continues (DC)**

C'est la technique la plus simple pour déposer des matériaux conducteurs. Dans ce cas, une différence de potentiel continue (de 100 V à 10 kV) est appliquée entre les deux électrodes : la cible (cathode portée à une tension négative) et l'anode (porte-substrat et ensemble de la chambre de dépôt). Lors de l'impact des ions positifs sur la cible, les ions du plasma se neutralisent. Lorsque la cible est métallique, il y a compensation de charge par l'apport d'électrons via le circuit extérieur. Si la cible (ou la couche de surface créée) est isolante, il y a accumulation de charges à la surface de la cible qui ne peut pas être compensée par le circuit extérieur ; il y a donc arrêt de la pulvérisation et du plasma à cause de la répulsion de surface engendrée par l'accumulation des charges positives. Ceci entraîne également un risque accru de fissuration de la cible.

Une des solutions à ce problème consiste à travailler en mode DC pulsé. Dans ce cas, la cible est polarisée négativement pendant un temps limité, période durant laquelle la pulvérisation a lieu et où la cible recouverte d'une couche isolante se charge positivement. Ces charges sont ensuite dissipées au travers du plasma en polarisant positivement la cible pendant une très courte période, de l'ordre de quelques  $\mu s$ . Une autre solution proposée pour déposer des matériaux isolants est la pulvérisation cathodique radio-fréquence.

#### **b) Décharges diodes radio-fréquence (RF)**

Cette technique qui permet de pulvériser tous types de matériaux inorganiques consiste à remplacer le champ électrique continu utilisé en pulvérisation DC par un champ électrique alternatif à haute-fréquence. Sous un champ électrique couplé de manière capacitive à un générateur haute-fréquence, la cible se polarise négativement, c'est ce que l'on appelle la tension d'auto-polarisation  $V_c$ . Le principe de la pulvérisation cathodique radio-fréquence repose sur la différence de mobilité des ions et des électrons dans un champ haute-fréquence. Sous sa présence, les ions sont sensibles qu'à la tension d'auto-polarisation  $V_c$ . Les électrons, quant à eux, sensibles au champ haute-fréquence neutralisent la cible durant l'alternance négative. (figure II.3)



Dans le cadre de ce travail, les matériaux étudiés étant isolants, la technique de pulvérisation cathodique radio-fréquence a été employée.

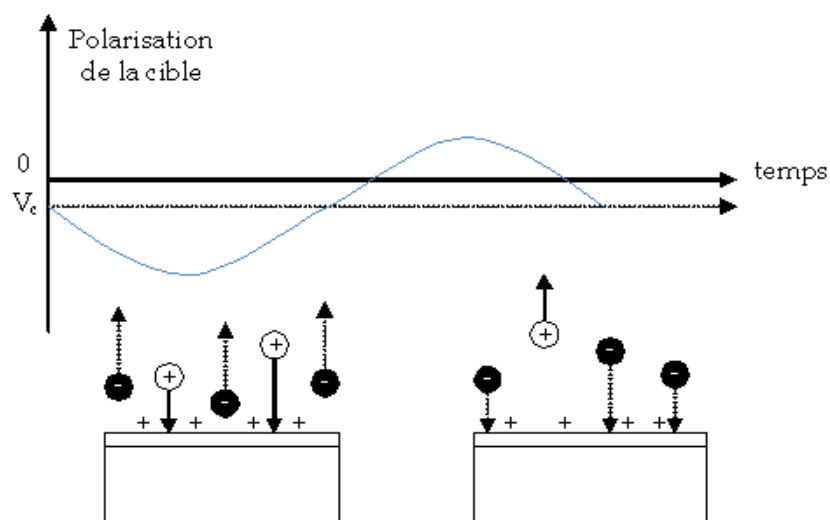


FIGURE II.3 : Principe de la pulvérisation cathodique radio-fréquence [104]

### II.1.3 L'effet magnétron

Deux principaux problèmes peuvent apparaître avec un procédé diode : une vitesse de dépôt faible et la préparation de revêtements poreux. En pulvérisation cathodique «simple», le plasma est entretenu par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons ne rencontrant pas de molécule de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode. Le taux d'ionisation est donc plutôt faible, ce qui induit de faibles vitesses de dépôt.

Pour résoudre ce problème, il est possible d'ajouter un dispositif magnétron en dessous de la cible, qui consiste en deux aimants concentriques de polarité inverse (figure II.4). De cette façon, les lignes de champ se referment au sein de la phase gazeuse pour créer un champ magnétique parallèle à la surface de la cible. Les électrons secondaires sont alors piégés, ce qui augmente considérablement la fréquence de collision atome-électron et l'ionisation des atomes de gaz au voisinage de la cathode et par conséquent la vitesse de pulvérisation. Ainsi, par ce principe, cette technique permet non seulement de réduire la pression de travail (dix fois plus faible qu'en pulvérisation DC) et donc d'obtenir des films denses et d'une plus grande pureté. Toutefois, le confinement des électrons sur certaines zones a pour inconvénient de provoquer une érosion non uniforme de la cible de pulvérisation (voir figure II.4).

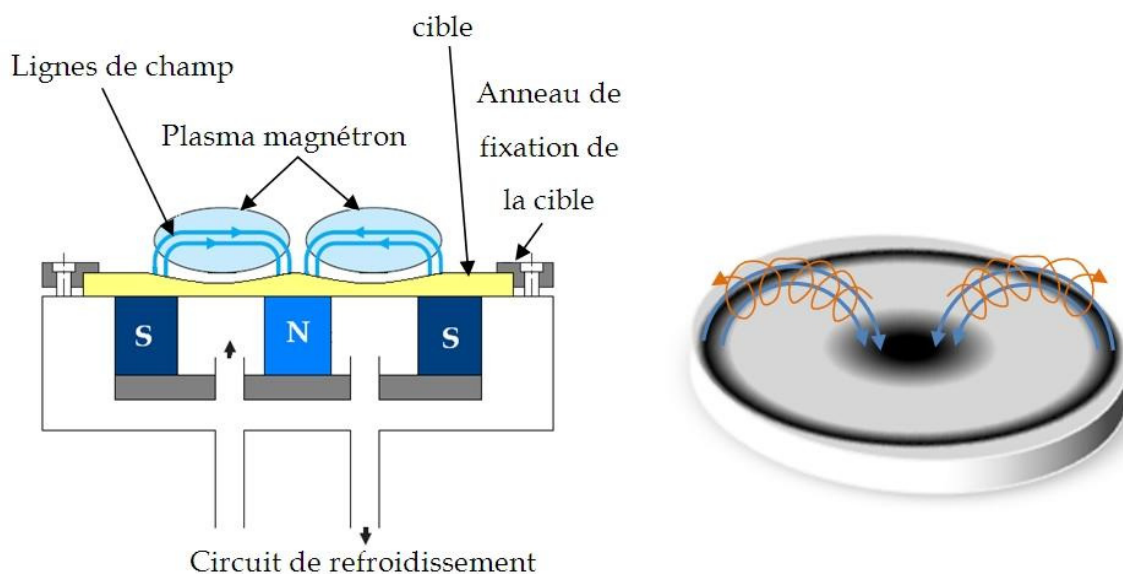


FIGURE II.4 : Schéma d'une cathode magnétron et d'une cible érodée par le phénomène

Tous nos dépôts ont été réalisés à l'aide d'une cathode magnétron afin de bénéficier d'une plus grande vitesse de dépôt pour nos films isolants.

#### II.1.4 Méthode de dépôt utilisée dans ce travail

##### a) Appareillage

Toutes les couches minces réalisées durant cette étude ont été réalisées par pulvérisation cathodique radio-fréquence avec cathode magnétron dans la machine de dépôt «Plassys» du groupe 2 de l'ICMCB (figure II.5). L'enceinte de pulvérisation s'ouvre directement dans une «boite à gants» qui est sous atmosphère d'argon contrôlée, ce qui permet de protéger les couches minces de l'humidité et de l'air (figure II.6).

##### b) Préparation des cibles

Les cibles de pulvérisation ont été préparées en compactant environ 15 g du mélange de poudre souhaité sous une pression de  $2 \cdot 10^7 Pa$  pendant 2 minutes. Le diamètre des cibles est de 5 cm et leur épaisseur varie entre 3 et 5 mm. Afin d'améliorer leur tenue mécanique, les cibles subissent un recuit pendant 24 h à des températures variant entre  $400^\circ$  et  $800^\circ C$  selon leur composition. Les cibles sont ensuite broyées et de nouveau pressées. Elles sont ensuite recuites pendant 24 h à une température égale ou inférieure à la précédente. Ces étapes sont nécessaires afin d'obtenir des cibles suffisamment denses et dures pour être manipulées et installées sur la cathode et afin de diminuer les risques de formation de fissures lors du dépôt. De façon à améliorer le contact thermique entre la cathode et la cible, une pâte thermique à base de silicone a été utilisée.

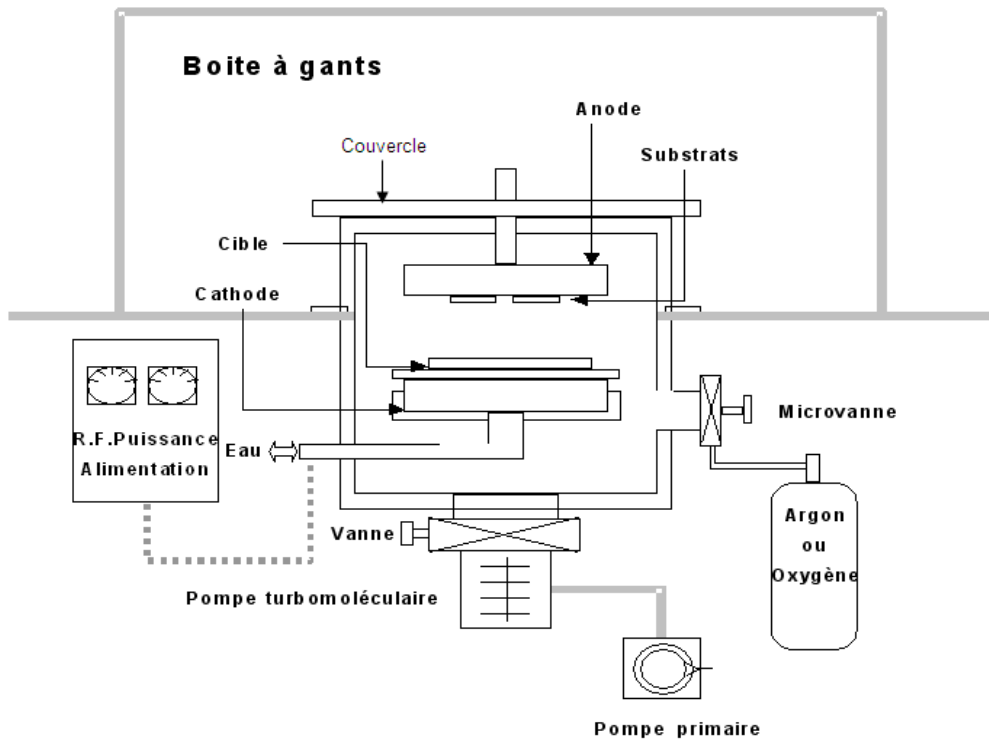


FIGURE II.5 : Schéma du dispositif de pulvérisation utilisé durant la thèse [105]

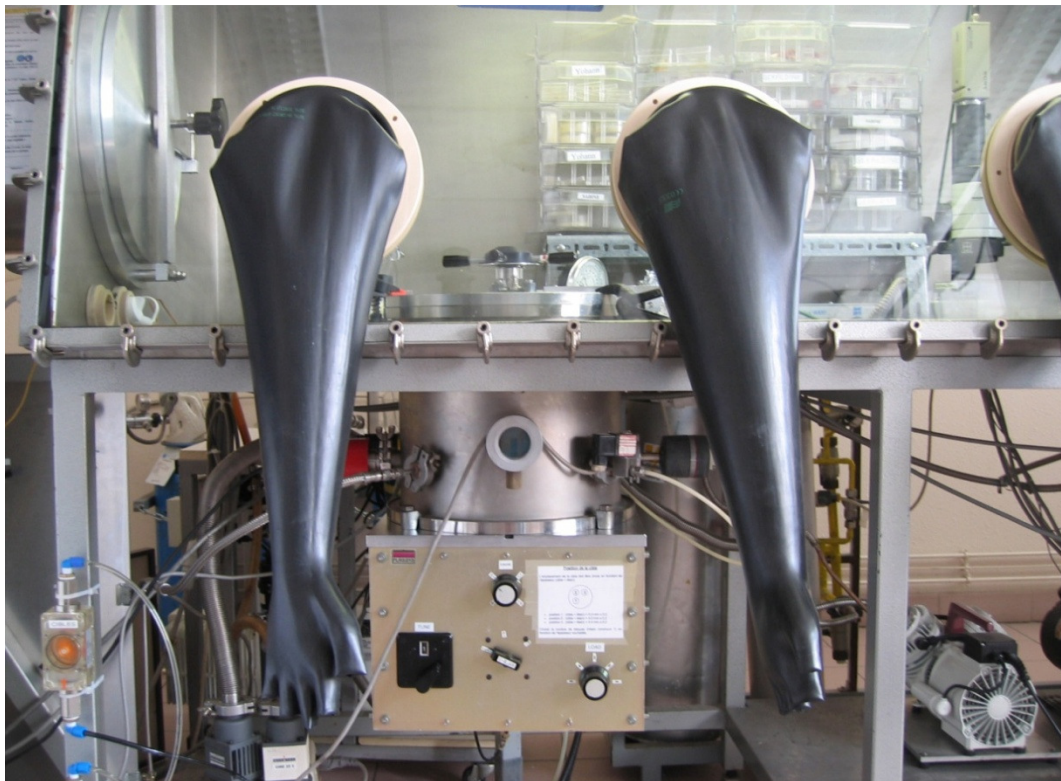


FIGURE II.6 : Enceinte de pulvérisation utilisée, directement connectée à la boîte à gants

### c) Substrats

Les substrats sont placés sur un plateau dont la rotation permet d'effectuer des dépôts dans différentes conditions sans interrompre le plasma. Ils sont au potentiel flottant. Les différents types de substrats utilisés sont : du carbone vitreux, du silicium, des lames de verre, du papier d'aluminium et des disques d'acier inoxydable, suivant le type de caractérisation envisagée. Selon les substrats, ils sont soit lavés à l'eau puis à l'acétone, soit nettoyés à l'aide d'un dégraissant puis rincés à l'eau. Enfin les substrats sont séchés à l'étuve avant tout dépôt. Les substrats sont maintenus en position sur le disque rotatif à l'aide de ruban adhésif polyimide.

### d) Conditions de dépôts

Avant d'effectuer les dépôts, l'enceinte de pulvérisation est mise sous vide ( $5.10^{-5} Pa$ ) par pompage turbomoléculaire pendant une nuit. Puis le gaz de décharge (argon ou azote) est introduit. Une pré-pulvérisation est systématiquement réalisée avant d'effectuer les dépôts afin d'éliminer l'extrême surface de la cible qui peut être polluée. Les dépôts sont effectués à «température ambiante»; c'est-à-dire sans chauffage intentionnel des substrats. La température maximale atteinte par les substrats est d'environ  $50^{\circ}C$  pour les échantillons étudiés (déterminée à l'aide de bandes thermiques adhésives). La distance cible-substrat est de 6 cm. Les débits de gaz introduits sont fixés par des débitmètres. Une vanne de laminage permet de faire varier la pression totale de l'enceinte.

Les conditions de dépôt utilisées sont les suivantes :

- Puissance :  $2 W.cm^{-2}$
- Pression totale :  $0,6 Pa$
- Débit d'argon : 0 ou  $20 mL.min^{-1}$
- Débit d'azote : 0 ou  $20 mL.min^{-1}$

## II.2 Techniques de caractérisation

Afin d'analyser les matériaux massifs et en couches minces, nous avons eu recours à un ensemble de techniques de caractérisation. La caractérisation de nos matériaux s'avère souvent difficile à cause d'une part de la présence d'éléments légers (Li, B, O, N...) et de l'hygroscopicité de nos matériaux, et d'autre part des masses et des épaisseurs très faibles de matériau à analyser (pour les couches minces). Le tableau II.1 regroupe les différentes techniques de caractérisation employées. Il est également indiqué si les analyses ont été réalisées sur les matériaux massifs ou sur les couches minces, et dans ce dernier cas quel substrat a été utilisé.

## Chapitre 2 : Techniques de préparation et de caractérisation

Techniques de caractérisation	Informations obtenues	Echantillon analysé
Microscopie électronique à Balayage (MEB)	Morphologie des poudres ou des couches minces	Matériaux massifs et couches minces déposées sur substrat silicium
Diffraction de Rayons X (DRX)	Caractérisation structurale	Matériaux massifs et couches minces déposées sur silicium
Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS)	Informations sur l'environnement local des éléments	Couches minces déposées sur silicium
Inductive Coupled Plasma (ICP)	Caractérisation chimique	Matériaux massifs et couches minces déposées sur verre
Microsonde de Castaing	Caractérisation chimique	Matériaux massifs et couches minces déposées sur silicium
Analyse CHNS	Analyse de la quantité d'azote	Matériaux massifs
Spectroscopie d'Impédance Complexe	Conductivité ionique	Matériaux massifs et couches minces déposées sur verre
Dilatométrie	Mesure du coefficient de dilatation thermique	Matériaux massifs
Profilométrie optique en température	Mesure du coefficient de dilatation thermique	Couches minces déposées sur wafer de silicium
Microindentation	Mesure de la dureté	Couches minces déposées sur silicium
Profilomètre mécanique	Epaisseur des couches minces	Couches minces déposées sur silicium

TABLEAU II.1 : Ensemble des techniques de caractérisation utilisées ainsi que les informations obtenues.

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

- avec M. Lahaye et C. Labrugère, du Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMa) pour les analyses en microsonde de Castaing, Spectroscopie Auger et spectroscopies XPS respectivement,
- avec D. Denux de l'ICMCB pour les mesures de dilatométrie,
- avec A. Bosseboeuf et J.L. Perossier de l'Institut d'Electronique Fondamentale à Orsay pour les mesures de profilométrie optique sur couches minces,
- avec C. Denage de l'ICMCB pour la Microscopie Electronique à Balayage haute résolution (réalisé au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux de Bordeaux (LCTS)),
- avec L. Etienne de l'ICMCB pour les analyses ICP,
- avec P. Rosa de l'ICMCB pour les analyses CHNS,
- avec F. Ledrappier de HEF R&D pour les mesures de microindentation.

La plupart des matériaux étudiés étant hygroscopiques, de nombreuses précautions ont été prises afin d'éviter toute pollution ou contamination de surface. Une valise de transfert a ainsi été utilisée pour les analyses XPS, permettant un transfert sans que les couches minces ne soient en contact avec l'air. Les couches minces analysées par diffraction de Rayons X ont été préparées en boîte à gants étanche dans une cellule de mesure dite adhoc. Les mesures de microindentation, qui durent moins d'une minute ont été réalisées à l'air. Pour les mesures de conductivité ionique, les échantillons ont été installés en boîte à gants dans des cellules de mesure étanches, évitant tout contact avec l'air avant ou pendant la mesure.

Afin de déterminer la composition chimique des couches minces, nous avons couplé des analyses par microsonde de Castaing aux résultats d'analyses ICP (Inductive Coupled Plasma). Pour cela, les couches minces déposées sur verre ont été dissoutes dans de l'acide chlorhydrique dilué. Cette technique permet de déterminer de façon précise les concentrations en lithium, bore, soufre et aluminium. Les analyses par Microsonde de Castaing ont ensuite été réalisées sur une couche mince déposée sur silicium. Cette technique ne permettant pas de doser le lithium, les concentrations obtenues par ICP ont ainsi servi de référence lors du traitement des données. Les mesures ont été faites à trois tensions de faisceau différentes : 7, 10 et 15 kW afin de faciliter l'identification du silicium du substrat par rapport à celui contenu dans la couche mince.

Concernant l'analyse chimique des matériaux massifs, outre l'ICP, nous avons principalement utilisé la technique d'analyse CHNS permettant de doser de façon très précise la concentration en azote des poudres (détaillée dans ce chapitre). Les analyses thermomécaniques réalisées durant cette thèse ; la dilatométrie pour les matériaux massifs et la profilométrie optique pour les couches minces sont également développées dans ce chapitre. La méthode de mesure de la conductivité ionique par impédance complexe est aussi rappelée. Enfin les différentes améliorations liées à l'automatisation des mesures auxquelles j'ai consacré une partie de ma thèse sont expliquées.

### II.2.1L'analyse CHNS

La détermination des concentrations en azote a été réalisée par un appareillage d'analyse "CHNS". Cet équipement permet d'analyser de façon simultanée les concentrations en carbone, hydrogène, azote et soufre. Dans un premier temps, une faible quantité de poudre comprise entre 1 et 2 mg est précisément pesée et introduite dans un petit creuset en étain. Les creusets sont ensuite introduits dans un réacteur en quartz vertical chauffé à une température de 1000°C sous flux d'hélium. Quelques secondes avant l'introduction des creusets, le flux d'hélium est enrichi par de l'oxygène d'une grande pureté. Le mélange des gaz de combustion est conduit dans une zone en oxyde de tungstène pour achever une complète oxydation suivie d'une réduction dans une zone en cuivre pour réduire les oxydes d'azote et les anhydrides sulfurique ( $SO_3$ ) en anhydrides d'azote et de soufre. Les quatre composés résultant  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $SO_2$  sont séparés par chromatographie et analysés par un détecteur de conductivité thermique. Les signaux résultant, proportionnels aux concentrations des gaz sont analysés par un logiciel qui fournit alors les concentrations des différents éléments. (figure II.7)

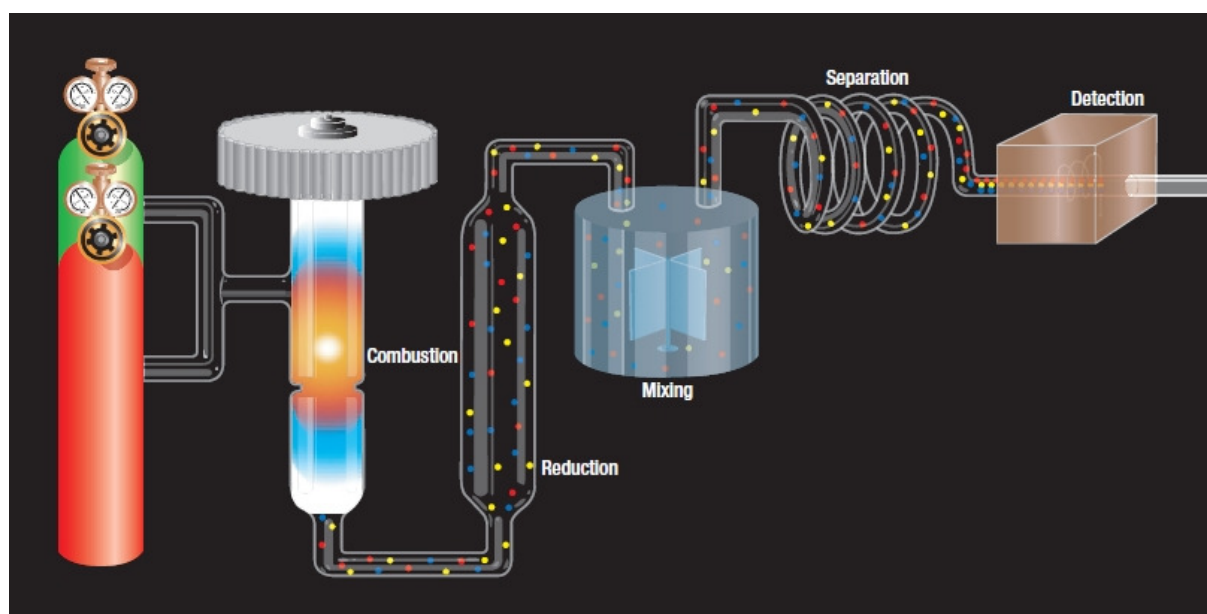


FIGURE II.7 : Principe de fonctionnement de l'analyse CHNS

Cette technique simple, rapide et permettant des analyses avec une précision de 0,3 % dans le meilleur des cas a été principalement utilisée pour déterminer les concentrations en azote de nos matériaux sous forme de poudre. Les résultats concernant les concentrations en soufre n'ont pas été pris en compte, car il semblerait que des réactions parasites interviennent dans nos échantillons contenant du lithium.

## II.2.2 Mesure du coefficient de dilatation thermique

### a) Dilatométrie

Concernant les matériaux massifs, les mesures de coefficient de dilatation thermique ont été réalisées par dilatométrie. Ces mesures s'effectuent sur un barreau cylindrique de 5 mm de longueur et 6 mm de diamètre entre 20° et 220°C. La canne utilisée est en alumine ( $\alpha = 70.10^{-7} K^{-1}$ ) et l'échantillon de référence est un saphir ayant les mêmes dimensions que notre échantillon et un CTE connu de  $60.10^{-7} K^{-1}$ . La différence de dilatation de notre échantillon avec l'échantillon de référence est ainsi déterminée à l'aide de palpeurs (également en alumine) et le CTE de notre matériau est déduit via la formule suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T_0} \quad \text{II.1)}$$

dans laquelle  $\Delta L$  est la variation de longueur en  $\mu m$  à T donnée,  $L_0$  la longueur initiale (5 mm) et  $\Delta T$  la variation de température. Deux types de mesures ont été réalisés, soit sur des barreaux de verre massif soit sur des barreaux de poudre de verre compactée. Pour réaliser le barreau de verre, le verre massif correspondant à la composition à étudier a été préparé par trempe manuelle rapide dans un moule aux dimensions du barreau souhaitées, après avoir été chauffé à 1100°C pendant 30 minutes. Cette technique permet d'obtenir des barreaux de verre de bonnes dimensions, toutefois, leur réalisation reste laborieuse. En effet, à cause des nombreuses contraintes thermiques que subit le matériau durant la trempe dans le moule, le matériau se fissure et se casse très souvent au moment du démoulage. C'est pourquoi d'autres mesures ont été réalisées sur des barreaux réalisés à partir de poudres de verre broyé afin d'éviter ces problèmes au démoulage. Pour cela, après la trempe, le verre obtenu est broyé dans un mortier en agate afin d'obtenir une fine poudre de verre. La poudre est ensuite pastillée sous forme d'un barreau cylindrique. Les coefficients de dilatation des deux types de barreau ont ensuite été comparés.

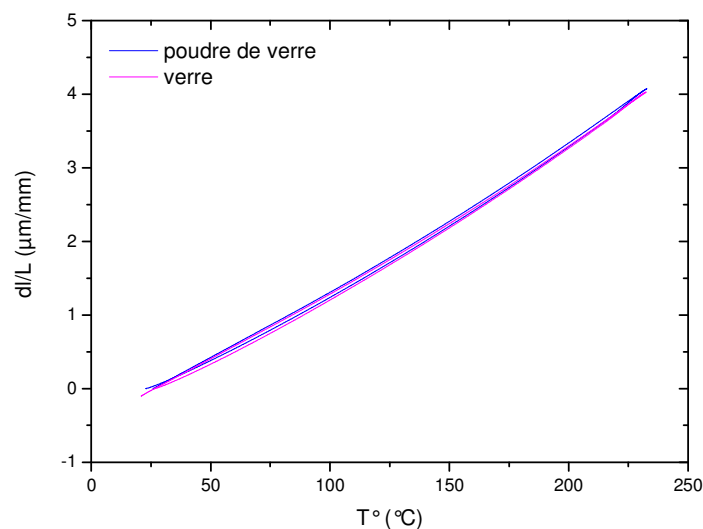


FIGURE II.8 : Evolution de  $dL/L$  en fonction de la température pour un barreau de verre et un barreau de poudre de verre pour la composition  $0,65 LiBO_2 + 0,35 Li_2SO_4$



Les résultats (figure II.8) montrent clairement que les deux méthodes sont identiques. Par souci pratique, la seconde méthode a donc été retenue pour la suite des mesures.

### b) Profilométrie optique en température

La technique de dilatométrie n'est pas applicable pour la mesure du coefficient de dilatation thermique des couches minces. C'est pourquoi d'autres techniques de caractérisation ont été recherchées. Peu de méthodes existent pour déterminer les propriétés thermomécaniques des couches minces. On peut citer la nanoindentation [106], et les méthodes utilisant des micropoutres de silicium [107]. Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser la nanoindentation pour la détermination du module d'Young puis le CTE a été obtenu grâce aux mesures de contraintes dans la couche, déterminées par la mesure du rayon de courbure par profilométrie optique [108] (Figure II.9).

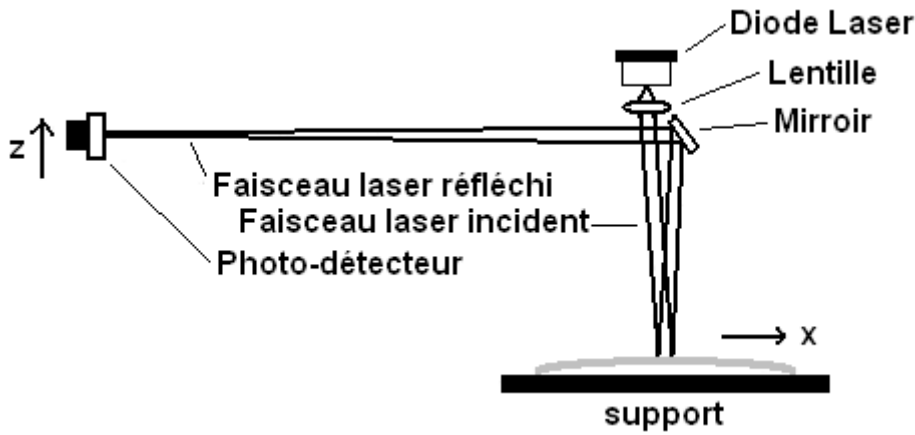


FIGURE II.9 : Principe de mesure du rayon de courbure par profilométrie optique [108]

Pour cela, dans un premier temps, la courbure d'un wafer de silicium de 2 pouces a été mesurée par profilométrie optique. Une couche mince d'environ  $1 \mu\text{m}$  a ensuite été déposée sur ce même wafer puis le rayon de courbure  $R$  a à nouveau été mesuré entre 20 et  $220^\circ\text{C}$  sous flux d'azote pour minimiser la dégradation du film lors de la montée en température. Il est alors possible de déterminer la valeur des contraintes dans le film en utilisant la formule de Stoney :

$$\sigma_{tot} = \frac{E_{substrat}}{1 - \nu_{substrat}} \cdot \frac{e_{substrat}^2}{6e_{film}} \cdot \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad \text{II.2)}$$

où  $\sigma_{tot}$  est la contrainte dans le film,  $E_{substrat}$  et  $\nu_{substrat}$  le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat,  $e_{substrat}$  et  $e_{film}$  les épaisseurs du substrat et du film,  $R_0$  le rayon de courbure initial du substrat et  $R$  le rayon de courbure de l'ensemble substrat/couche mince [109]. En traçant la fonction  $\sigma_{tot} = f(T)$ , on peut déterminer l'évolution des contraintes  $\sigma_{tot}$  avec la température, qui se traduit par une droite ( $\sigma_{tot} = aT + b$ ). Mais  $\sigma_{tot}$

correspond en réalité à la somme des contraintes internes ( $\sigma_i$ ) et des contraintes thermiques ( $\sigma_{th}$ ).

Or les contraintes thermiques sont données par la relation :

$$\sigma_{th} = \frac{E_{film}}{1 - \nu_{film}} \int_{T_0}^T (\alpha_{substrat} - \alpha_{film}) dT \quad (II.3)$$

où  $\sigma_{th}$  est la valeur moyenne des contraintes thermiques,  $E_{film}$  le module d'Young déterminé par microindentation et  $\nu_{film}$  le coefficient de Poisson de la couche mince (considéré comme étant égal à 0,3). Si nous supposons que les CTE sont linéaires sur la gamme de température étudiée, l'équation II.3 devient :

$$\sigma_{th} = \frac{E_{film}}{1 - \nu_{film}} (\alpha_{substrat} - \alpha_{film}) (T - T_0) \quad (II.4)$$

Grâce aux résultats des contraintes résiduelles et à cette dernière équation on obtient alors :

$$\sigma_{tot} = aT + b = \sigma_i + \sigma_{th} = \sigma_i + \frac{E_{film}}{1 - \nu_{film}} (\alpha_{substrat} - \alpha_{film}) (T - T_0) \quad (II.5)$$

On en déduit alors la valeur du coefficient de dilatation thermique de la couche mince par la relation suivante :

$$\alpha_{film} = \alpha_{substrat} - (aT + b - \sigma_i) \frac{1 - \nu_{film}}{E_{film}(T - T_0)} \quad (II.6)$$

### II.2.3 Mesure de la conductivité ionique

#### a) La conductivité ionique d'un matériau

La conductivité d'un matériau résulte de la somme de sa conductivité électronique  $\sigma_e$  et de sa conductivité ionique  $\sigma_i$ . Les verres conducteurs ioniques ont une conductivité électronique négligeable. Ainsi, la conduction est entièrement assurée par des ions qui se déplacent sous l'action d'un champ électrique. La conductivité  $\sigma_i$  d'un matériau est donnée par la relation  $\sigma_i = nZe\mu$  (Eq.I.1) [110, 64]. De plus, le nombre de porteurs mobiles est donné par :

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_c}{kT}\right) \quad (II.7)$$

où  $n_0$  est le nombre total d'ions,  $\Delta E_c$  est l'énergie de création de porteurs mobiles,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température de mesure. L'expression de la mobilité est déduite du coefficient de diffusion à partir de l'équation de Nernst-Einstein :

$$\mu kT = Z_e D \quad (II.8)$$

$$\text{Avec } D = \alpha \lambda^2 \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_m}{kT}\right) \quad (\text{II.9})$$

où  $\alpha$  est un paramètre lié à la dimension du matériau,  $\lambda$  est la distance moyenne du saut du porteur mobile,  $\nu_0$  est la fréquence de saut et  $\Delta E_m$  est l'énergie de migration des porteurs mobiles. En combinant ces quatre dernières équations, on obtient :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (\text{II.10})$$

Avec  $\sigma_0 = (Ze)^2 \lambda^2 n_0 \nu_0 \alpha$  et  $E_a = \Delta E_c + \Delta E_m$  : l'énergie d'activation

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

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (\text{II.11})$$

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

### **b) La détermination de la conductivité ionique par mesure d'impédance complexe**

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

La méthode d'impédance complexe consiste à mesurer la variation de la partie imaginaire de l'impédance de l'échantillon et de sa partie réelle en fonction de la fréquence. L'allure des courbes fournit de nombreuses informations sur les caractéristiques des systèmes mesurés. Plusieurs types de représentations des mesures d'impédance peuvent être utilisés [111]. La figure FIGURE II.10 présente des exemples de diagrammes de Nyquist ou de Bode.

Dans le diagramme de Bode, le module et la phase sont tracés en fonction de la fréquence. Dans le diagramme de Nyquist ou plan complexe, la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de la partie réelle. L'avantage de ce dernier est que les données sont rassemblées sur un seul graphe, mais l'information sur l'impédance en fonction de la fréquence  $\gamma$  est perdue. De plus, l'allure des courbes dans le plan complexe est caractéristique de certains procédés : une droite de pente  $\frac{\pi}{4}$  correspond à un processus de

diffusion, une résistance négative à de la passivation, un demi-cercle à une capacité en parallèle avec une résistance... Mais ces différences ne se retrouvent pas sur un diagramme de Bode. Néanmoins ce dernier peut parfois être plus intéressant ; par exemple, si le module varie beaucoup avec la fréquence, cette représentation logarithmique est plus adaptée. Dans cette étude, nous avons choisi le diagramme de Nyquist pour représenter la mesure d'impédance complexe.

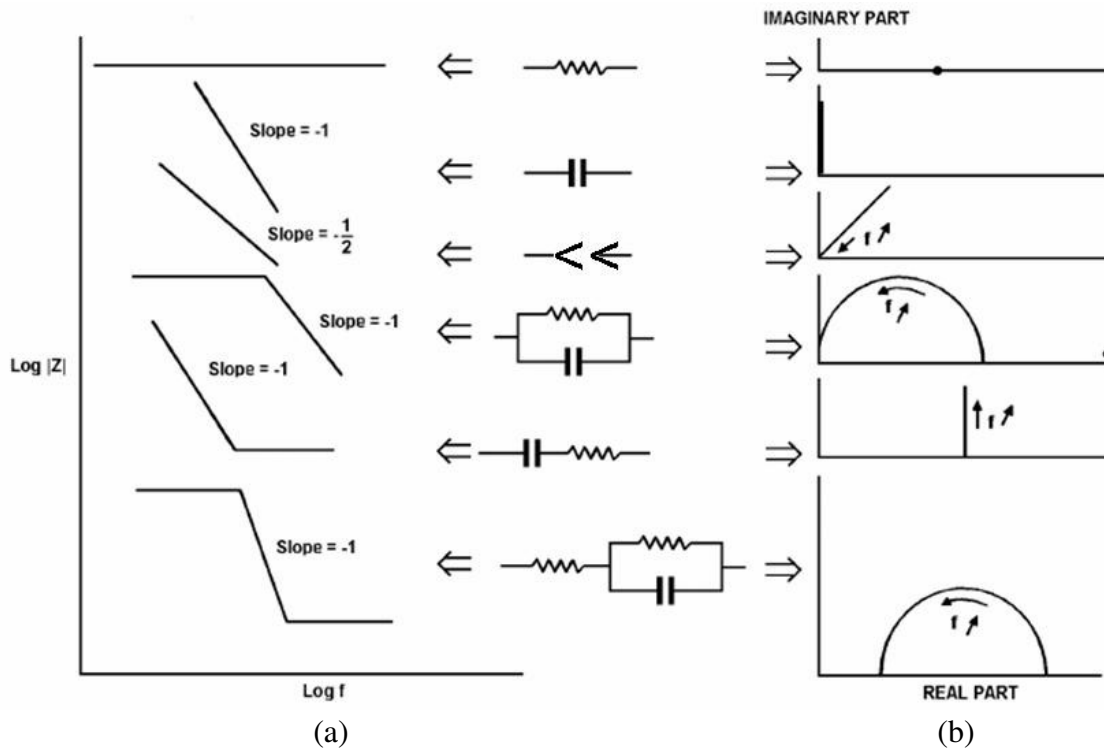


FIGURE II.10 : a) Diagrammes de Bode et b) de Nyquist pour différents exemples [112]

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

Pour déterminer la résistance du matériau, nous utilisons un circuit équivalent permettant de modéliser la courbe expérimentale à l'aide d'un modèle mathématique. Le schéma de ce circuit est représenté sur la figure II.11.  $R_{eb}$  correspond à la résistance des électrodes et  $Z_{eb}$  est le CPE (« Constant Element Phase ») correspondant à l'impédance des interfaces électrode bloquante/verre. Le CPE est utilisé à la place du condensateur. Il a été créé de manière empirique pour modéliser les impédances. Il peut être comparé à un condensateur ayant une « fuite » et se manifeste sur le diagramme de Nyquist par une droite non verticale.

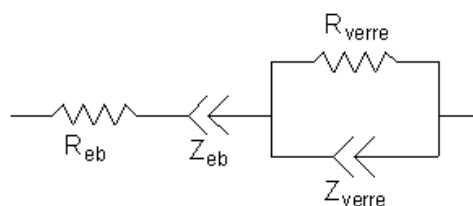


FIGURE II.11 : Schéma du circuit équivalent du système :  
électrode bloquante/verre/électrode bloquante

Ce circuit équivalent permet d'ajuster le modèle mathématique au mieux à la courbe expérimentale (figure II.12). Cette courbe est composée d'une partie à haute fréquence qui est un demi-cercle et d'une seconde partie à basse fréquence qui est une droite. Pour certaines mesures, la droite n'est pas présente sur la courbe expérimentale ; pour l'observer, il faudrait effectuer des mesures à plus basses fréquences.

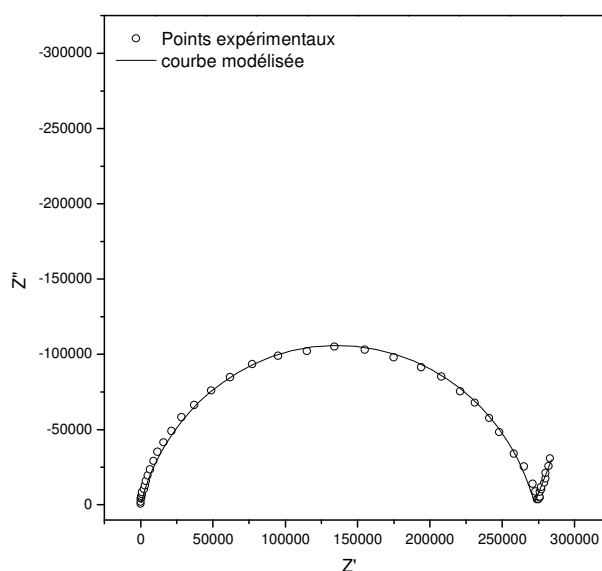


FIGURE II.12 : Courbe d'impédance d'un échantillon de verre massif de composition  
 $0,95 (0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4) + 0,05 \text{ Al}_2\text{O}_3$   
à température ambiante et simulation à l'aide du circuit équivalent

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

$$\sigma = \frac{1}{R_{\text{verre}}} \frac{e}{S} \quad (\text{II.12})$$

où  $e$  représente l'épaisseur de l'échantillon,  $S$  la surface en vis-à-vis des électrodes bloquantes et  $R_{\text{verre}}$  est donnée par l'ajustement du modèle mathématique à la courbe expérimentale.

De plus, la conductivité ionique suivant une loi d'Arrhénius, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la conductivité ionique. Une série de diagrammes d'impédance complexe en fonction de la température est représentée sur la figure II.13.a).

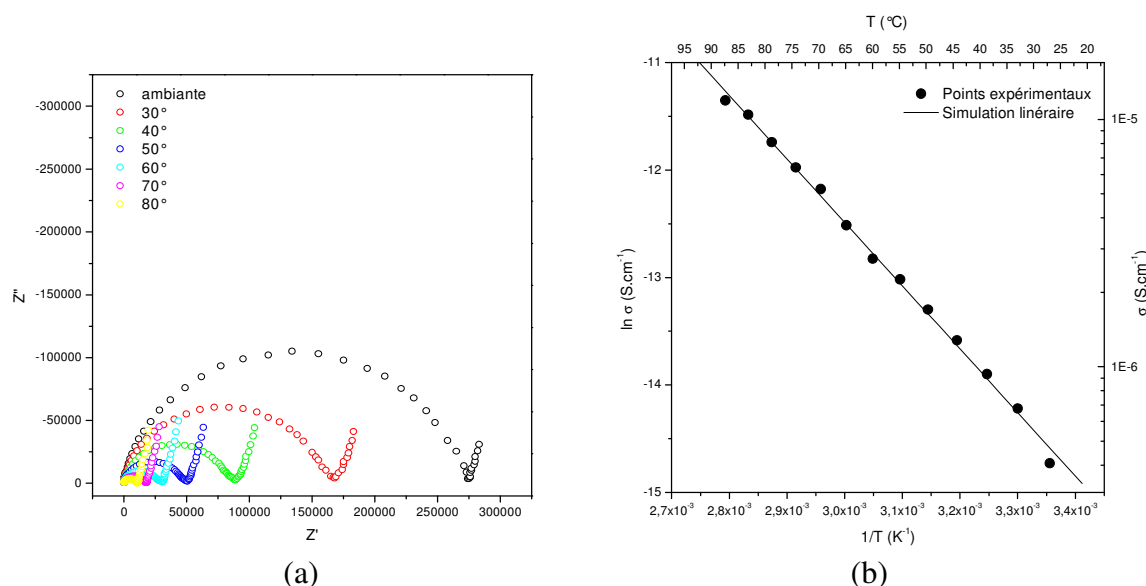


FIGURE II.13 : a) Diagrammes d'impédance en fonction de la température et b) Diagramme d'Arrhénius pour le verre massif de composition 0,95 (0,65 LiBO<sub>2</sub> + 0,35 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0,05 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ces courbes sont utilisées pour déterminer la résistance du verre en fonction de la température. Les conductivités ioniques sont ensuite calculées. Les valeurs obtenues sont utilisées pour tracer la fonction  $\ln(\sigma) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Par régression linéaire, la pente de la droite nous permet d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$ . Dans l'exemple de la figure II.13.b, l'énergie d'activation  $E_a$  est égale à 0,51 eV.

### c) L'automatisation des mesures d'impédance complexe

Au début de cette étude, les mesures d'impédance complexe duraient plus de 24h et nécessitaient l'intervention de l'utilisateur toutes les 2h pour démarrer une nouvelle mesure. C'est pourquoi, afin de diminuer le temps d'analyse, nous avons souhaité automatiser les mesures et permettre l'analyse de plusieurs échantillons en même temps. Par ailleurs, nous avons souhaité améliorer les contacts électriques. Ainsi, le système de branchement à lui aussi été revu. Ce travail a été effectué avec l'aide de R. Decourt pour la conception des cellules et du banc de mesures et avec F. Palencia pour la partie informatique de l'automatisation à l'aide du logiciel Labview.

#### i) La cellule de mesure

Les cellules de mesures (figure II.14) ont été conçues de telle sorte à :

- pouvoir réaliser les mesures sous atmosphère d'argon,
- posséder un système utilisable pour les couches minces sur verre et les pastilles,

- permettre 4 zones de mesures par cellules (ex : 2 pastilles ou 4 zones de mesure sur une couche mince dans la même cellule)
- permettre une jonction des fils électriques au plus proche de l'échantillon.

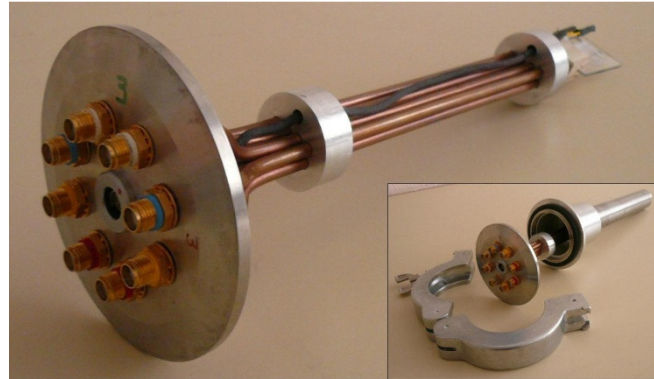


FIGURE II.14 : cellule de mesures conçue pour le nouveau dispositif

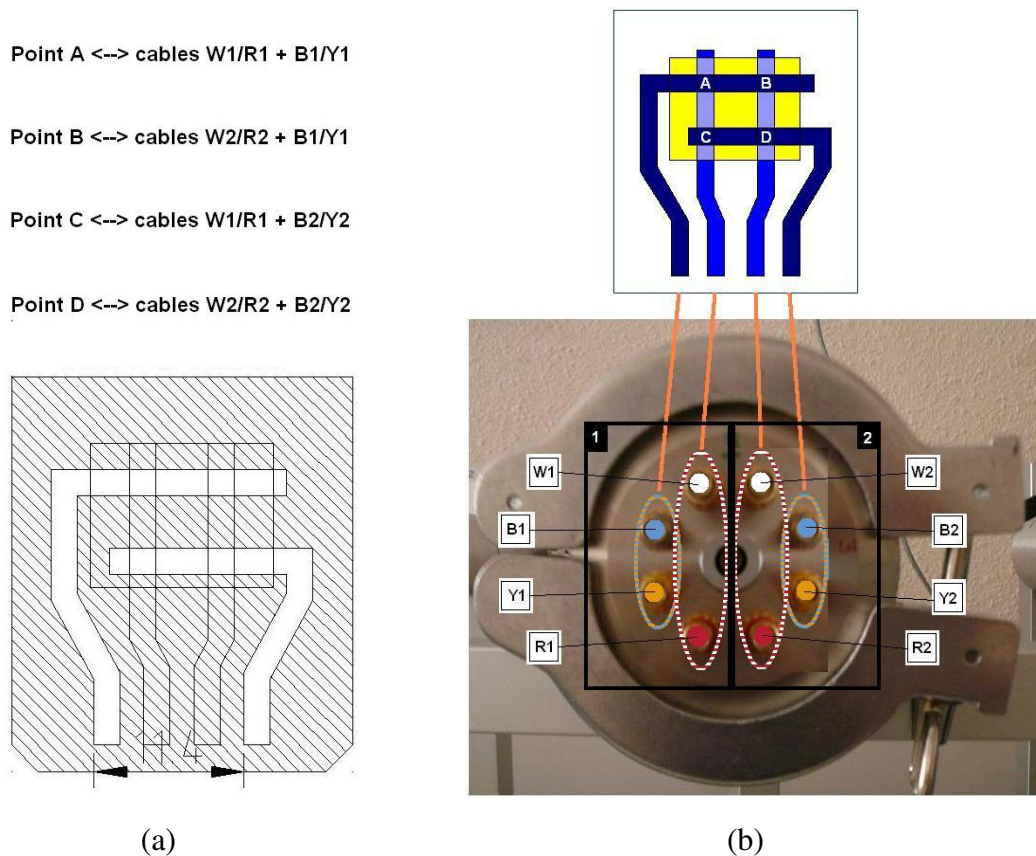


FIGURE II.15 : a) Schéma général regroupant les 3 masques différents  
b) Câblage de l'échantillon

Une cellule permettant la mesure de 4 zones, chaque cellule comporte un réseau de neuf câbles isolés entre eux jusqu'au porte-échantillon (4 zones de mesure x 2 câbles + 1 câble thermocouple = 9 câbles) (figure II.15.b), permettant une jonction des câbles à moins de 2 cm de l'échantillon. Les cellules sont en aluminium et parfaitement étanches. Les pastilles

sont maintenues par un ressort situé sur un support additionnel clipsable sur le connecteur. L'accroche des substrats en verre s'effectue par un clip direct du verre sur le connecteur. Un nouveau type de masques a donc été réalisé afin que les échantillons s'adaptent parfaitement sur le connecteur (figure II.15.a).

### ii) Le dispositif de mesure

Le schéma d'ensemble du nouveau dispositif est le suivant :

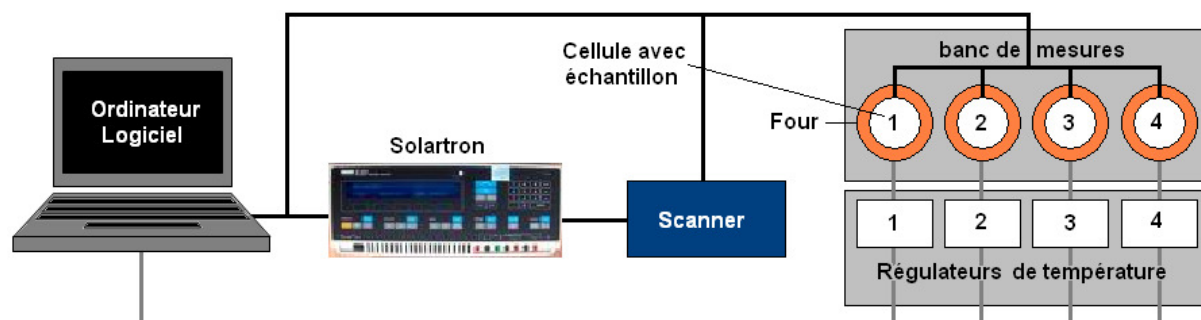


FIGURE II.16 : Nouveau dispositif de mesure d'impédance complexe

L'ordinateur est directement relié aux régulateurs de température des fours des cellules, au solartron et au scanner (figure II.16). Le scanner permet de diriger le solartron vers l'échantillon à mesurer et permet à l'ordinateur d'enregistrer la température de l'échantillon pendant la mesure grâce à des thermocouples placés juste au dessus des échantillons (figure II.14).

Le banc de mesure est constitué de quatre fours horizontaux de 4 cm de diamètre sur 10 cm de long fonctionnant avec une résistance chauffante et pouvant accueillir une cellule chacun. Les fours sont contrôlés par des régulateurs de température et par l'ordinateur. Après de nombreux tests en température, les PID ont été optimisés. Ils permettent une stabilisation rapide de la température en quelques minutes.

Le dispositif permet donc de réaliser jusqu'à quatre mesures à la fois.

### iii) Le logiciel de mesure

Le pilotage du dispositif de mesure se fait grâce à un programme spécialement créé avec LabVIEW. Ce programme prend en charge les tâches suivantes :

- L'adressage des consignes de températures aux régulateurs des fours (souhaités par l'utilisateur),
- L'analyse de la stabilité de la température des fours et de l'échantillon (selon les critères souhaités par l'utilisateur),
- Le lancement (après validation des critères de stabilité) et l'acquisition des mesures d'impédance complexe selon le type d'échantillon mesuré,
- La gestion de plusieurs mesures simultanées.



L'interface utilisateur est constituée de trois fenêtres accessibles à l'aide d'un menu déroulant.

1. La fenêtre 1 « Paramètres expérimentaux » permet à l'utilisateur de personnaliser les paramètres de mesures souhaités concernant (figure II.17) :

- les paramètres de chauffage : gamme de températures de la mesure, critères de stabilité de la température de l'échantillon avant de lancer une mesure, choix de faire les mesures en montée en température ou en montée et descente
- les paramètres de l'échantillon : type d'échantillon, nombre de zones à mesurer
- les paramètres de mesure : gamme de fréquences, amplitude, nombre de zones de mesure, format des résultats

2. La fenêtre 2 « Résultats en cours » permet à l'utilisateur de connaître l'état d'avancement de l'expérience et de voir en temps réel les résultats de la mesure en cours.

3. La fenêtre 3 « Manuel » permet à l'utilisateur d'effectuer des mesures d'impédance de façon manuelle, à température fixe pour une zone donnée.

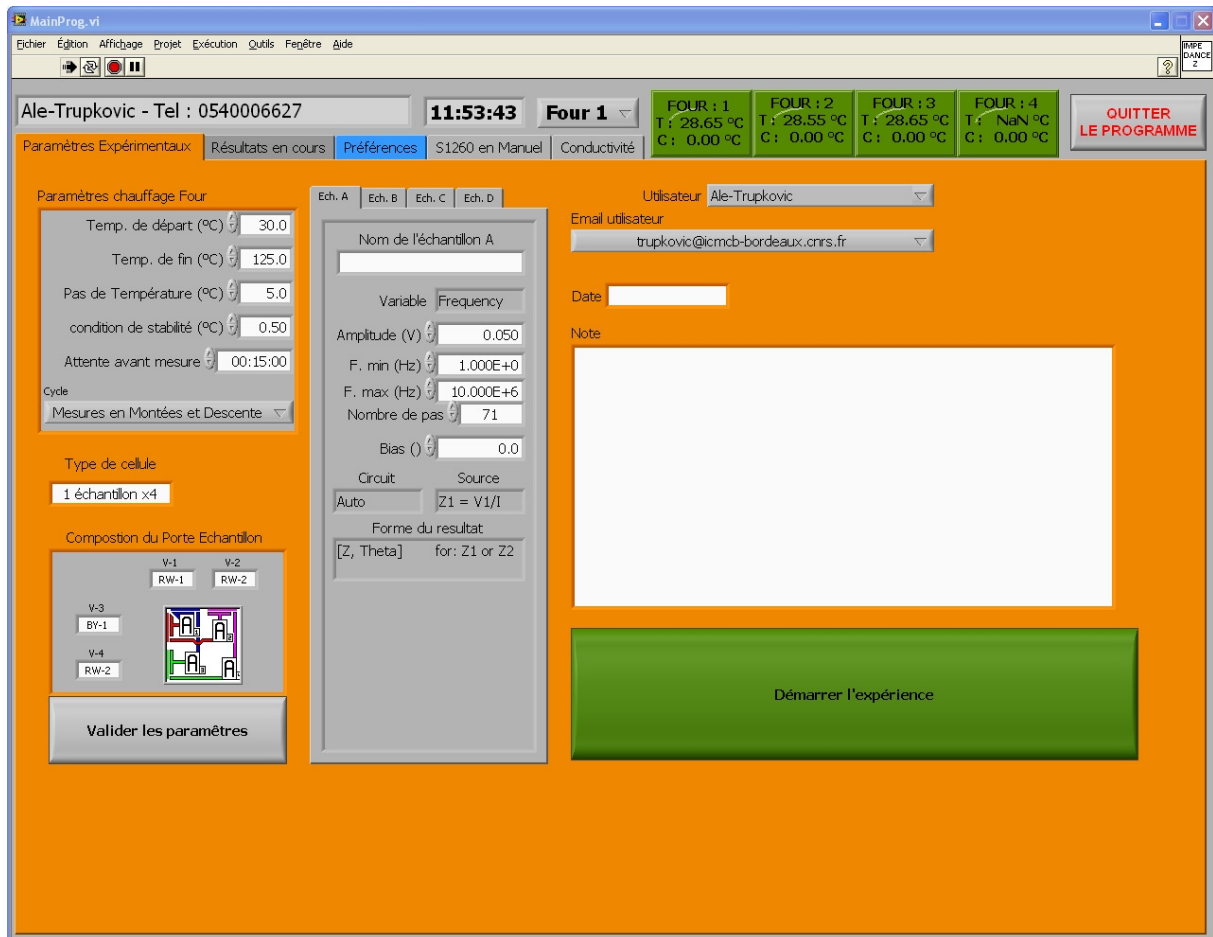


FIGURE II.17 : Exemple d'interface utilisateur du programme de pilotage du dispositif

---

## **Chapitre III**

# **Etude de matériaux d'électrolyte sous forme massive**

---



Dans ce chapitre, nous allons présenter la démarche qui a été suivie pour préparer un matériau conducteur ionique sous forme massive et possédant de bonnes propriétés thermomécaniques. Dans un premier temps, à partir du cahier des charges défini par la société HEF, certaines compositions d'électrolyte ont été retenues. Des caractérisations structurales, électriques et thermomécaniques ont été réalisées sur ces matériaux afin d'étudier l'influence de la composition sur ces différentes propriétés. Dans un second temps, un modèle de prédiction du coefficient de dilatation thermique a été établi pour ces compositions particulières. Sur la base de ce modèle, une nouvelle recherche de compositions de matériaux d'électrolyte répondant au cahier des charges a été effectuée.

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

#### III.1.1 Cahier des charges

Actuellement, HEF utilise l'électrolyte vitreux nommé LiPONB, breveté par l'entreprise, préparé à partir d'une cible de composition  $95 \text{ Li}_3\text{PO}_4 + 5 \text{ LiBO}_2$  [4]. Ce matériau, déposé sous plasma d'azote, permet d'obtenir des couches minces vitreuses, possédant une conductivité ionique à température ambiante équivalente à celle du LiPON ( $2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) et une conductivité électronique faible ( $< 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Toutefois, de même que le LiPON, ce matériau possède plusieurs limitations : mauvaise stabilité chimique vis-à-vis de l'électrode positive, et présence de fissures dans les couches minces après solder reflow. Ce phénomène pourrait provenir d'une cristallisation partielle de l'électrolyte pendant le chauffage à  $260^\circ\text{C}$  [6]. Parallèlement à cela, des problèmes de fissurations de la cible sont observés lorsqu'une trop forte puissance est appliquée durant le dépôt, ce qui limite la vitesse de dépôt, et peut être très pénalisant d'un point de vue industriel.

A partir de ces observations, HEF a établi un cahier des charges que doit satisfaire l'électrolyte :

- une bonne conductivité ionique,
- une conductivité électronique faible afin de limiter l'autodécharge,
- une bonne stabilité électrochimique sur une large gamme de potentiel,
- un caractère vitreux,
- un coefficient de dilatation thermique faible,
- une bonne stabilité thermique pour une bonne tenue au solder reflow.

Les points les plus importants du cahier des charges sont les propriétés électriques et thermomécaniques des couches minces d'électrolyte. Il existe de nombreuses données sur les propriétés électriques d'un grand nombre de matériaux d'électrolyte (sous forme massive ou en couches minces) dans la littérature. A l'opposé, il n'existe aucune donnée concernant les propriétés thermomécaniques de matériaux d'électrolyte en couches minces. Ceci s'explique par le fait que les analyses thermomécaniques sur des couches minces d'électrolyte (bien souvent hygroscopiques) ne sont pas aisées et nécessitent l'utilisation d'appareillages spécifiques. Par ailleurs, il existe peu d'études sur les propriétés thermomécaniques des

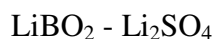
matériaux d'électrolyte massifs [113, 114] et aucune d'entre elles ne les corrèle aux propriétés électriques.

Les données thermomécaniques étant quasi-inexistantes et les mesures sur les couches minces difficiles, nous avons choisi, dans un premier temps, d'étudier les propriétés électriques et thermomécaniques de matériaux d'électrolyte massifs. Les études sur les matériaux d'électrolyte en couches minces réalisées dans un second temps seront développées dans le chapitre 5.

### III.1.2 Choix des composés de départ

Les verres de sulfures étant extrêmement hygroscopiques, ces matériaux ont été abandonnés en vue d'une éventuelle application industrielle. Pour cette étude, nous avons préféré partir d'un système à base d'oxydes ayant déjà fait ses preuves comme bon conducteur ionique vitreux. Les formateurs les plus souvent étudiés sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .  $\text{B}_2\text{O}_3$  est couramment utilisé comme formateur dans les verres conducteurs ioniques et permet la formation d'une matrice vitreuse dans laquelle le bore est en coordinence triangulaire et tétraédrique.  $\text{SiO}_2$ , dans lequel le silicium est en coordinence tétraédrique, est plus connu pour ses bonnes propriétés thermomécaniques. Enfin,  $\text{P}_2\text{O}_5$  est à la fois connu comme formateur de verres conducteurs ioniques (base du LiPON) et comme agent de réticulation dans les vitrocéramiques. De plus, l'ajout de  $\text{SiO}_2$  à un verre de phosphate permet de considérablement augmenter la conductivité ionique grâce à l'effet de « double formateur » [52].

Le modificateur le plus souvent utilisé dans les matériaux d'électrolyte solide est  $\text{Li}_2\text{O}$ . Nous avons vu, dans le chapitre I (paragraphe I.2.3c)), que le LiPON présente de bonnes propriétés électriques mais qu'il possède également quelques limitations. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur des verres à base de borates alcalins qui sont de bons conducteurs ioniques et bien connus de notre groupe de recherche. De plus, afin d'augmenter le nombre de porteurs de charge et ainsi la conductivité ionique, nous avons choisi d'ajouter  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  comme sel dopant. Le système de base choisi est donc :



En 1979, le groupe GEMBatt a été l'un des premiers à étudier les propriétés électriques prometteuses du système de compositions  $\text{B}_2\text{O}_3 - x \text{Li}_2\text{O} - y \text{Li}_2\text{SO}_4$  [115] (figure III.1). Pour une teneur en  $\text{Li}_2\text{O}$  fixe, la conductivité ionique est d'autant plus élevée que la teneur en  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  est grande. La conductivité ionique maximale atteinte est de  $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$  avec une énergie d'activation de  $0,58 \text{ eV}$  pour le verre de composition  $36 \text{ B}_2\text{O}_3 + 25 \text{ Li}_2\text{O} + 39 \text{ Li}_2\text{SO}_4$ . Toutefois, quand la quantité de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  devient trop importante, il y a saturation et cristallisation de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  dans la matrice vitreuse.

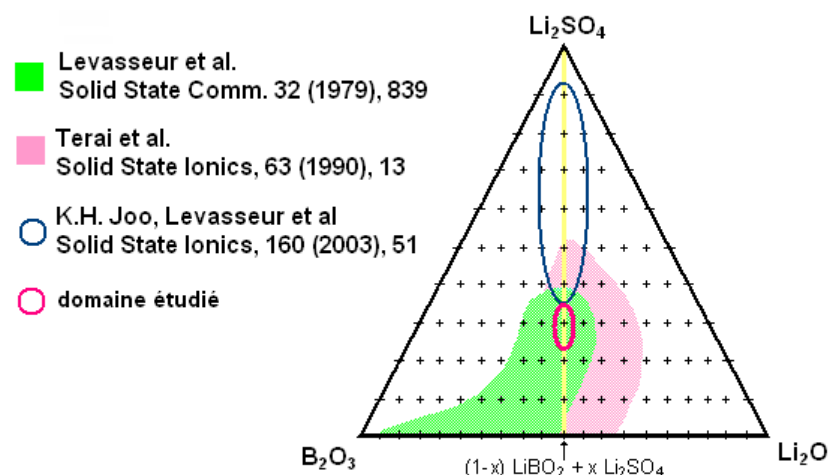
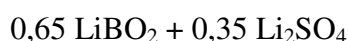


FIGURE III.1 : Diagramme ternaire du système  $B_2O_3 - Li_2O - Li_2SO_4$  [115, 116, 49]

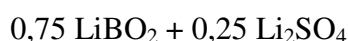
En 1989, Levasseur et al. ont réussi à préparer des couches minces vitreuses avec les systèmes suivants :  $B_2O_3 - Li_2O - Li_nX$  (avec  $X = F, Cl, Br, I$  si  $n = 1$ ;  $X = SO_4, MoO_4, WoO_4$  si  $n = 2$  et  $X = PO_4$  si  $n = 3$ ) [117]. La technique de préparation des couches minces par pulvérisation cathodique permettant une vitesse de trempe rapide, le domaine vitreux obtenu est donc plus étendu pour les couches minces que pour les matériaux massifs. En 2003 [49], la même équipe a préparé des couches minces possédant une conductivité ionique allant jusqu'à  $2,5 \cdot 10^{-6} S.cm^{-1}$  à température ambiante pour le matériau de composition  $30 LiBO_2 + 70 Li_2SO_4$ . Au delà, si la teneur en  $Li_2SO_4$  est encore augmentée, la conductivité ionique décroît à cause d'une cristallisation partielle du verre. Ce matériau d'électrolyte est stable jusqu'à  $5,8 V vs. Li/Li^+$  [49].

En prenant en compte ces différents résultats, nous avons choisi la composition suivante comme base de notre étude :



Cette composition se situe à la limite du domaine vitreux obtenu pour des verres massifs (figure III.1). De plus elle possède une quantité raisonnable de sulfate de lithium, rendant les verres peu hygroscopiques.

A partir des premiers résultats structuraux obtenus par diffraction des rayons X (que nous aborderons au paragraphe III.2.1.), nous avons observé que le sulfate de lithium ne se dissout pas toujours complètement dans la matrice vitreuse. Nous avons donc choisi d'étudier également un système moins riche en  $Li_2SO_4$ , à savoir :



A ces deux systèmes nous avons voulu ajouter des composés intermédiaires,  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$ , qui seraient susceptibles de réduire le coefficient de dilatation thermique (CTE) de ces matériaux.

$Al_2O_3$  est connu pour améliorer les propriétés thermomécaniques des verres [118-120]. Lorsqu'une quantité inférieure à 4% en masse d'alumine est ajoutée au système  $Li_2O - ZnO - SiO_2$ , la résistance à la flexion et aux chocs ainsi que sa stabilité chimique sont améliorées [121]. Rajaram a également étudié l'effet de l'incorporation de cations  $Al^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  sur des verres de  $NaPO_3$  par l'ajout d'alumine ou d'oxyde de magnésium. L'ajout de moins de 10 % de ces oxydes semble permettre une diminution du coefficient de dilatation thermique de 20 % minimum [122].

$TiO_2$  est connu pour être soit un formateur soit un modificateur de réseau [119]. Lorsque  $TiO_2$  est ajouté en faible quantité à un verre de silice, les liaisons Ti-O, dont l'énergie est plus faible que celle des liaisons Si-O vont être plus facilement coupées par les ions alcalins conduisant à une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants. Ceci a pour effet de rigidifier la structure. D'un point de vue mécanique, Omar et al. ont montré que l'ajout de 7% d'oxyde de titane dans des verres de  $Li_2ZnSiO_4 - LiAlSi_2O_6$  permet d'abaisser le CTE d'environ 5 % sans pour autant cristalliser les matériaux [119]. Toutefois, en trop grande quantité,  $TiO_2$  agit comme un agent de nucléation provoquant une dévitrification partielle. C'est ce principe qui est utilisé dans la fabrication de vitrocéramiques, bien connues pour leur très faible coefficient de dilatation thermique.

L'ajout d'alumine et d'oxyde de titane peut donc rapidement mener à une cristallisation partielle des verres, c'est pourquoi ces deux composés ont été ajoutés en faibles proportions (<10% molaire). Voici les 4 systèmes d'étude choisis :

- Système A :  $(100 - x)(0,65 LiBO_2 + 0,35 Li_2SO_4) + x Al_2O_3$
  - Système B :  $(100 - x)(0,75 LiBO_2 + 0,25 Li_2SO_4) + x Al_2O_3$
  - Système C :  $(100 - x)(0,65 LiBO_2 + 0,35 Li_2SO_4) + x TiO_2$
  - Système D :  $(100 - x)(0,98 (0,65 LiBO_2 + 0,35 Li_2SO_4) + 0,02 Al_2O_3) + x TiO_2$
- (Avec  $0 \leq x \leq 10$  pour les quatre systèmes)

Suite aux premiers résultats de dilatométrie montrant que l'effet de l'alumine est prépondérant à celui de  $TiO_2$  (paragraphe III.2.3b), pour optimiser la durée des expériences nous avons choisi de ne pas étudier le système  $(100 - x)(0,75 LiBO_2 + 0,25 Li_2SO_4) + x TiO_2$ . A la place, nous avons étudié l'influence de la teneur en oxyde de titane sur le système D contenant 2% mol d'alumine (concentration permettant de garder une conductivité ionique satisfaisante)

## III.2 Influence des composés intermédiaires sur les propriétés des matériaux d'électrolyte

Les matériaux étudiés ont été préparés par trempe rapide manuelle (chapitre I). Certains des matériaux ainsi synthétisés sont opaques laissant supposer une cristallisation partielle ou totale.

Pour les systèmes A, C et D, les matériaux obtenus par trempe sont transparents pour des teneurs en alumine et en oxyde de titane inférieures à 5 % mol. Pour des teneurs supérieures, les matériaux ont un aspect blanchâtre ou totalement blanc et sont donc probablement cristallisés.

Pour le système B, les matériaux sont transparents quelle que soit la teneur en alumine. Après préparation, les matériaux ont été conservés en « boîte à gants » sous atmosphère d'argon sec afin d'éviter toute réaction avec l'air ou l'humidité ambiante.

### **III.2.1 Caractérisation structurale**

Afin de confirmer les premières observations, des analyses par diffraction de rayons X ont été réalisées sur chacun des matériaux préparés. Une partie de ces résultats est présentée sur la figure III.2.

#### **a) Influence de la teneur en sulfate de lithium**

Dans le système A (figure III.2.a), nous observons la présence de pics de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  cristallisé hydraté pour le système sans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AT7). Cela signifie que la quantité de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  initialement introduite dans le matériau est trop importante.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  excédentaire ne se dissout donc pas dans la matrice vitreuse et reste cristallisé. A l'opposé, le matériau sans alumine du système B (AT8) (figure III.2.b) apparaît amorphe en diffraction des rayons X. Il faut noter que ces deux matériaux sont transparents.

#### **b) Influence de la teneur en alumine**

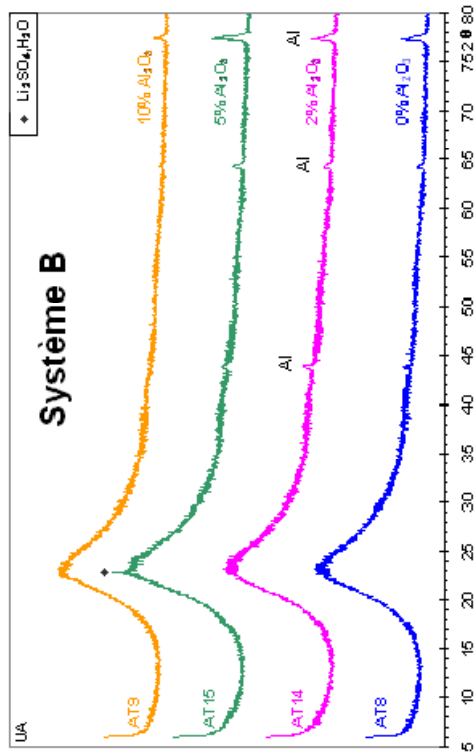
L'ajout d'alumine ne semble pas avoir d'influence sur les matériaux du système B (figure III.2.b). Ces matériaux sont effectivement tous transparents après trempe et le diffractogramme est caractéristique d'un matériau amorphe quelle que soit la teneur en alumine.

En revanche, l'ajout d'alumine sur le système A (figure III.2.a) semble modifier la cristallinité du matériau. L'ajout de 2 % semble permettre d'amorphiser la structure.

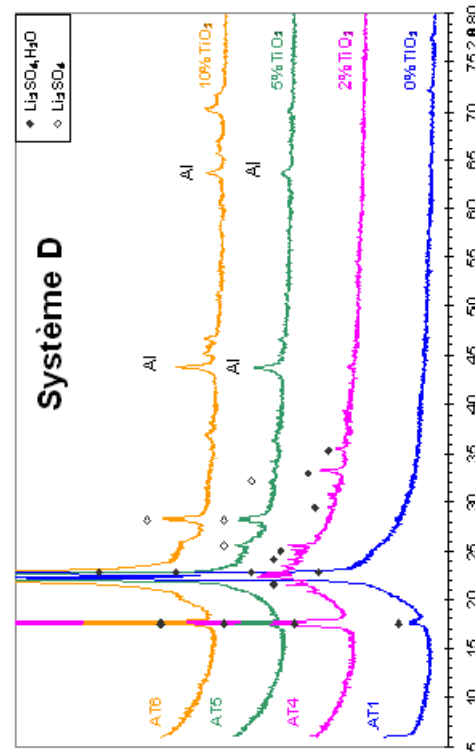
Pour un ajout d'alumine de 5 %, des pics de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  cristallisé apparaissent et les pics de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ne sont plus présents.

Pour un ajout de 10 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous observons à la fois des pics correspondant à  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Aucun pic caractéristique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'a été détecté pour aucune des compositions des deux systèmes. Les observations visuelles réalisées en premier lieu suggérant que certains matériaux étaient cristallisés sont donc confirmées.

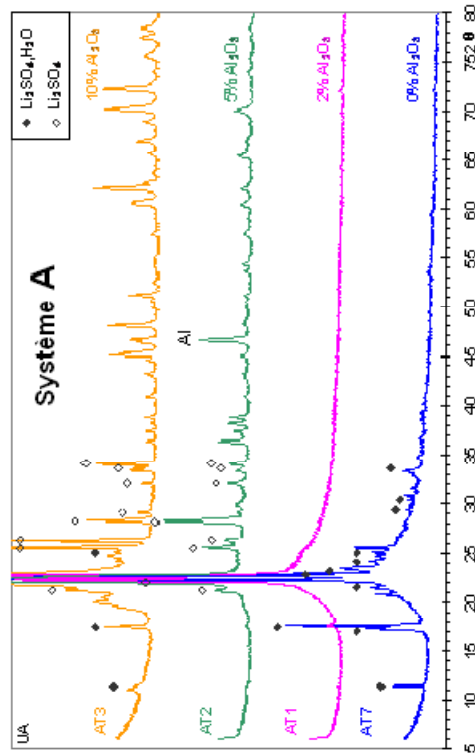




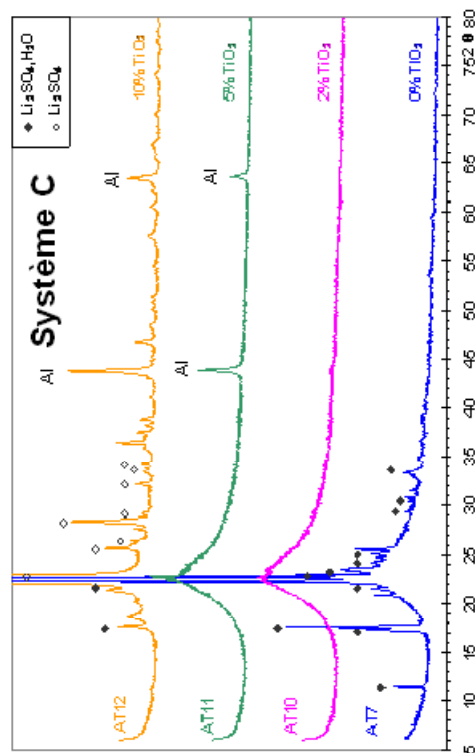
(b) Influence de l'ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur le système  $0,75 \text{LiBO}_2 + 0,25 \text{Li}_2\text{SO}_4$



(d) Influence de l'ajout de  $\text{TiO}_2$  sur le système  $0,65 \text{LiBO}_2 + 0,35 \text{Li}_2\text{SO}_4 + 0,02 \text{Al}_2\text{O}_3$



(a) Influence de l'ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur le système  $0,65 \text{LiBO}_2 + 0,35 \text{Li}_2\text{SO}_4$



(c) Influence de l'ajout de  $\text{TiO}_2$  sur le système  $0,65 \text{LiBO}_2 + 0,35 \text{Li}_2\text{SO}_4$

FIGURE III.2 : Diffraction de rayons X de quelques uns des matériaux massifs préparés par trempe manuelle

### c) Influence de la teneur en oxyde de titane

L'ajout de l'ajout de  $\text{TiO}_2$  sur la structure des matériaux du système C (figure III.2.c) semble également modifier la cristallinité du matériau. L'ajout de 2 et 5 % de  $\text{TiO}_2$  semble permettre d'amorphiser la structure. Pour un ajout de 10 %, nous observons la même tendance qu'avec 10% d'alumine : des pics caractéristiques des phases  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  apparaissent. Ces résultats sont également confirmés par la couleur blanche des matériaux à forte teneur en  $\text{TiO}_2$  après trempe. Lors de l'ajout de  $\text{TiO}_2$  sur le système D (comportant 2 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , figure III.2.d), des pics de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  cristallisé apparaissent. Les matériaux obtenus après trempe étaient effectivement blancs ou blanchâtres.

Nous pouvons donc conclure que l'ajout d'alumine ou d'oxyde de titane en faibles quantités semble permettre une amorphisation des matériaux. Pour des concentrations plus importantes, il y a cristallisation du  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (hydraté ou non). Néanmoins, ce phénomène n'est pas observé pour le système B pour lequel la concentration en  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  est moins importante que dans les autres systèmes.

## III.2.2 Caractérisation électrique

### a) Conductivité ionique

Les matériaux caractérisés par impédance complexe ont été préparés comme indiqué dans le chapitre II paragraphe II.2.3. Ce dernier rappelle également les conditions de mesure, les modèles de simulation utilisés ainsi que les équations permettant de calculer la conductivité ionique de nos matériaux. Tous les matériaux étudiés présentent un diagramme d'impédance similaire à celui présenté sur la figure III.3a.

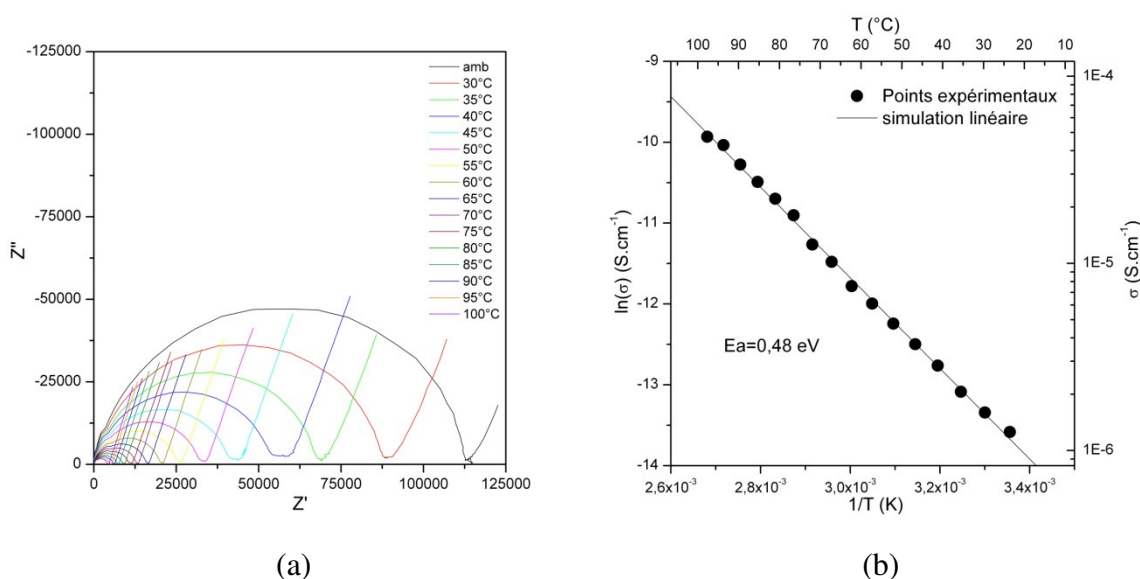


FIGURE III.3 : a) Diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le verre de composition 0,75  $\text{LiBO}_2$  + 0,25  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  et b) Energie d'activation associée

Les résultats de conductivité ionique obtenus par impédance complexe pour tous les systèmes sont présentés sur les figures III.4.a et III.4.b.

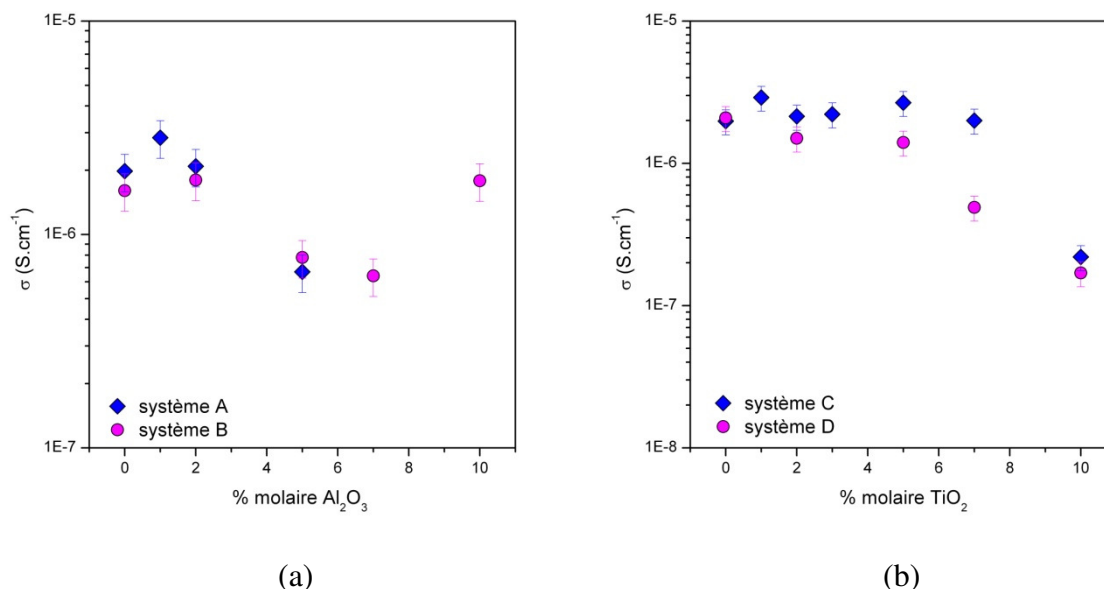


FIGURE III.4 : Evolution de la conductivité ionique à  $T = 30^\circ C$  en fonction : a) de l'ajout d'alumine, b) de l'ajout en dioxyde de titane

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que les conductivités ioniques des matériaux des systèmes A et B semblent équivalentes quelle que soit la teneur en alumine. Concernant les systèmes C et D, le même phénomène est observé, excepté pour une teneur en  $TiO_2$  de 7 %, pour laquelle la conductivité du système D est bien inférieure à celle du système C. Cependant, nous pouvons tout de même conclure que les faibles différences de proportions en  $LiBO_2$  et  $Li_2SO_4$  entre les systèmes A et B et les systèmes C et D semblent donc peu affecter la conductivité ionique.

#### i) Influence de la teneur en alumine sur la conductivité ionique

La figure III.4.a présente l'évolution de la conductivité ionique à  $30^\circ C$  des matériaux des systèmes A et B, en fonction de la teneur en alumine. Nous observons tout d'abord que la conductivité ionique est quasiment stable lorsque moins de 3% molaire en alumine sont ajoutés, avec une valeur de conductivité moyenne de  $1,5 \cdot 10^{-6} S.cm^{-1}$  à  $30^\circ C$ . Au delà de 3% en mole d'alumine, la conductivité ionique diminue rapidement ; elle est divisée par deux lorsque 7% molaire d'alumine sont ajoutés. L'ajout d'alumine avec un pourcentage supérieur à 2% en mole semble donc avoir un effet néfaste sur la conductivité ionique de nos matériaux.

### ii) Influence de la teneur en oxyde de titane sur la conductivité ionique

La figure III.4.b présente l'évolution de la conductivité ionique à 30°C des matériaux des systèmes C et D, en fonction de l'ajout en oxyde de titane. Pour un taux d'oxyde de titane inférieur à 5 % molaire, la conductivité ionique est de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-6} S.cm^{-1}$ . Pour un taux supérieur,  $TiO_2$  possède le même effet néfaste que l'alumine sur la conductivité ionique des matériaux étudiés. En effet, une diminution de la conductivité ionique d'un facteur 10 est observée pour les deux systèmes lorsque 10 % en mole d'oxyde de titane sont ajoutés. L'ajout d'oxyde de titane avec un pourcentage supérieur à 5 % va donc avoir un effet néfaste sur la conductivité ionique pour les deux systèmes étudiés. Cet effet semble être légèrement plus prononcé que celui de l'alumine.

### iii) Influence de la concentration en lithium sur la conductivité ionique

Sachant que la conductivité ionique est notamment fonction de la quantité de porteurs de charge mobiles (chapitre I), nous avons également cherché à corréliser cette dernière à la concentration en lithium des matériaux étudiés (figure III.5) sachant que tous les ions lithium ne sont pas nécessairement mobiles, ce qui pourrait être confirmé par des analyses RMN.

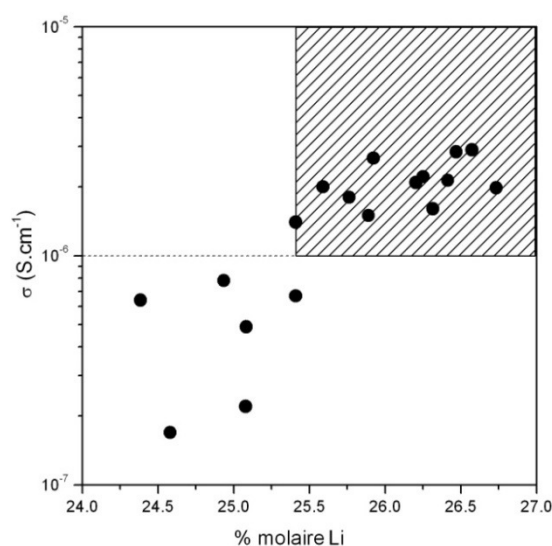


FIGURE III.5 : Evolution de la conductivité ionique à 30°C en fonction de la concentration en lithium pour les quatre systèmes

Il apparaît que plus la teneur en lithium est élevée, plus la conductivité ionique est grande. De plus, il semblerait nécessaire que la teneur en lithium soit supérieure à 25,5% en mole pour que la conductivité ionique soit supérieure à  $10^{-6} S.cm^{-1}$  à 30°C.

### b) Energie d'activation

L'énergie d'activation a également été déterminée pour chacun des échantillons. Aucune évolution particulière de l'énergie d'activation n'a pu être observée en fonction de la teneur en alumine ou en oxyde de titane. La valeur moyenne pour tous les matériaux est de l'ordre de 0,6-0,7 eV.

### c) Conductivité électronique

La conductivité électronique des différents matériaux a également été mesurée sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour mesurer la conductivité ionique. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un multimètre Keitley en courant/tension continu. La tension évolue de 300 mV à 9 V par pas de 300 mV, et le courant a été mesuré pendant une heure pour chacune des tensions, temps nécessaire pour que le courant soit stable. La résistance électronique est alors déduite de la droite  $U = f(I)$ , où I est le courant stable mesuré au bout d'une heure.

La conductivité électronique des différents matériaux ne montre aucune évolution particulière en fonction de la composition. Elle varie entre  $3.10^{-9} S.cm^{-1}$  et  $2.10^{-8} S.cm^{-1}$  selon le matériau (entre 300 mV et 5 V) (Figure III.6). Dans tous les cas, la conductivité électronique est anormalement élevée. Cependant elle reste entre 100 à 500 fois plus faible que la conductivité mesurée par impédance complexe. La pureté des produits de départ ayant été vérifiée, aucune explication n'a pu être formulée à ce jour afin d'expliquer ces valeurs.

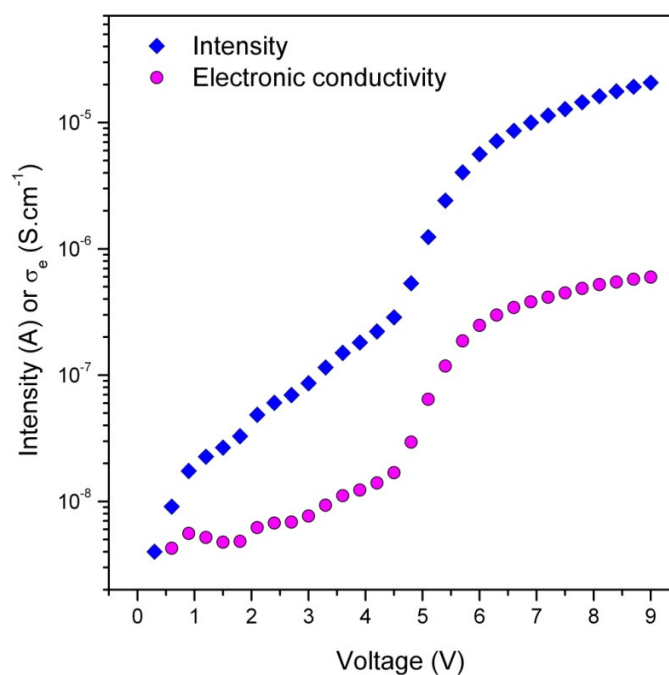


FIGURE III.6 : Evolution du CTE en fonction de a) la concentration en alumine et b) en oxyde de titane

### III.2.3 Caractérisation thermomécanique

Le coefficient de dilatation thermique (CTE) a été mesuré par dilatométrie sur des barreaux de verre pour tous les systèmes. Les résultats sont regroupés sur les figures III.7a et III.7.b. Des expériences ont été réalisées sur plusieurs échantillons de même composition afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Les expériences se sont ainsi révélées très précises, fournissant des valeurs de CTE avec un écart type de  $3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ .

Si nous comparons dans un premier temps les CTE correspondant à nos deux systèmes de base (systèmes A et B, exempts de dioxyde de titane ou d'alumine), les valeurs sont très proches. Une valeur légèrement plus élevée est observée lorsque la teneur en  $Li_2SO_4$  est plus importante.

- système A :  $\alpha(0,65LiBO_2 + 0,35Li_2SO_4) = 186 \pm 3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$
- système B :  $\alpha(0,75LiBO_2 + 0,25Li_2SO_4) = 173 \pm 3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$

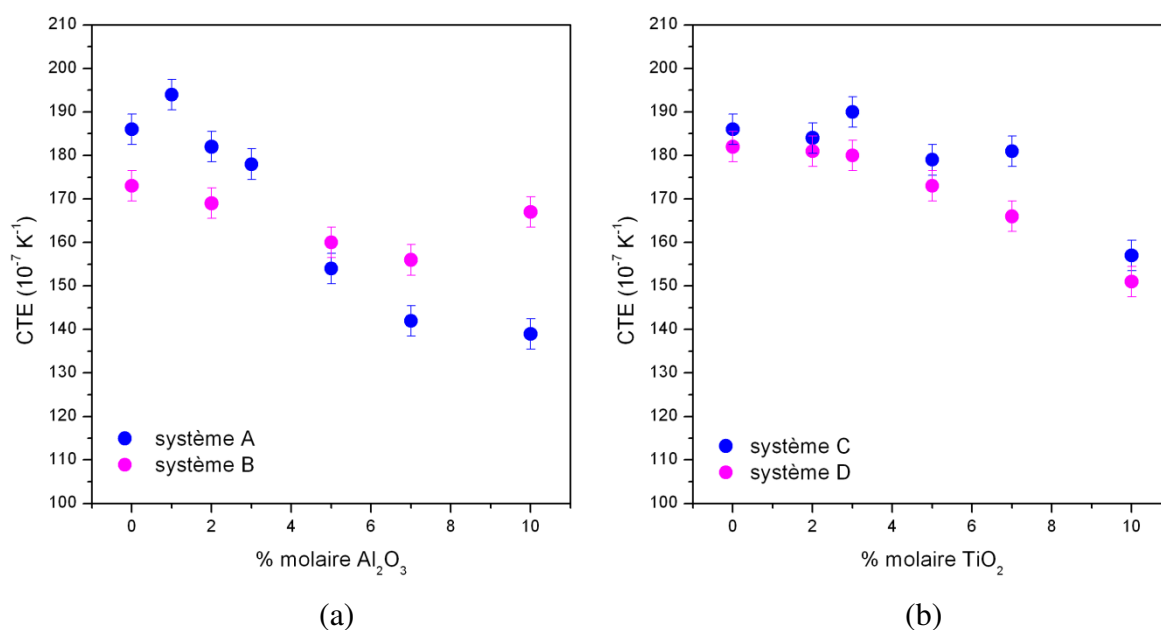


FIGURE III.7 : Evolution du CTE en fonction de a) la concentration en alumine et b) en oxyde de titane

#### a) Influence de la teneur en alumine sur le CTE

La figure III.7.a présente l'évolution du coefficient de dilatation thermique des matériaux des systèmes A et B, en fonction de la teneur en alumine. Pour des teneurs inférieures à 7% en mole, une diminution progressive du CTE est observée avec la concentration en alumine. Néanmoins, cette diminution est moins importante pour le système B (chute de 10% pour 7% mol d'alumine) que pour le système A (chute de 22% pour 7% mol d'alumine). Pour des taux supérieurs, le CTE a tendance à se stabiliser, voire à augmenter

légèrement. En comparant les CTE des systèmes C et D, on observe que l'ajout d'une faible quantité d'alumine ( $< 2\%$ mol) permet d'abaisser légèrement le CTE d'en moyenne 4%. L'ajout d'alumine semble donc avoir un effet bénéfique sur le CTE de nos matériaux, dans la mesure où le pourcentage molaire reste inférieur à 8%. Cet effet est plus prononcé pour le système A qui est moins riche en  $\text{LiBO}_2$  que le système B.

### b) Influence de la teneur en dioxyde de titane sur le CTE

La figure III.7b présente l'évolution du coefficient de dilatation thermique des matériaux des systèmes C et D, en fonction de la teneur en oxyde de titane. Nous observons tout d'abord que l'ajout de  $\text{TiO}_2$  possède un effet bénéfique sur le CTE pour ces deux systèmes. En effet, une diminution de 17% du CTE est observée lorsque 10% molaire de  $\text{TiO}_2$  sont ajoutés. Toutefois cette diminution n'est pas linéaire ; le CTE semble faiblement diminuer ( $\sim 5\%$ ) jusqu'à 5% en mole de  $\text{TiO}_2$ , puis diminue plus rapidement entre 5 et 10% mol d'oxyde de titane ajoutés. L'oxyde de titane semble donc avoir un effet bénéfique sur le CTE de nos matériaux. Toutefois cet effet semble légèrement moins prononcé que celui de l'alumine.

### c) Influence de la concentration en lithium sur le CTE

L'évolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration en lithium (figure III.8) nous montre qu'il existe une relation linéaire entre ces deux paramètres.

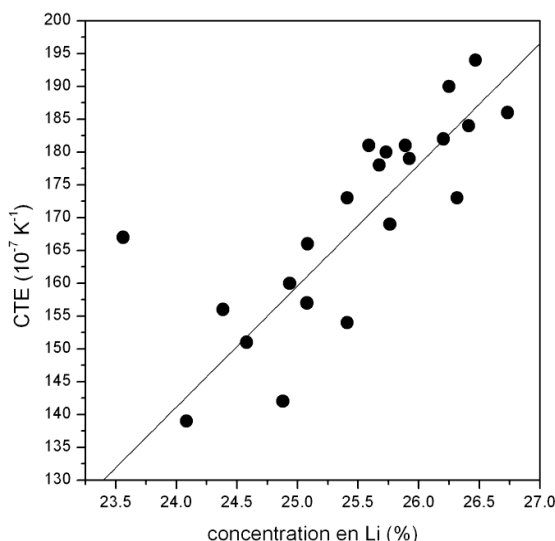


FIGURE III.8 : Evolution du CTE en fonction de la concentration en lithium

## III.3 Discussion

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre introductif, le bore est présent en coordinence 3 et 4 dans les verres de borates alcalins. Les atomes de bore présents dans ces

verres de borates alcalins ont la particularité de changer de coordinence en fonction de la teneur en alcalins (figure III.9). Lorsque la concentration en alcalins est comprise entre 0 et 40% molaire, la proportion des groupements  $BO_4$  augmente pour atteindre un maximum de 45% (pour 43% mol d'alcalins ajoutés). Au delà de cette concentration en alcalins, la proportion de groupements  $BO_4$  diminue et devient nulle vers 70% molaire d'alcalins ajoutés.

Lorsque de l'alumine est ajoutée à un verre de borates alcalin, il est suggéré dans la littérature que des tétraèdres  $AlO_4$  se forment préférentiellement aux tétraèdres  $BO_4$  [10]. Dans ce cas, ce seraient ces groupements  $AlO_4$  qui capteraient les oxygènes excédentaires provenant de l'oxyde alcalin. La formation des groupements  $BO_4$  interviendrait alors seulement si un excès d'atomes d'oxygène est présent après la formation des groupements  $AlO_4$ .

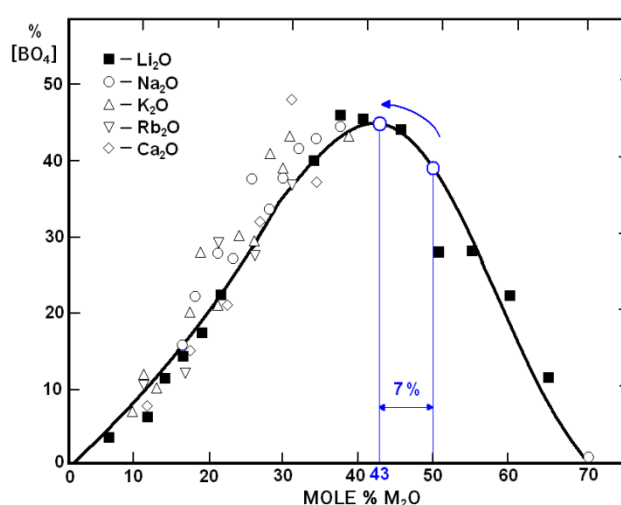


FIGURE III.9 : Evolution de la proportion d'atomes de bore en coordinence 4 ( $BO_4$ ) en fonction de l'ajout d'oxydes alcalins [11]

Sur ce même principe, si l'on considère un verre de borates alcalin avec une teneur en  $Li_2O$  égale à 50 % mol (ce qui est le cas pour nos compositions) ; alors ce modèle prédit que la proportion de groupements  $BO_4$  sera maximale pour une teneur en alumine égale à 7 % mol (figure III.9). Quand la concentration en alumine est supérieure à 7% mol, la proportion des groupements  $BO_4$  est moins importante. Or, la présence de groupements  $BO_4$  rigidifie la structure et abaisse le coefficient de dilatation thermique. Dans ce cas, le CTE de ces matériaux devrait sensiblement diminuer tant que 7 % d'alumine sont ajoutés puis augmenter au delà de cette valeur, ce qui est effectivement observé. Ce modèle est donc en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, pour le système B, le CTE diminue jusqu'à 7 % d'alumine ajoutés, et augmente pour des concentrations supérieures.

Concernant le système A, le CTE diminue avec le taux d'alumine, tant que ce dernier reste inférieur à 7 % mol (cf figure III.7.a) en accord avec le modèle.



L'ajout d'oxyde de titane permet de diminuer le coefficient de dilatation thermique ainsi que la conductivité ionique. Ces observations sont donc en accord avec l'hypothèse d'une rigidification du réseau.  $TiO_2$  est bien connu comme agent de nucléation. En cristallisant, il va créer des chaînes de tétraèdres comme dans les vitrocéramiques «classiques» en diminuant alors le CTE. Néanmoins son effet sur le CTE est modéré comparé à celui de l'alumine.

D'autre part, nous avons vu dans le chapitre précédent que la conductivité ionique est fonction du nombre de porteurs de charge ainsi que de leur mobilité. Or, plus la concentration en alumine ou dioxyde de titane ajoutée est grande, plus la concentration théorique des porteurs de charge diminue. Ceci pourrait donc également expliquer la baisse de conductivité ionique observée avec l'ajout de ces composés.

L'augmentation de la conductivité ionique observée avec 10% mol d'alumine pourrait provenir d'un relâchement de la structure (augmentation du CTE) dû à une concentration moins importante de tétraèdres  $BO_4$  comme expliqué précédemment, entraînant ainsi une augmentation de la mobilité des porteurs de charge.

La figure III.10 représente l'évolution du coefficient de dilatation thermique et de la conductivité ionique en fonction de la concentration en lithium. Ce graphe montre clairement que ces deux propriétés sont fonction de cette concentration. L'augmentation de la conductivité ionique proviendrait donc à la fois de l'augmentation du nombre de porteurs de charge et également de l'augmentation de la mobilité de ces porteurs, due à un « relâchement » de la structure.

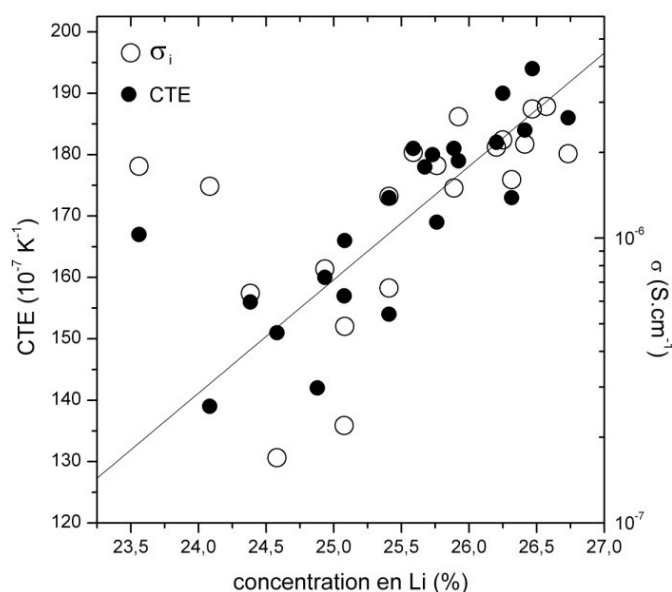


FIGURE III.10 : Evolution du CTE et de la conductivité ionique en fonction de la concentration en lithium

De plus, il apparaît clairement que le coefficient de dilatation thermique et la conductivité ionique sont directement corrélés. En effet, sur les figures III.11.a et III.11.b nous pouvons observer une évolution similaire du CTE et de la conductivité ionique en fonction de l'ajout d'alumine ou de dioxyde de titane.

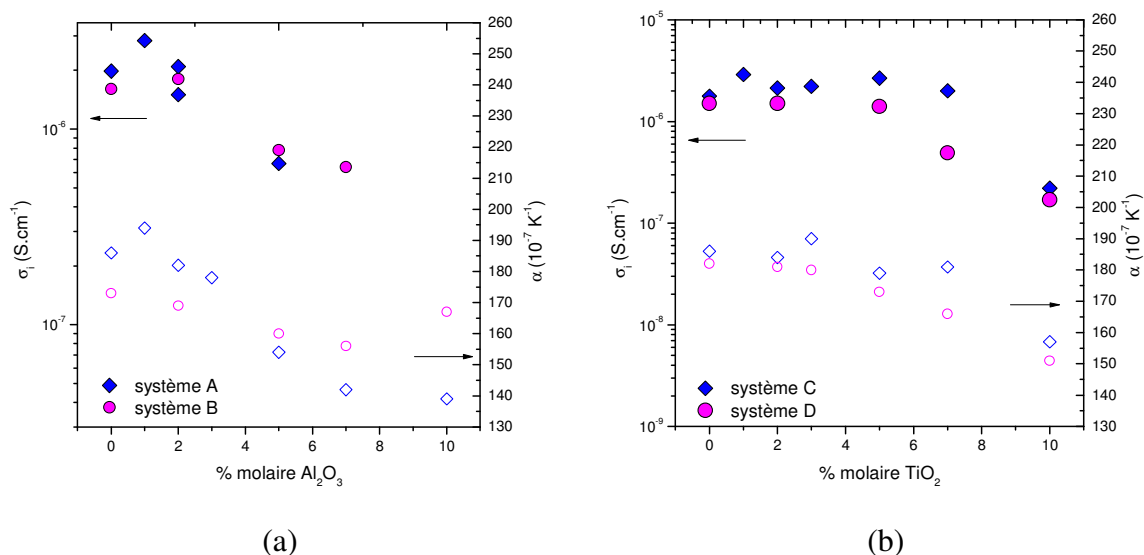


FIGURE III.11 : Corrélation entre conductivité ionique et coefficient de dilatation thermique avec a) la concentration en alumine et b) en oxyde de titane

Ces résultats apportent ainsi une preuve de l'existence d'une corrélation entre le CTE et la conductivité ionique, hypothèse depuis longtemps formulée mais encore jamais prouvée. Une rigidification du réseau entraîne donc une diminution du CTE mais également de la conductivité ionique. Au contraire, si le réseau comporte des espèces telles que des ions polarisables, permettant une bonne mobilité des ions  $Li^+$ , la conductivité ionique est améliorée et le CTE est élevé. Il est donc nécessaire de trouver un compromis afin d'obtenir une conductivité ionique moyenne et un CTE modéré.

Dans ce qui suit, nous allons chercher à établir un modèle permettant de prédire le CTE en fonction de la composition du matériau d'électrolyte.

### III.4 Modèle de calcul permettant de prédire le CTE des matériaux d'électrolyte

#### III.4.1 Choix du modèle

Dans la littérature, il existe de nombreux moyens de calculer, à l'aide de formules additives [123], le coefficient de dilatation thermique à partir de la composition chimique. Les premiers essais de calculs ont été réalisés par Winkelman et Schott à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. D'après leurs calculs, le coefficient de dilatation  $\alpha$  est donné par :

$$\alpha = \sum \alpha(i)p(i) \quad (\text{III.1})$$

Dans cette formule,  $p(i)$  représente le pourcentage massique des différents oxydes et  $\alpha(i)$  est un facteur de contribution caractéristique à chaque oxyde constituant le mélange. Cette formule est par la suite devenue incontournable pour le calcul du coefficient de dilatation thermique. Selon les auteurs, le facteur  $p(i)$  peut-être un pourcentage massique un pourcentage molaire, et les facteurs de contributions  $\alpha(i)$  peuvent être relativement différents. Ainsi, English et Turner et Hall ont fait le choix d'utiliser des pourcentages massiques alors que Takahashi et Appen se sont reportés aux pourcentages molaires [123]. Divers modèles plus ou moins complexes ont également été proposés. Ainsi, Gilard et Dubrul considèrent que, pour certains oxydes, la dilatation ne varie pas linéairement avec la composition ; c'est pourquoi ils ajoutent dans la formule un terme du second degré :

$$\alpha = \sum (\alpha'(i)p(i) + \alpha''(i)p(i)^2) \quad (\text{III.2})$$

où  $p(i)$  est le pourcentage massique des différents oxydes,  $\alpha'(i)$  et  $\alpha''(i)$  deux facteurs de contribution caractéristiques de chaque oxyde.

Naray-Szabo a supposé que les formateurs de réseau influent peu sur la dilatation et propose la formule :

$$\alpha = \alpha(i)p(i) + A \quad (\text{III.3})$$

où  $A = 200$  pour les verres de silicates,  $A = 220$  pour les verres de borosilicates jusqu'à 30 % de  $B_2O_3$  [123].

Kumar propose la formule suivante :

$$\alpha = \rho \sum (\alpha(i)p(i)) \quad (\text{III.4})$$

où  $\rho$  est la masse volumique du verre et  $p(i)$  est un pourcentage massique [123].

Enfin, d'autres auteurs, tel que Demkina proposent de prendre également en compte l'influence de la température. Mais les équations obtenues deviennent encore plus compliquées et n'améliorent pas les résultats en comparaison avec les facteurs précédents. Toutes les méthodes de calculs développées ici sont toutes très empiriques et élaborées grâce à de nombreux résultats expérimentaux présents dans la littérature. Makishima et Mackenzie [124] ont recherché une voie théorique pour le calcul des coefficients de dilatation des verres, en se basant que l'équation déduite de la thermodynamique :

$$\alpha = \frac{\gamma\chi C_V}{3V} \quad \text{III.5)$$

où  $\gamma$  est la constante de Grüneisen,  $C_V$  la chaleur molaire,  $\chi$  la compressibilité et  $V$  le volume molaire. Ces grandeurs peuvent être calculées en fonction de la composition et font référence à d'autres grandeurs, souvent difficiles à déterminer. Cette formule a permis de calculer  $\alpha$  avec une précision de 10 % pour de nombreux verres à base de silice. L'erreur est relativement grande et les grandeurs mises en jeu souvent difficiles à connaître.

En résumé, il est souvent montré dans la littérature que les facteurs de Appen, bien qu'ils soient très simples et déterminés de façon empirique, permettent d'obtenir le meilleur accord entre valeurs expérimentales et calculées. Rappelons que Appen utilise la formule III.1) avec des pourcentages molaires. Pour la détermination des facteurs de contribution, ses calculs se sont basés sur les nombreux résultats de CTE de verres trouvés dans la littérature. De plus, il a tenu compte, pour certains éléments, comme le bore de la non-linéarité de la relation dilatation-composition. Toutefois, ses facteurs de contribution ne sont valables que dans des domaines de compositions restreints.

Pour notre étude, nous avons donc décidé d'utiliser le modèle de Appen comme base de départ.

### III.4.2 Modèle de Appen modifié

Le tableau III.1 présente les facteurs de contribution proposé par Appen pour le calcul du coefficient de dilatation thermique.

Oxyde	Coefficient $\alpha(i)10^{-7}K^{-1}$	Oxyde	Coefficient $\alpha(i)10^{-7}K^{-1}$	Oxyde	Coefficient $\alpha(i)10^{-7}K^{-1}$
<i>Li<sub>2</sub>O</i>	2,70	<i>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	-0,50 à 0 (Note 1)	<i>ZnO</i>	0,50
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	3,95	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	-0,30	<i>CdO</i>	1,15
<i>K<sub>2</sub>O</i>	4,65	<i>SiO<sub>2</sub></i>	0,05 à 0,38 (Note 2)	<i>SnO<sub>2</sub></i>	-0,45
<i>BeO</i>	0,45	<i>TiO<sub>2</sub></i>	-0,15 à 0,30 (Note 3)	<i>PbO</i>	1,30 à 1,90
<i>MgO</i>	0,60	<i>ZrO<sub>2</sub></i>	-0,60	<i>MnO</i>	1,05
<i>CaO</i>	1,30	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	1,40	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,55
<i>SrO</i>	1,60	<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,75	<i>CoO</i>	0,50
<i>BaO</i>	2,00	<i>CuO</i>	0,30	<i>NiO</i>	0,50

TABLEAU III.1 : Valeurs des coefficients  $\alpha(i)$  ( $10^{-7}K^{-1}$ ) pour chaque oxyde qui doivent être exprimés en pourcentages molaires dans la composition du verre. (Valable dans l'intervalle de température compris entre 20° et 400°C). (Les différences sont explicitées dans le texte)

Pour certains oxydes, le tableau comporte des gammes de valeurs ; dépendant de la composition générale du verre :

- Note 1 : Pour le calcul du facteur de contribution de  $B_2O_3$ , Appen prend en compte l'anomalie du bore en présentant un facteur de contribution du bore dépendant à la fois de la composition en alcalins ( $R_2O$ , avec  $R = Li, N, K$ ), en oxyde de type  $RO$  (avec  $R = Ba, Ca, Sr, Cd, Mg$ ) et en  $ZnO, PbO, BeO, Al_2O_3, B_2O_3$  :

$$\psi = \frac{\sum p(R_2O) + \sum p(RO) - 2p(BeO) - x(p(Al_2O_3) - p(ZnO) - p(PbO))}{p(B_2O_3)}$$

$$\text{avec } x = 0 \text{ si } (p(ZnO) + p(PbO)) > p(Al_2O_3) \text{ sinon } x = 1$$

$$\text{et } \alpha(B_2O_3) = -0,125\psi \text{ si } \psi \leq 4 \text{ sinon } \alpha(B_2O_3) = -0,5$$

Nos verres ne contenant que  $Li_2O, B_2O_3$  et  $Al_2O_3$ , par souci de clarté nous identifierons par la suite le facteur de contribution de  $B_2O_3$  de Appen selon :

$$\psi = \frac{p(Li_2O) - p(Al_2O_3)}{p(B_2O_3)}$$

$$\text{et } \alpha(B_2O_3) = -0,125\psi \text{ si } \psi \leq 4 \text{ sinon } \alpha(B_2O_3) = -0,5$$

- Note 2 : Le facteur de contribution de  $SiO_2$  dépend, selon Appen, de sa propre concentration :

$$\alpha(SiO_2) = 0,38 \text{ pour } p(SiO_2) < 67$$

$$\alpha(SiO_2) = 0,38 - 0,01(p(SiO_2) - 67) \text{ pour } 67 \leq p(SiO_2) < 100$$

- Note 3 : Le facteur de contribution de  $TiO_2$  semble dépendre, selon Appen, de la concentration en formateur  $SiO_2$ :

$$\alpha(TiO_2) = 0,30 - 0,015(p(SiO_2) - 50) \text{ pour } 50 \leq p(SiO_2) < 80$$

Par rapport à la composition de nos matériaux d'électrolyte, certaines données sont manquantes. Ainsi, aucun facteurs de contribution n'est mentionné pour  $Li_2SO_4$  et celui mentionné pour  $TiO_2$  n'est applicable à priori que dans le cas d'un système  $TiO_2-SiO_2$ .

Nous avons donc, dans un premier temps, cherché à déterminer certains de ces facteurs de contribution manquants à partir de résultats de CTE expérimentaux.

**a) Détermination des facteurs de contribution de  $Li_2O$  et  $Li_2SO_4$ .**

Les deux résultats de coefficient de dilatation thermique utilisés pour la détermination de ces facteurs correspondent aux deux systèmes de base, à savoir :

a)  $65 LiBO_2 + 35 Li_2SO_4$  avec  $\alpha_{exp} = 186.10^{-7}K^{-1}$

b)  $75 LiBO_2 + 25 Li_2SO_4$  avec  $\alpha_{exp} = 173.10^{-7}K^{-1}$

En utilisant la formule de Appen, on peut en déduire les équations suivantes :

$$\begin{cases} 32,5 \alpha(Li_2O) + 32,5 \alpha(B_2O_3) + 35 \alpha(Li_2SO_4) = 186 \\ 37,5 \alpha(Li_2O) + 37,5 \alpha(B_2O_3) + 25 \alpha(Li_2SO_4) = 173 \end{cases} \quad \text{III.6)}$$

Quatre méthodes ont alors été utilisées afin de déterminer  $\alpha(Li_2O)$  et  $\alpha(Li_2SO_4)$ . Quelle que soit la méthode, il a été considéré que  $\alpha(Li_2O)$  et  $\alpha(Li_2SO_4)$  sont des constantes.

- La première méthode consiste à considérer les  $\alpha(Li_2O)$  et  $\alpha(B_2O_3)$  proposés par Appen et de déduire  $\alpha(Li_2SO_4)$  à partir des équations III.6.
- Dans la deuxième méthode, seule la valeur de  $\alpha(Li_2O)$  proposée par Appen est conservée pour le calcul et  $\alpha(B_2O_3)$  est légèrement modifié. En effet, dans la formule de Appen, le facteur de contribution de  $B_2O_3$  est fonction de la teneur de nombreux composants, mais il ne prend pas en compte la présence de  $Li_2SO_4$ . Nous avons ainsi modifié la formule pour prendre en compte la teneur en  $Li_2SO_4$  :

$$\alpha(B_2O_3) = -0,125\psi \text{ si } \psi \leq 4 \text{ avec } \psi = \frac{p(Li_2O)+p(Li_2SO_4)-p(Al_2O_3)}{p(B_2O_3)} \quad \text{III.7)}$$

sinon  $\alpha(B_2O_3) = -0,5$

Le facteur de contribution de  $Li_2SO_4$  est ensuite déterminé par le calcul.

- Pour la troisième méthode, seul le facteur de contribution  $\alpha(B_2O_3)$  proposé par Appen est utilisé.  $\alpha(Li_2O)$  et  $\alpha(Li_2SO_4)$  sont ensuite déduits des équations III.6.
- La quatrième méthode utilise la formule III.7 pour connaître le facteur de contribution de  $B_2O_3$ .  $\alpha(Li_2O)$  et  $\alpha(Li_2SO_4)$  sont ensuite déterminés par la résolution du système III.6.

Par souci de clarté, seul l'exemple de calcul par la méthode n°3 est présenté ci-dessous.

**Méthode n°3** : Pour la troisième méthode, il a été supposé que la présence de  $Li_2SO_4$  n'a aucun effet sur le facteur de contribution de  $B_2O_3$  et nous avons donc calculé les facteurs  $\alpha(Li_2O)$  et  $\alpha(Li_2SO_4)$  en résolvant les équations suivantes :

$$\begin{cases} 32,5 \times \alpha(Li_2O) + 32,5 \times (-0,125 \times 1) + 35 \alpha(Li_2SO_4) = 186 \\ 37,5 \times \alpha(Li_2O) + 37,5 \times (-0,125 \times 1) + 25 \alpha(Li_2SO_4) = 173 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha(Li_2O) = 2,94 \\ \alpha(Li_2SO_4) = 2,71 \end{cases}$$

Le facteur de contribution de  $Li_2O$  reste très proche de celui de la formule de Appen, soit 2,94 au lieu de 2,70. Le tableau III.2 regroupe les facteurs de contribution calculés ou utilisés par les quatre différentes méthodes pour déterminer  $\alpha(Li_2O)$  et  $\alpha(Li_2SO_4)$ .

### b) Détermination du facteur de contribution d' $Al_2O_3$ .

Dans ses calculs, Appen considère que l'environnement de l'alumine n'influe pas sur son facteur de contribution. Donc, dans un premier temps, le facteur de contribution proposé par Appen a été employé (tableau III.1). Or, les résultats obtenus en utilisant cette valeur sont assez éloignés de l'expérience, surtout pour le système A. En effet, les calculs effectués pour le système B permettent d'obtenir des résultats proches de l'expérience avec un écart de 1,2 %. Par contre, pour le système A, l'écart devient plus important ; de l'ordre de 9%. C'est pourquoi nous avons cherché à affiner ce paramètre à l'aide des résultats expérimentaux.

Seul le détail des calculs réalisés avec les facteurs de contribution de  $\alpha(Li_2O)$  et  $\alpha(Li_2SO_4)$  obtenus par la méthode n°3 (tableau III.2) sont explicités ci-dessous. Le tableau III.3 permet de suivre la démarche utilisée pour déterminer le facteur de contribution de  $Al_2O_3$ . La détermination de ce dernier a été réalisée à l'aide des résultats expérimentaux obtenus pour les systèmes A et B.

Détermination de $\alpha(Li_2O)$ et $\alpha(Li_2SO_4)$			
1 <sup>ère</sup> méthode	2 <sup>ème</sup> méthode	3 <sup>ème</sup> méthode	4 <sup>ème</sup> méthode
<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2O) = 2,70</math></li> <li><math>\varphi = \frac{p(Li_2O) - p(AI_2O_3)}{p(B_2O_3)}</math></li> <li>et <math>\alpha(B_2O_3) = -0,125\varphi</math> si <math>\varphi \leq 4</math></li> <li>sinon <math>\alpha(B_2O_3) = -0,50</math></li> </ul> <p>Facteurs de Appen</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2SO_4)</math> = calculé par l'expérience</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2O) = 2,70</math></li> <li>Facteurs de Appen</li> <li><math>\varphi = \frac{p(Li_2O) + p(Li_2SO_4) - p(AI_2O_3)}{p(B_2O_3)}</math></li> <li>et <math>\alpha(B_2O_3) = -0,125\varphi</math> si <math>\varphi \leq 4</math></li> <li>sinon <math>\alpha(B_2O_3) = -0,50</math></li> <li><math>\alpha(Li_2SO_4)</math> = calculé par l'expérience</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\varphi = \frac{p(Li_2O) - p(AI_2O_3)}{p(B_2O_3)}</math></li> <li>et <math>\alpha(B_2O_3) = -0,125\varphi</math> si <math>\varphi \leq 4</math></li> <li>sinon <math>\alpha(B_2O_3) = -0,50</math></li> </ul> <p>Facteurs de Appen</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2O)</math> = calculé par l'expérience</li> <li><math>\alpha(Li_2SO_4)</math> = calculé par l'expérience</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\varphi = \frac{p(Li_2O) + p(Li_2SO_4) - p(AI_2O_3)}{p(B_2O_3)}</math></li> <li>et <math>\alpha(B_2O_3) = -0,125\varphi</math> si <math>\varphi \leq 4</math></li> <li>sinon <math>\alpha(B_2O_3) = -0,50</math></li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2O)</math> = calculé par l'expérience</li> <li><math>\alpha(Li_2SO_4)</math> = calculé par l'expérience</li> </ul>
Résultats 1 <sup>ère</sup> méthode	Résultats 2 <sup>ème</sup> méthode	Résultats 3 <sup>ème</sup> méthode	Résultats 4 <sup>ème</sup> méthode
<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2O) = 2,70</math></li> <li><math>\varphi = \frac{p(Li_2O) - p(AI_2O_3)}{p(B_2O_3)}</math></li> <li>et <math>\alpha(B_2O_3) = -0,125\varphi</math> si <math>\varphi \leq 4</math></li> <li>sinon <math>\alpha(B_2O_3) = -0,50</math></li> </ul> <p>Facteurs de Appen</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2SO_4) = 2,99</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2O) = 2,70</math></li> <li>Facteurs de Appen</li> <li><math>\varphi = \frac{p(Li_2O) + p(Li_2SO_4) - p(AI_2O_3)}{p(B_2O_3)}</math></li> <li>et <math>\alpha(B_2O_3) = -0,125\varphi</math> si <math>\varphi \leq 4</math></li> <li>sinon <math>\alpha(B_2O_3) = -0,50</math></li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2SO_4) = 3,11</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\varphi = \frac{p(Li_2O) - p(AI_2O_3)}{p(B_2O_3)}</math></li> <li>et <math>\alpha(B_2O_3) = -0,125\varphi</math> si <math>\varphi \leq 4</math></li> <li>sinon <math>\alpha(B_2O_3) = -0,50</math></li> </ul> <p>Facteurs de Appen</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2O) = 2,94</math></li> <li><math>\alpha(Li_2SO_4) = 2,71</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\varphi = \frac{p(Li_2O) + p(Li_2SO_4) - p(AI_2O_3)}{p(B_2O_3)}</math></li> <li>et <math>\alpha(B_2O_3) = -0,125\varphi</math> si <math>\varphi \leq 4</math></li> <li>sinon <math>\alpha(B_2O_3) = -0,50</math></li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha(Li_2O) = 2,94</math></li> <li><math>\alpha(Li_2SO_4) = 2,83</math></li> </ul>

TABLEAU III.2 : Détermination des facteurs de contribution  $\alpha(Li_2O)$  et  $\alpha(Li_2SO_4)$  par les quatre différentes méthodes



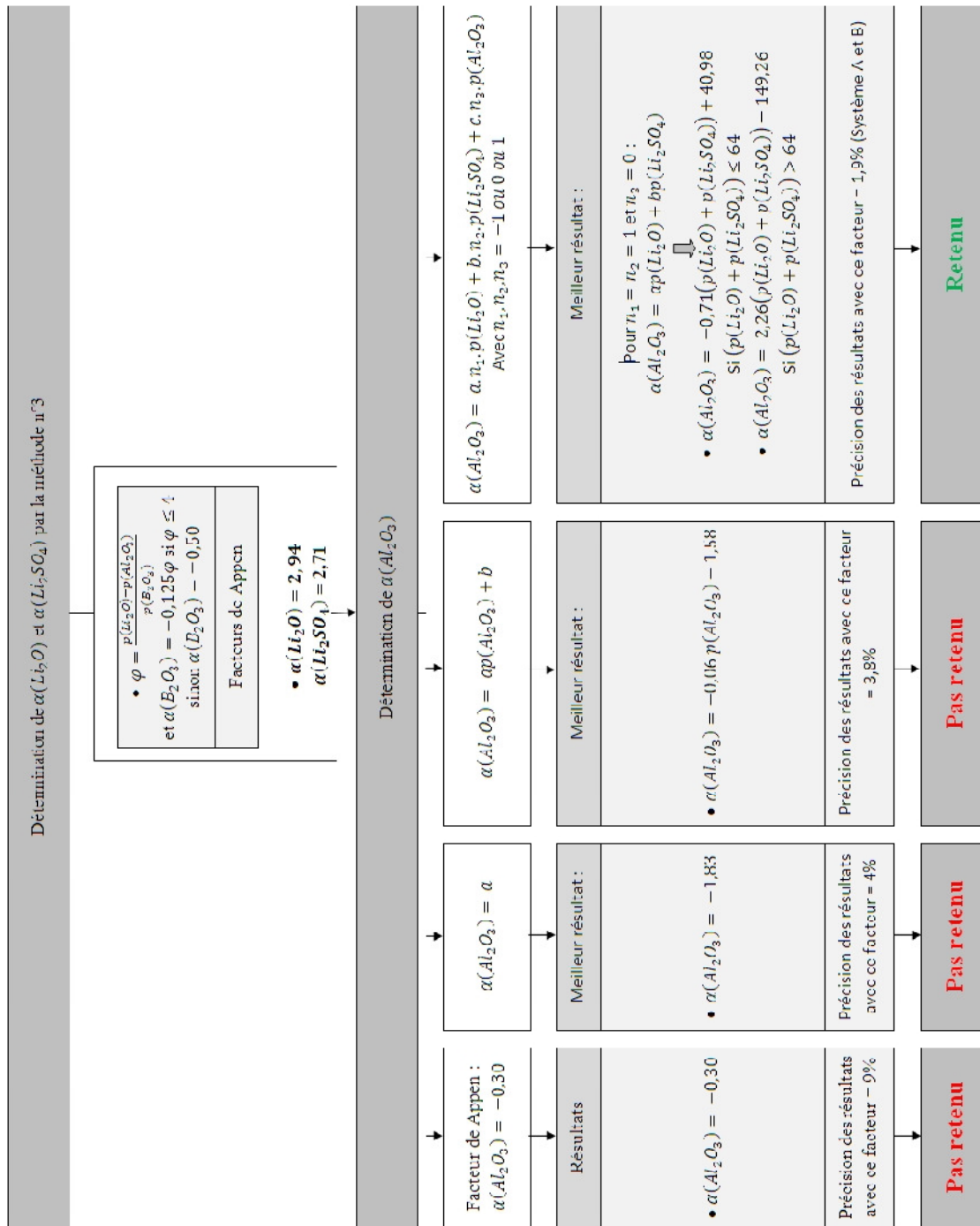


TABLEAU III.3 : Détermination du facteur de contribution de l'alumine

Dans un premier temps nous avons recherché s'il existait une relation entre le facteur  $\alpha(Al_2O_3)$  et la concentration en alumine. Pour cela et grâce aux résultats expérimentaux, le facteur de contribution de l'alumine a été calculé pour chacune des compositions étudiées (en conservant les facteurs de contribution obtenus par la méthode n°3). La courbe  $\alpha(Al_2O_3) = f(p(Al_2O_3))$  a ensuite été tracée (figure III.12a). Il apparaît alors qu'aucune relation évidente n'existe entre le facteur de contribution de l'alumine et sa concentration dans le matériau.

Le facteur de contribution de l'alumine ne dépendant pas de la concentration en alumine, nous avons cherché à déterminer une relation le reliant aux concentrations des autres composés ( $Li_2O (= B_2O_3)$ ,  $Li_2SO_4$  et  $Al_2O_3$ ). De la même façon que précédemment, les courbes de type  $\alpha(Al_2O_3) = f(a.n_1.p(Li_2O) + b.n_2.p(Li_2SO_4) + c.n_3.p(Al_2O_3))$  ont été tracées (avec  $n_1, n_2, n_3 = -1$  ou  $0$  ou  $1$ ).

*Remarque : Ces calculs ont en réalité été réalisés avec les différentes méthodes (pas uniquement la méthode 3), mais seuls les résultats de la méthode 3 sont développés.*

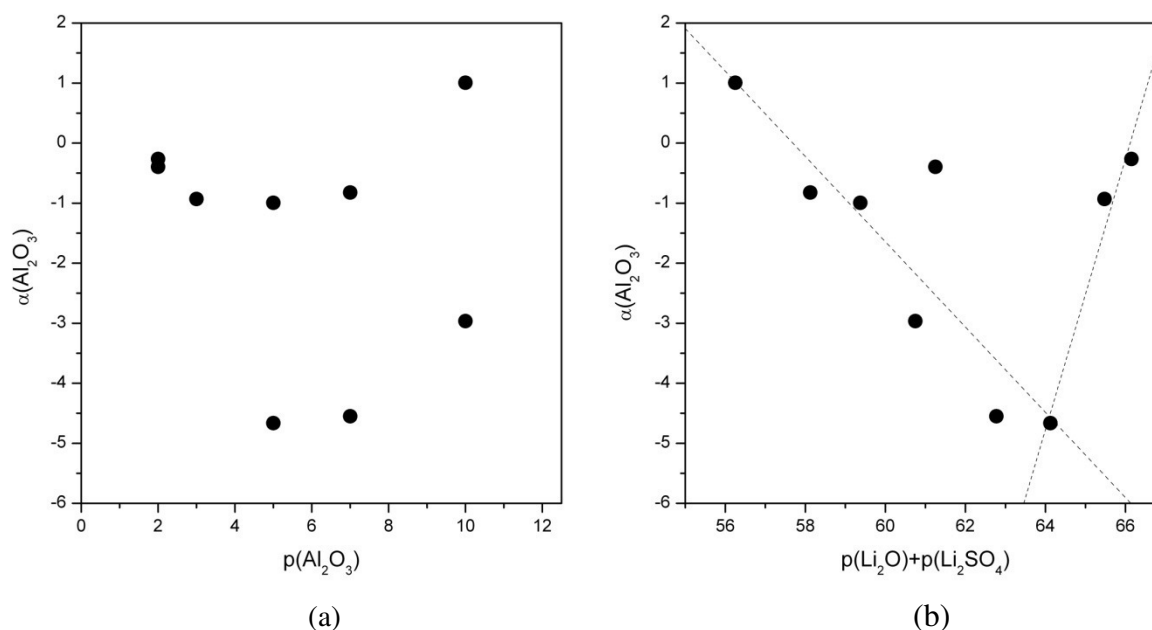


FIGURE III.12 : Evolution de  $\alpha(Al_2O_3)$  en fonction de la concentration a) en alumine et b) de  $p(Li_2O) + p(Li_2SO_4)$

Seule la courbe permettant d'obtenir le meilleur résultat est ici reportée. Il s'agit de la courbe  $\alpha(Al_2O_3) = f(p(Li_2O) + p(Li_2SO_4))$  présentée en figure III.12.b. Sur cette figure, nous pouvons observer deux évolutions différentes du facteur de contribution de l'alumine en fonction de  $(p(Li_2O) + p(Li_2SO_4))$  avec :

$$\begin{cases} \alpha(Al_2O_3) = -0,71 (p(Li_2O) + p(Li_2SO_4)) + 40,98 \text{ pour } (p(Li_2O) + p(Li_2SO_4)) \leq 64 \\ \alpha(Al_2O_3) = -2,26 (p(Li_2O) + p(Li_2SO_4)) - 149,26 \text{ pour } (p(Li_2O) + p(Li_2SO_4)) > 64 \end{cases}$$

Pour notre système de compositions étudié, nous obtenons  $\alpha(Al_2O_3) \in [-5,1; 3,1]$  selon la valeur de  $(p(Li_2O) + p(Li_2SO_4))$ .

Il semblerait donc que pour les systèmes de compositions étudiées, le facteur de contribution de l'alumine dépende directement de la concentration en oxyde de lithium.

L'utilisation de ces résultats en complément de ceux déterminés auparavant, permet d'obtenir une estimation du CTE des matériaux expérimentalement étudiés avec un écart de 1,9%. Les figures III.13.a et III.13.b présentent les valeurs de coefficient de dilatation des systèmes A et B déterminés expérimentalement et ceux calculés à l'aide des différents facteurs de contribution déterminés jusqu'à présent.

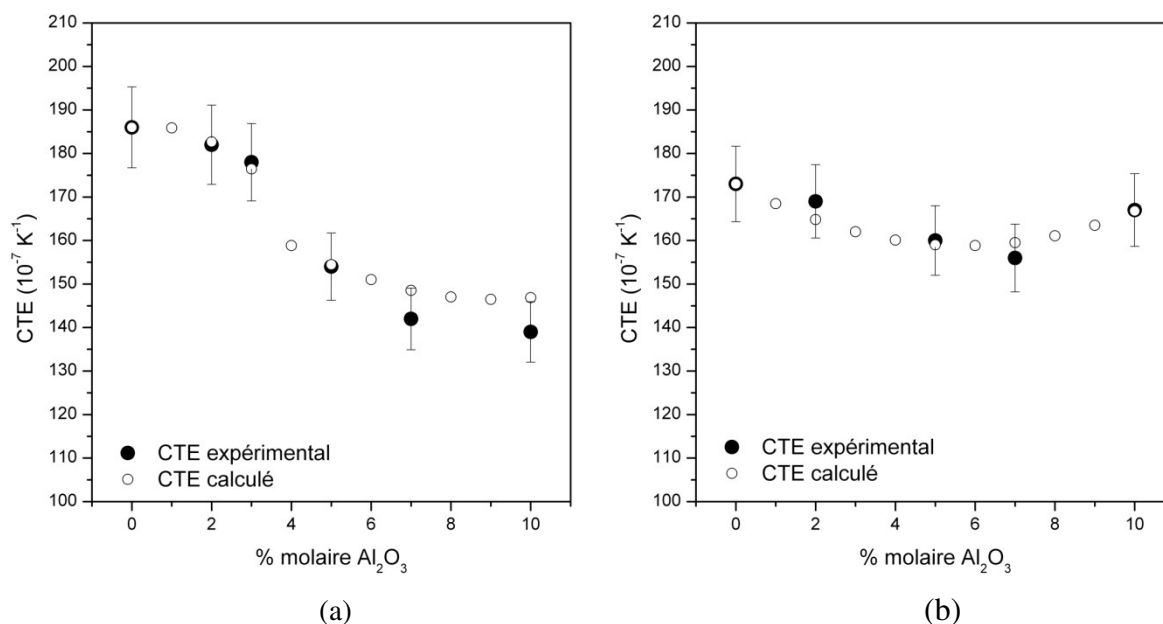


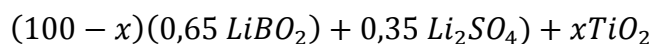
FIGURE III.13 : CTE expérimentaux et calculés a) pour le système A et b) pour le système B

### c) Détermination du facteur de contribution de $\text{TiO}_2$ .

Seul le détail des calculs réalisés avec les facteurs de contribution de  $\alpha(\text{Li}_2\text{O})$  et  $\alpha(\text{Li}_2\text{SO}_4)$  et  $\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$  obtenus par la méthode n°3 (tableau III.3) est explicité ci-dessous. Le tableau III.4 permet de suivre la logique lors de la détermination du facteur de contribution de  $\text{TiO}_2$ . La détermination de ce dernier a été réalisée à l'aide des résultats expérimentaux obtenus pour le système C.

Dans la formule de Appen, le facteur de contribution de  $\text{TiO}_2$  dépend de la concentration en  $\text{SiO}_2$ , correspondant au formateur du verre. Afin de suivre la logique de Appen, le formateur de nos verres étant l'oxyde de bore, nous avons, dans un premier temps, cherché à corréliser  $\alpha(\text{TiO}_2)$  au taux de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Le facteur de  $\text{TiO}_2$  a été supposé être de la forme  $\alpha(\text{TiO}_2) = ap(\text{B}_2\text{O}_3) + b$ .

Or le système expérimental étudié C est :



Donc le CTE de ce système s'exprime sous la forme :

$$\alpha = \frac{0,65 (100 - x)}{2} (\alpha(Li_2O) + \alpha(B_2O_3)) + 0,35 (100 - x)\alpha(Li_2SO_4) + x\alpha(TiO_2)$$

En remplaçant les différents facteurs de contribution par les valeurs déterminées précédemment, nous obtenons :

$$\alpha = ax^2 + (32,5a + b - 1.86)x + 186$$

En traçant la courbe  $\alpha = f(x)$  (figure III.14), et en simulant un polynôme du second degré, nous obtenons l'équation :  $\alpha = -0,48x^2 + 1,69x + 186$ . Par identification nous obtenons alors :

$$\begin{cases} a = -0,48 \\ b = 19,15 \end{cases} \quad \text{et donc } \alpha(TiO_2) = -0,48 p(B_2O_3) + 19,15$$

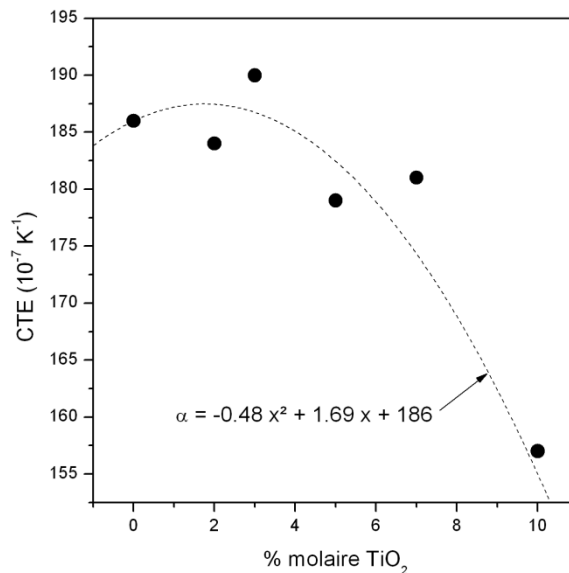


FIGURE III.14 : Evolution du CTE en fonction de  $p(TiO_2)$

L'utilisation de ces résultats en complément de ceux déterminés auparavant, permet d'obtenir une estimation du CTE des matériaux expérimentalement étudiés avec un écart de 12,1%.

L'écart à l'expérience ainsi obtenu étant trop élevé ; nous avons alors cherché, dans un second temps, à corrélérer  $\alpha(TiO_2)$  au taux de  $TiO_2$ . Le facteur de  $TiO_2$  a été supposé être de la forme :  $\alpha(TiO_2) = ap(TiO_2) + b$

De la même façon que précédemment, nous obtenons alors :

$$\begin{cases} a = -0,48 \\ b = 3,55 \end{cases} \quad \text{et donc } \alpha(TiO_2) = -0,48 p(TiO_2) + 3,55$$

L'utilisation de cette formule à la place de la relation précédente permet d'obtenir une estimation du CTE des matériaux du système C avec un écart de 1,7%. (tableau III.4)

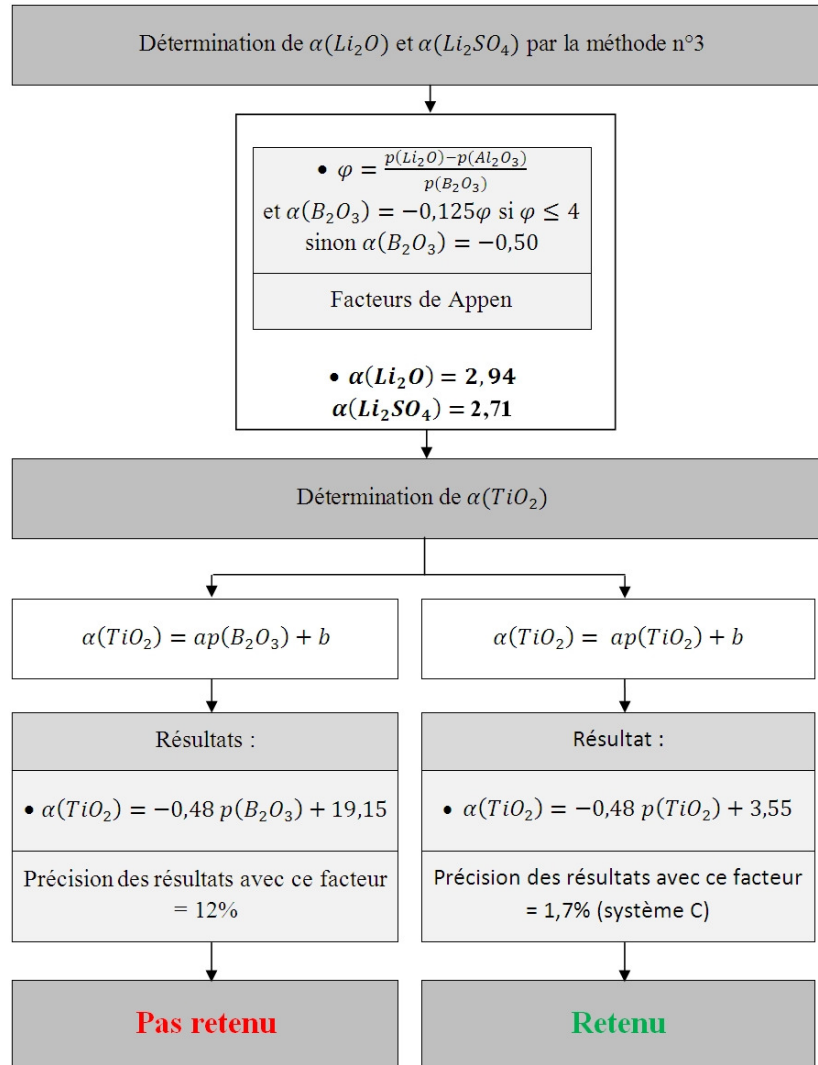


TABLEAU III.4 : Détermination du facteur de contribution  $\alpha(TiO_2)$

Rappelons que jusqu'à présent, seuls les systèmes A, B et C ont été utilisés pour aider à la détermination des facteurs de contribution. Donc, afin de valider ces facteurs empiriques, les CTE des matériaux du système D ont été calculés. Les résultats des CTE calculés et expérimentaux sont présentés sur la figure III.16.b

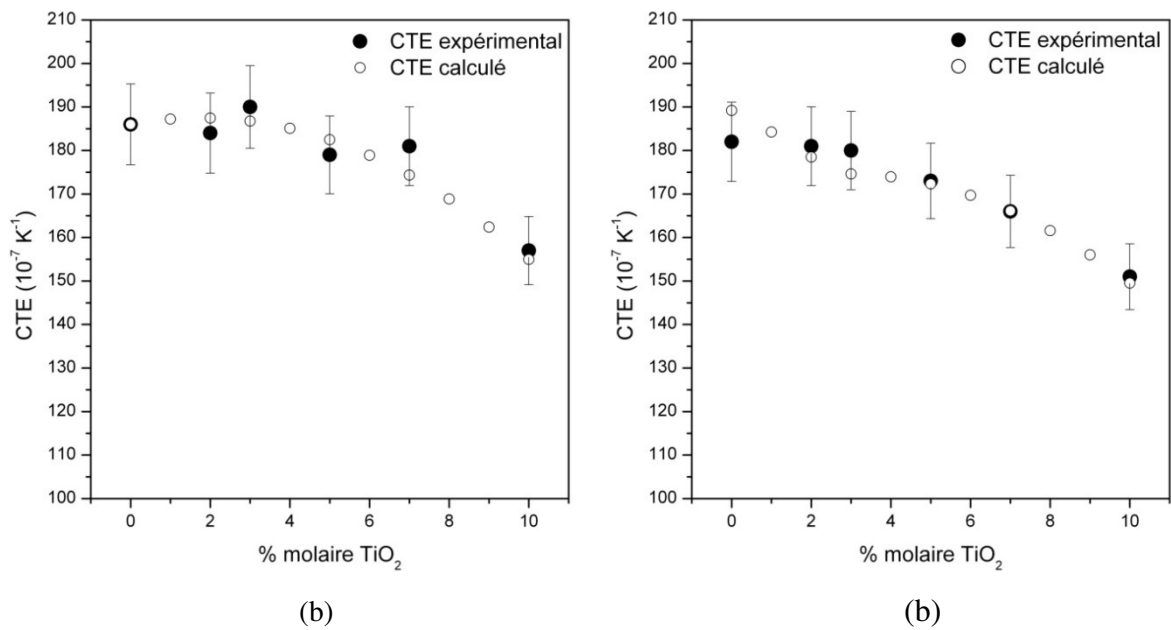


FIGURE III.15 : CTE expérimentaux et calculés pour a) le système C b) et le système D

Le tableau III.5 regroupe tous les facteurs de contribution affinés ou calculés grâce aux résultats expérimentaux. Ce modèle de calculs basé sur ces différents facteurs de contribution permet ainsi de calculer le coefficient de dilatation thermique de nos matériaux avec un faible écart à l'expérience d'environ 2 % (figure III.17.a et III.17.b).

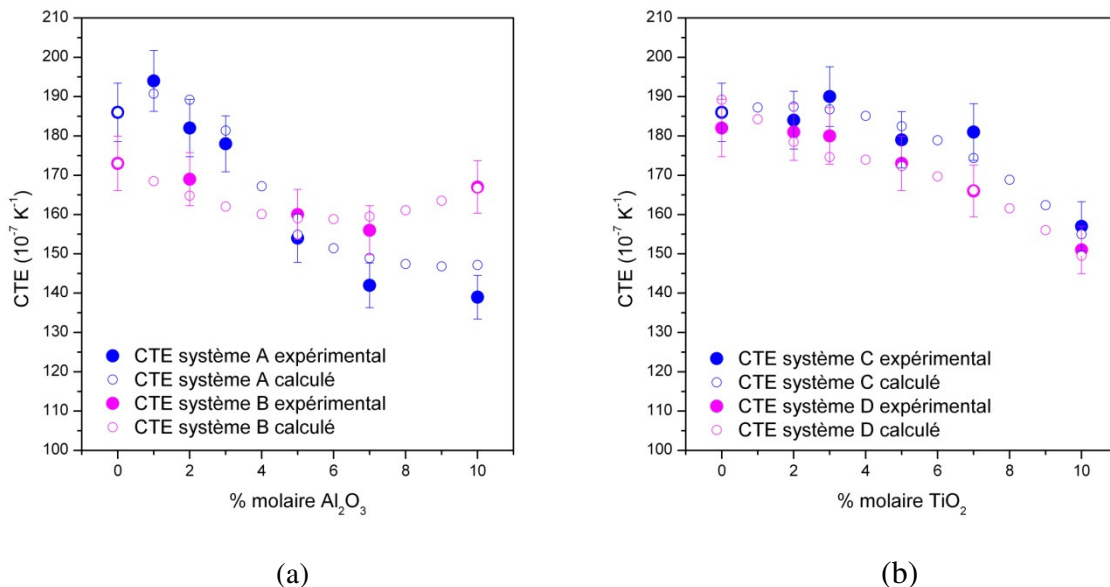


FIGURE III.16 : CTE expérimentaux et calculés a) pour les systèmes A et B et b) pour les systèmes C et D

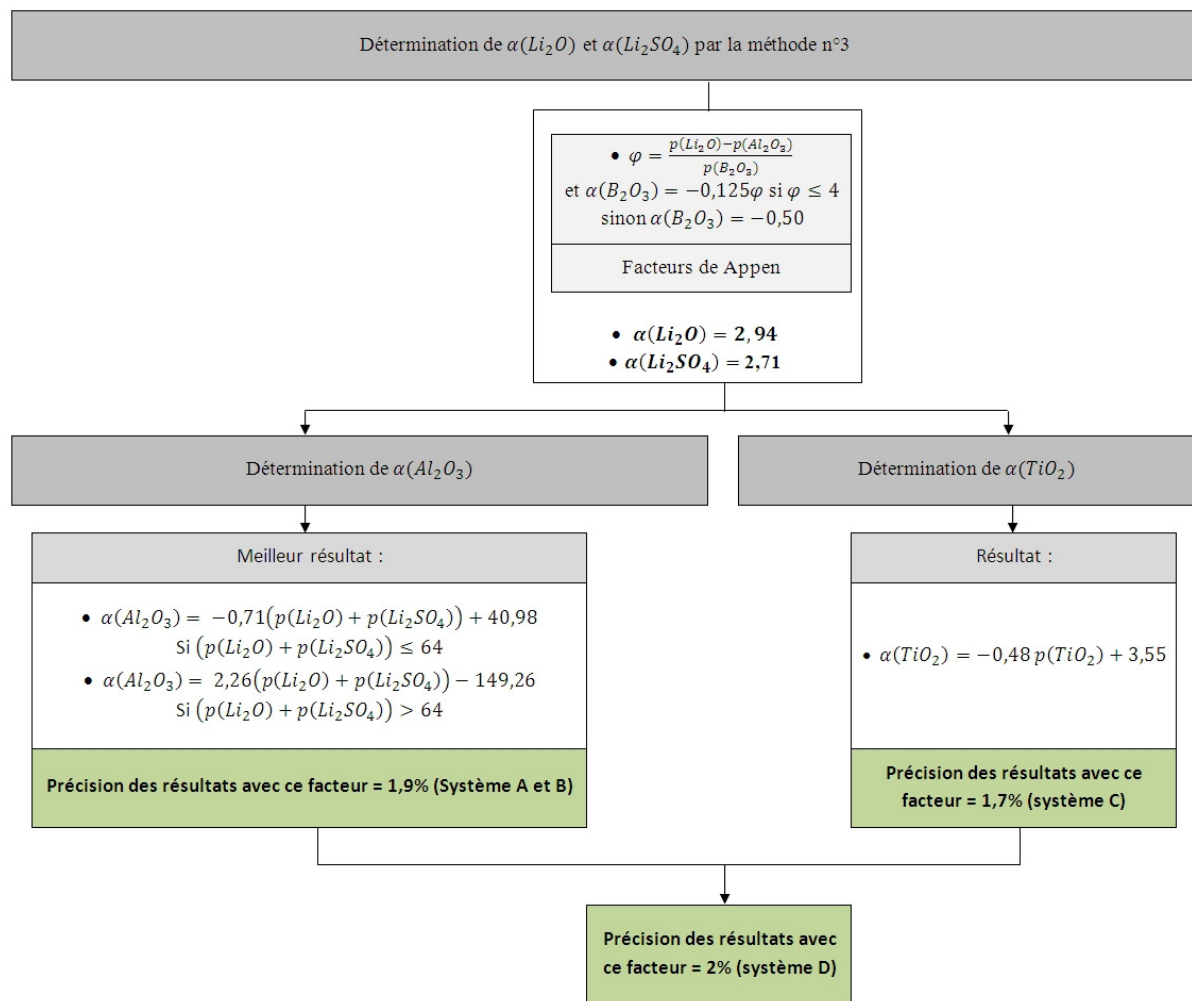


TABLEAU III.5 : Récapitulatif des différents facteurs de contribution résultant de la méthode n°3.

### III.4.3 Utilisation du modèle

Après avoir élaboré ce modèle de prédiction du coefficient de dilatation thermique pour nos systèmes étudiés et l'avoir validé, nous avons souhaité l'utiliser pour déterminer les compositions qui permettraient d'obtenir un coefficient de dilatation thermique faible tout en gardant une conductivité ionique satisfaisante.

Dans un premier temps, nous avons fait cette étude sur le système précédemment étudié  $LiBO_2 - Li_2SO_4 - Al_2O_3 - TiO_2$ .

#### a) Application du modèle sur le système $LiBO_2 - Li_2SO_4 - Al_2O_3 - TiO_2$

Grâce à ce modèle, nous avons cherché les compositions du système :

$$a LiBO_2 + b Li_2SO_4 + c Al_2O_3 + d TiO_2 \quad \text{avec } c \text{ et } d < 10\%$$

permettant d'obtenir des CTE inférieurs à  $140.10^{-7}K^{-1}$  (CTE du *LiPON*) et des conductivités ioniques supérieures à  $10^{-6}S.cm^{-1}$ . La littérature ainsi que nos propres résultats expérimentaux montrent qu'il est nécessaire que la concentration en lithium soit supérieure à 25,5% en mol pour que la conductivité ionique soit supérieure à  $10^{-6}S.cm^{-1}$ . (paragraphe III.2.2a)iii)

Les résultats du calcul montrent qu'il est impossible d'obtenir un CTE inférieur à  $140.10^{-7}K^{-1}$  avec une teneur en lithium supérieure à 25,5% en mol avec le système choisi. Toutefois, quelques compositions, très riches en *LiBO<sub>2</sub>*, permettraient de diminuer le CTE jusqu'à  $152.10^{-7}K^{-1}$ , tout en gardant une conductivité ionique supérieure à  $10^{-6}S.cm^{-1}$ , en considérant les domaines de compositions suivants :

$$a LiBO_2 + b Li_2SO_4 + c Al_2O_3 + d TiO_2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 80 < a < 91 \\ 9 < b < 20 \\ 0 < c < 2 \\ d = 0 \end{cases}$$

#### b) Application du modèle sur des systèmes à base de silice

Par la suite, nous avons souhaité agrandir notre champ d'investigations à d'autres systèmes, à base de silicates. Nous avons donc supposé que les facteurs de contribution précédemment établis pouvaient être appliqués pour la prédiction du CTE de ces nouveaux systèmes en complément de la formule de Appen. La formule de Appen propose un facteur de contribution plutôt faible pour *SiO<sub>2</sub>*, compris entre 0,05 et 0,38 (tableau III.1.). De plus, la silice est connue pour ses bonnes propriétés thermomécaniques car elle est le matériau de base de beaucoup de verres et vitrocéramiques actuellement commercialisés. Nous nous sommes donc intéressés aux borosilicates comme bons conducteurs ioniques ayant un coefficient de dilatation thermique faible. Pour les calculs faisant intervenir la silice, nous avons conservé le facteur de contribution de *SiO<sub>2</sub>* déterminé par Appen.

Tout au long de cette partie, nous avons cherché à déterminer des compositions permettant d'atteindre des *CTE* <  $140.10^{-7}K^{-1}$ , susceptibles de présenter une conductivité ionique élevée, supérieure à  $10^{-6}S.cm^{-1}$ .

#### i) Système *LiBO<sub>2</sub> - Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>*

Dans un premier temps, un système à base de *Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>* a été étudié. Ce composé a été choisi car il possède du lithium et un facteur de contribution raisonnable qui a été déterminé à partir des facteurs de Appen et vaut 1,5. Nous avons gardé les composés intermédiaires étudiés précédemment (*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* et *TiO<sub>2</sub>*) afin de connaître leur influence sur les borosilicates. Nous nous sommes intéressés au système suivant :

$$a LiBO_2 + b Li_2SiO_3 + c Al_2O_3 + d TiO_2 \quad \text{avec } c \text{ et } d < 10\%$$



Les résultats du calcul montrent que de nombreuses compositions permettraient d'obtenir un  $CTE < 140.10^{-7}K^{-1}$  avec une teneur en lithium supérieure à 25,5% en mol pour le système considéré. Elles sont à choisir parmi les compositions suivantes :

$$a \text{LiBO}_2 + b \text{Li}_2\text{SiO}_3 + c \text{Al}_2\text{O}_3 + d \text{TiO}_2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 55 < a < 88 \\ 12 < b < 35 \\ 0 < c < 10 \\ 0 < d < 10 \end{cases}$$

Nous pouvons également regarder l'évolution du CTE calculé en fonction de la concentration en lithium (figure III.17). Nous remarquons que les CTE les plus faibles sont obtenus pour des concentrations en lithium proches de 25,5 %mol susceptibles d'être caractérisés par une conductivité ionique faible. Afin d'accéder à une conductivité ionique plus élevée, nous avons choisi de remplacer  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  par  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  dans l'étude suivante.

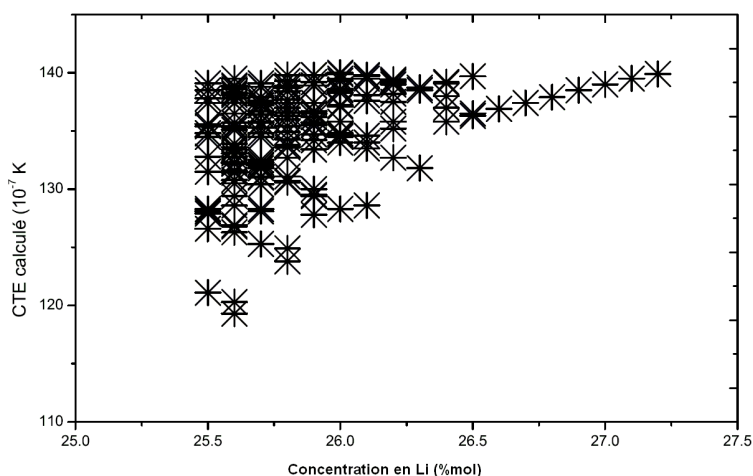


FIGURE III.17 : Evolution du CTE calculée en fonction de la concentration en lithium.

### ii) Système $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$

Nous avons choisi ce système à base de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  car ce dernier possède la particularité d'être un fondant, c'est à dire qu'il abaisse la température de fusion d'un mélange lorsqu'il est ajouté en faible quantité. De plus, il permet d'apporter une plus grande quantité de lithium comparé à  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Son facteur de contribution est estimé à 1,9 à partir des facteurs de Appen. Sachant que l'ajout d'oxyde de titane en faible quantité ne semble pas avoir d'effet réellement bénéfique sur le CTE, nous avons choisi de le remplacer par  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , également en faible quantité, afin d'augmenter la conductivité ionique.

Nous avons donc cherché à étudier les compositions du système :

$$a \text{LiBO}_2 + b \text{Li}_4\text{SiO}_4 + c \text{Al}_2\text{O}_3 + d \text{Li}_2\text{SO}_4 \quad \text{avec } c \text{ et } d < 10\%$$

Les résultats obtenus montrent que de nombreuses compositions permettraient d'obtenir un  $CTE < 140.10^{-7}K^{-1}$  avec une teneur en lithium supérieure à 25,5% en mol avec le système choisi.

$$a \text{LiBO}_2 + b \text{Li}_4\text{SiO}_4 + c \text{Al}_2\text{O}_3 + d \text{Li}_2\text{SO}_4 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 56 < a < 84 \\ 10 < b < 21 \\ 5 < c < 10 \\ 0 < d < 10 \end{cases}$$

Nous pouvons également regarder l'évolution du CTE calculée en fonction de la concentration en lithium (figure III.18). Nous remarquons que les CTE les plus faibles sont obtenus pour des concentrations en lithium proches de 28%mol ; nous pouvons donc imaginer que la conductivité ionique sera meilleure pour ce système que pour celui avec  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

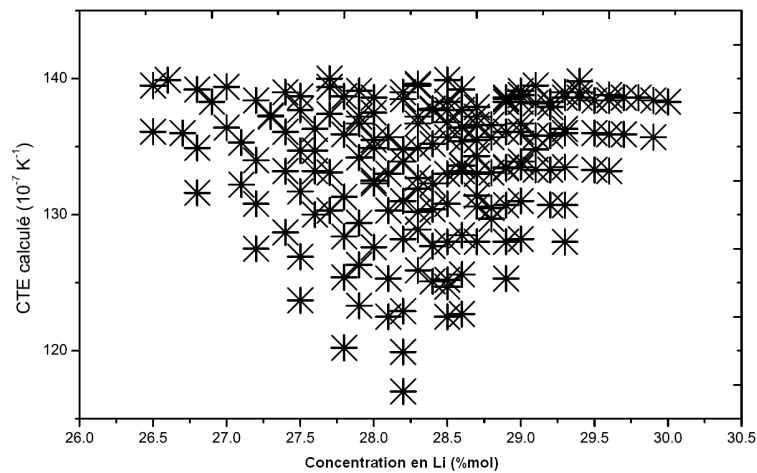


FIGURE III.18 : Evolution du CTE calculée en fonction de la concentration en lithium

### **Conclusion**

L'objectif de ce chapitre était l'étude de nouveaux matériaux d'électrolyte sous forme massive, dans le but d'être utilisés dans les microbatteries au lithium. Pour atteindre ce but, il est nécessaire que le matériau possède, à la fois une bonne conductivité ionique et un coefficient de dilatation thermique faible. Pour cela, une étude inédite des propriétés électriques et thermomécaniques de matériaux massifs du système  $LiBO_2 - Li_2SO_4 - Al_2O_3 - TiO_2$  a été entreprise.

Nous avons pu observer que la concentration en alumine et en oxyde de titane avait un impact plus ou moins important à la fois sur la conductivité ionique et sur le coefficient de dilatation thermique. En effet plus leur concentration augmente et plus la conductivité ionique et le coefficient de dilatation diminuent. Une corrélation directe entre ces deux propriétés a pu clairement être mise en évidence. Un compromis est donc nécessaire si nous envisageons de préparer un matériau possédant une conductivité ionique élevée et un coefficient de dilatation thermique faible.

Toutefois, à partir des résultats expérimentaux, un modèle de prédiction du coefficient de dilatation thermique a pu être établi dans le but de trouver des compositions permettant un compromis entre une bonne conductivité ionique ( $> 10^{-6} S.cm^{-1}$ ) et un coefficient de dilatation thermique faible ( $< 140.10^{-6} K^{-1}$ ). Ce modèle, établi sur la base de celui de Appen, a permis d'obtenir des valeurs du coefficient de dilatation très proches des valeurs expérimentales (avec un écart d'environ 2 %).

Ce modèle a également permis la sélection de systèmes présentant une composition plus favorable pour la diminution du coefficient de dilatation thermique, à base de borosilicates contenant  $Li_4SiO_4$  ou  $Li_2SiO_3$ ... Ne possédant pas de four permettant de monter à des températures supérieures à  $1100^\circ C$ ; des verres massifs à base de silicates n'ont malheureusement pas pu être réalisés sous forme massive pour vérifier les calculs de CTE relatifs à ces systèmes. Néanmoins, ce modèle nous a aidé à déterminer les compositions à préparer en couches minces.

---

**Chapitre IV**  
**Nitruration des cibles**

---



Comme il a été vu dans le chapitre précédent, il est possible d'abaisser le coefficient de dilatation thermique (CTE) en modifiant la composition des matériaux. Il a ainsi été montré que certains matériaux tels que l'alumine, l'oxyde de titane ou bien quelques silicates permettent de remplir ce rôle.

Par ailleurs, il est également possible de diminuer le CTE en incorporant de l'azote dans les matériaux. Il est bien connu que l'ajout d'azote dans des matériaux vitreux de type  $Li_3PO_4$ , permet à la fois d'abaisser leur coefficient de dilatation thermique mais également d'augmenter leur conductivité ionique (chapitre 1 paragraphe §1.2.4.3.1)

Dans cette étude, nous avons envisagé deux voies complémentaires pour introduire de l'azote dans nos couches minces :

- La première solution consiste à introduire de l'azote via le gaz de décharge, en remplaçant l'argon par de l'azote pendant le dépôt des couches minces. C'est la technique employée pour préparer les couches minces de type LiPON, LiBON... Cependant, elle permet d'incorporer une quantité d'azote limitée, de l'ordre de 10% en masse, et l'utilisation de l'azote comme gaz de décharge abaisse légèrement la vitesse de dépôt.
- La seconde solution qui peut être complémentaire consiste à incorporer l'azote directement dans la cible de pulvérisation. Cette seconde voie pourrait permettre de déposer des couches minces nitrurées sous argon pur ou argon/azote, ce qui pourrait permettre d'augmenter la vitesse de dépôt ou bien d'introduire une quantité d'azote dans la couche mince plus importante. Cette solution n'a jamais été envisagée dans la littérature elle nécessite le développement d'une technique de préparation de cible particulière. En effet, la technique de préparation habituelle ne permet pas de préparer des cibles denses nitrurées car elle nécessite un traitement thermique à haute température (600° à 800°C) afin de densifier les cibles. Or les composés nitrurés de type  $Li_3N$  s'oxydent très facilement et ceci d'autant plus facilement que la température est élevée. Il est donc nécessaire de pouvoir préparer des cibles nitrurées suffisamment denses, sans recuit à haute température (idéalement inférieure à 200°C).

Dans ce chapitre, nous avons envisagé trois modes de préparation de cibles nitrurées : la synthèse de matériaux nitrurés sous pression d'ammoniac, la mécanosynthèse et l'utilisation d'un liant inorganique.

### IV.1 La synthèse de matériaux nitrurés

#### IV.1.1 Etude bibliographique

Pour préparer des matériaux massifs oxynitrurés, c'est-à-dire contenant de l'azote chimiquement lié ; deux méthodes sont mentionnées dans la littérature [58] :

1. La réaction d'un oxyde et d'un nitrure sous atmosphère inerte ou réductrice. Marchand et al. ont, par exemple, préparé l'oxynitride PON par chauffage sous vide de l'amide  $PO(NH_2)_3$  qui résulte de l'ammonolyse de l'oxychlorure  $POCl_3$ . Ils ont alors préparé des verres de type  $LiPON$  en faisant réagir un mélange en fusion de  $LiPO_3 - PON$  sous atmosphère d'azote. [58] Une composition simple qui pourrait en théorie former un verre oxynitruré est  $Si-O-N$ . Il peut être obtenu par réaction de  $Si_3N_4$  dans  $SiO_2$  en fusion. Cependant, la réaction entre  $Si_3N_4$  et  $SiO_2$  requiert des températures supérieures à  $1800^\circ C$  pour que le mélange en fusion soit suffisamment fluide pour permettre une bonne homogénéisation. A ces températures, la pression de dissociation de  $Si_3N_4$  est élevée et le mélange devrait se décomposer. Par ailleurs, sous des conditions hautement réductrices à  $T \geq 1800^\circ C$ ,  $SiO_2$  se décompose en  $SiO(g)$  et  $O_2(g)$ , d'où une perte de masse significative.

De nombreuses études ont été réalisées sur les systèmes quaternaires de type  $M-Si-O-N$  où, M est Al [125], Ca [126], ou Mg [125, 126]. L'incorporation d'un oxyde métallique permet d'abaisser suffisamment la viscosité du mélange en fusion à une température donnée pour que  $Si_3N_4$  ou un autre nitrure puisse se dissoudre sans se décomposer. Reidmeyer et al. ont également préparé des verres de phosphates de sodium nitrurés en fondant du  $NaPO_3$  avec  $AlN$  ou  $Mg_3N_4$  sous atmosphère d'azote [84]. Les verres ainsi préparés ne possédaient pas plus de 1% en masse d'azote. Toutefois, ces faibles quantités semblent être suffisantes pour améliorer les propriétés de durabilité, de densité, ou encore thermomécaniques. En 1993, Grande et al. ont réussi à préparer des verres dans le système  $Li_3N - Ca_3N_2 - P_3N_5$  sans trace d'oxygène par trempe rapide d'un mélange de nitrures sous haute pression [127]. L'utilisation des hautes pressions évitent la décomposition thermique des nitrures en azote gazeux. Les verres ont été obtenus par trempe isobare à 8000 bars de  $1400^\circ C$  à température ambiante.

2. La nitruration d'un produit oxygéné en atmosphère gazeuse réductrice (par exemple sous flux d'ammoniac). Il est observé la réaction suivante pour le traitement des phosphates alcalins  $MPO_3$  (M = Li, Na, K) [128]:



On peut identifier deux processus différents selon la température à laquelle a lieu la réaction :

a) Si la température de nitruration est supérieure à la température de fusion du système, la réaction relève d'un processus *gaz/liquide*. Or ce liquide possède une viscosité élevée, ceci rend donc l'élimination de la vapeur d'eau produite très lente, ralentit la vitesse de réaction et génère de nombreuses bulles.

b) Si la température de nitruration est plus basse, inférieure à la température de fusion du système, la réaction est alors de type *gaz/solide*.

C'est en faisant réagir l'ammoniac sur du polyphosphate de sodium fondu que Marchand et al. ont préparé pour la première fois (1982) des verres de phosphates contenant de l'azote de type *NaPON* [119] pour cela, les poudres de  $NaPO_3$  ont été portées à 725°C dans un four sous flux d'ammoniac. Les verres sont obtenus par refroidissement in situ après plusieurs jours à cette température. Les verres ainsi préparés possèdent 10 % en masse d'azote, ce qui correspond à la formule globale  $NaPO_{2,01}N_{0,66}$ . Des verres de *LiPON* ont également été préparés par la même méthode. Après nitruration à 700°C sous flux d'ammoniac, un verre de composition  $LiPO_{2,54}N_{0,31}$  (5 % en masse d'azote) a pu être préparé. Quelques années plus tard, en 1986, la même équipe a réussi à préparer des verres de *LiPON* contenant 12,6% en masse d'azote en fondant un verre broyé de  $LiPO_3$  sous flux d'ammoniac entre 700° et 800°C pendant plusieurs heures[128, 58].

La plupart des verres oxynitrurés sont préparés par la première méthode ; en chauffant un mélange d'oxydes et de nitrures sous atmosphère neutre ou réductrice en statique ou sous flux. Néanmoins, les analyses montrent que les échantillons oxynitrurés préparés par fusion sous gaz inerte perdent 20 à 50 % de l'azote incorporé initialement [129]. Il faut également noter que la quantité d'azote incorporée dans les verres en fusion par nitruration sous flux d'azote ou d'ammoniac (seconde méthode) n'est pas aussi importante que par réaction d'un oxyde et d'un nitrure (première méthode). Les espèces gazeuses semblent réagir plus lentement avec les verres en fusion que les espèces en phase liquide. Par exemple, Dancy et Janssen [130] ont fait réagir un mélange en fusion de  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  sous 1 atm d'azote à 1550°C. Après seulement 24 h, des concentrations de 0,25 à 2,5 % en masse d'azote ont été atteintes. En comparaison, quand  $Si_3 N_4$  était ajouté au mélange en fusion (toujours sous une atmosphère d'azote), l'incorporation d'azote était très rapide et atteignait une concentration en azote plus élevée (4 % en masse).

### IV.1.2 Expériences de nitruration sous pression

Les expériences qui suivent ont été réalisées au sein du centre de ressources Hautes Pressions de l'ICMB, en collaboration avec G. Demazeau et A. Largeteau.

L'étude bibliographique décrite ci-dessus montre que les expériences de nitruration de  $Li_3PO_4$  sous flux d'ammoniac présente de bons résultats ; en effet Marchand et al. ont réussi à introduire jusqu'à 12,6% d'azote dans leur matériau. Cependant aucune étude n'a été réalisée sur des borates, composé principal de notre étude. C'est pourquoi, nous avons choisi de préparer des matériaux de type *LiBON* par nitruration de  $LiBO_2$  sous haute pression d'ammoniac. La réaction escomptée était la suivante :



La méthode expérimentale utilisée pour les expériences sous pression d'ammoniac a été la suivante : une faible quantité de poudre (~ 1g) est introduite dans un tube d'or, lui-même placé dans un autoclave. L'autoclave est ensuite rempli par de l'ammoniac (à une



pression de 8 bars, pression sous laquelle l'ammoniac est à l'équilibre liquide/gaz), puis la pression souhaitée est imposée dans l'autoclave pendant 24h. L'autoclave est ensuite introduit dans un four.

Le tableau IV.1 regroupe les paramètres ainsi que les résultats des caractérisations effectuées sur les matériaux obtenus par diffraction des rayons X et CHNS. La température de fusion de  $LiBO_2$  étant de  $845^\circ C$ , des essais ont été réalisés en dessous et au dessus de cette température. Dans le premier cas, nous sommes donc dans une configuration de réaction solide-gaz, et dans le second cas, dans une configuration de réaction liquide-gaz. L'étude bibliographique montre que faire réagir un oxyde et un nitrure donne de bons résultats, c'est pourquoi d'autres mélanges à base d'oxydes et de  $Li_3N$  (n°7 et 8) ont également été envisagés. Le laboratoire ne possédant pas de dispositif de nitruration sous flux d'ammoniac, seules des expériences sous pression d'ammoniac ont pu être réalisées.

ref	matériau	couleur initiale	T /°C	Pression /bars	gaz	RX	couleur finale	wt% d'azote	
								initial	final
1	$\alpha$ - $LiBO_2$	blanc	700	1800	$NH_3$	$\gamma$ - $LiBO_2$	blanc	/	0,2
3	$\alpha$ - $LiBO_2$	blanc	800	36	$NH_3$	$\alpha$ - $LiBO_2$	blanc	/	0
4	$\alpha$ - $LiBO_2$	blanc	880	200	$NH_3$	$\alpha$ - $LiBO_2$	blanc	/	1,3
5	$\alpha$ - $LiBO_2$	blanc	800	350	$NH_3$	$\alpha$ - $LiBO_2$ + $\gamma$ - $LiBO_2$	blanc	/	0,3
6	$\alpha$ - $LiBO_2$	blanc	920	150	$NH_3$	$\alpha$ - $LiBO_2$	blanc	/	1,1
7	0,7 $H_3BO_3$ + 0,3 $Li_3N$	marron	880	200	$NH_3$	?	blanc	7,8	0,9
8	0,33 $B_2O_3$ + 0,66 $Li_3N$	marron	600	3000	$N_2$	?	blanc	20,1	15,4

TABLEAU IV.1 : Récapitulatif des expériences réalisées sous pression

Echantillon 1 à 6 :

Nous pouvons remarquer que de faibles quantités d'azote ont été introduites dans les matériaux pendant ces expériences sous pression. La quantité maximale atteinte (1,3 % massique) a été obtenue sous 200 bars à  $880^\circ C$  ( $T^\circ > T_f(LiBO_2)$ ). L'utilisation d'une forte pression (au dessus de 350 bars) a permis la formation de la phase tétragonale ( $\gamma$ - $LiBO_2$ ) plus ordonnée (figure IV.1).

Il faut également noter que les échantillons préparés à une température supérieure à la température de fusion de  $LiBO_2$  possèdent des teneurs en azote supérieures à ceux préparés en phase solide ( $T^\circ < Tf(LiBO_2)$ ), ce qui est en bon accord avec la littérature.

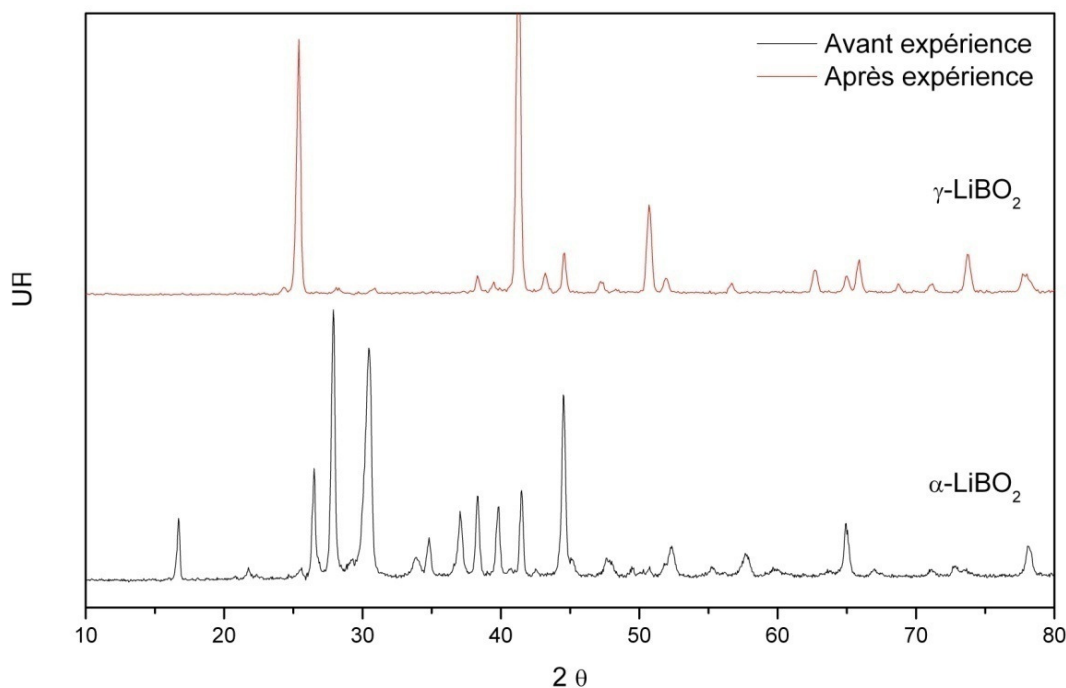


FIGURE IV.1 : Diffraction de rayons X du matériau n°1 avant et après expérience de nitruration

#### Echantillon 7 :

Les résultats ne sont pas meilleurs si nous partons d'un mélange  $H_3BO_3 - Li_3N$ . Il est fort probable que l'eau qui se dégage lors de la réaction favorise l'oxydation du nitrure.

#### Echantillon 8 :

Une dernière expérience a été réalisée sous pression en tube scellé afin de favoriser la réaction entre  $Li_3N$  et  $B_2O_3$ . A la fin de l'expérience, il restait 15,4 % d'azote. Différentes caractérisations ont été menées sur ce matériau afin de déterminer son intérêt. Malgré nos efforts, nous n'avons pas pu identifier la ou les phase(s) obtenue(s) en DRX. Cette partie devra être reprise et complétée ultérieurement.

Ces premières expériences ne nous ont pas permis d'introduire de grandes quantités d'azote dans nos matériaux. De plus, cette méthode de préparation permet de préparer de très faibles quantités de poudre à la fois. Par conséquent, nous avons donc choisi d'explorer d'autres voies de synthèse.

## IV.2 Le broyage mécanique

### IV.2.1 Généralités sur le broyage mécanique

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec J.L. Bobet à l'ICMCB.

Le broyage mécanique est une technique permettant la production de matériaux homogènes à partir d'un mélange de poudres. Elle peut également être utilisée pour synthétiser une variété de matériaux à l'équilibre ou hors-équilibre à température ambiante. Développée dans les années 1960 principalement pour préparer des alliages métalliques, elle ne fut utilisée que récemment pour la préparation de verres conducteurs massifs. L'amorphisation peut provenir d'une très forte réduction de la taille des grains ou bien d'un réel désordre structural d'une nouvelle phase synthétisée. Dans ce cas, les mécanismes ne sont pas encore clairement compris. L'amorphisation pourrait provenir d'un processus de « trempe » dû à des températures locales élevées. Le broyage mécanique a été choisi afin de préparer des matériaux homogènes, amorphes, contenant de l'azote et présentant des grains de petites dimensions susceptibles de favoriser la réalisation de cibles par pressage si possible sans recuit. Il existe différents types d'équipements de broyage à haute énergie. Ils diffèrent principalement par leur conception, leur capacité et leur efficacité de broyage. Les plus communément utilisés pour la préparation de verres conducteurs sont les broyeurs Spex et planétaires.

1. A l'échelle du laboratoire, le broyeur Spex permet de traiter entre 10 et 15 g de poudre à la fois. La jarre comprenant la poudre et les billes subissent un mouvement latéral qui est combiné à un petit déplacement vertical faisant décrire à l'ensemble une figure de huit à l'horizontal. Grâce à l'amplitude et à la vitesse de déplacement, la vitesse des billes est élevée ( $\sim 5 \text{ m.s}^{-1}$ ) et par conséquent la force de l'impact des billes est extrêmement élevée.
2. Le broyeur planétaire permet de traiter également 10 à 15g de poudre<sup>1</sup>. Son nom provient de son mouvement qui est similaire à celui des planètes ; la jarre tourne sur elle-même dans un sens et également autour de l'axe de la machine dans le sens opposé. La force centrifuge ainsi produite par ces deux rotations permet aux billes de rouler vers l'intérieur de la jarre et d'aller percuter la face opposée avec beaucoup d'énergie, produisant un effet d'impact (figure IV.2). Les billes acquièrent une énergie bien plus grande que celle atteinte lors d'un simple broyage de type gravitaire ou centrifuge. L'énergie acquise lors de l'impact dépend de la vitesse de rotation qui peut permettre d'atteindre des accélérations de vingt fois l'accélération de la terre. Toutefois, bien que la vitesse des billes soit plus grande que dans un broyeur Spex, la fréquence d'impact des billes est bien plus faible que dans un Spex. Au final, le broyage planétaire peut être considéré comme moins énergétique que le broyage avec un broyeur Spex.

---

<sup>1</sup> Ce type de broyeur peut utiliser des jarres d'un volume plus important et donc de traiter des quantités de poudre beaucoup plus élevées.

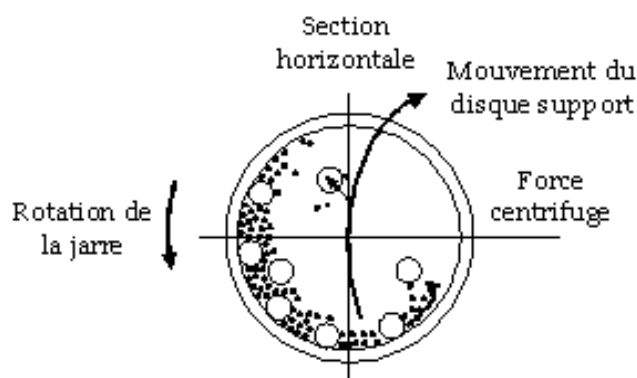


FIGURE IV.2 : Schéma décrivant le mouvement des billes à l'intérieur d'une jarre lors d'un broyage planétaire. [14]

### IV.2.2 Optimisation des conditions de broyage

Nous avons choisi le système  $LiBO_2 - Li_2SO_4$ , bien connu dans notre groupe, auquel a été rajouté une faible quantité de  $Li_3N$  afin d'optimiser les conditions de broyage. Dans un premier temps, les expériences ont été réalisées avec une jarre et des billes en acier sous atmosphère d'azote. Nous avons étudié en particulier l'influence du type de broyeur et le nombre de billes. Dans un second temps, la conductivité, la compacité et la dureté des pastilles réalisées avec la poudre obtenue (les pastilles ont été préparées à l'aide d'une pastilleuse de 8mm de diamètre et pressées sous 200 MPa) ont été étudiés en fonction du temps de broyage des poudres ainsi que l'évolution de la composition et de la granulométrie des poudres.

#### a) Influence du type de broyeur

Afin de déterminer l'influence du type de broyeur, deux mélanges de poudre de même composition :  $0,9 (0,5 LiBO_2 + 0,5 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$  ont été utilisés avec les deux broyeurs dans les mêmes conditions (même masse de poudre, même nombre de billes...).

Les conditions expérimentales choisies sont issues du savoir-faire des utilisateurs habituels au laboratoire ainsi que de quelques essais préliminaires. La forme et le volume des jarres étant différents selon le type de broyeur, des quantités de poudre comprises entre 7 et 12 g ont été introduites dans les jarres accompagnés de 15 billes de 10 mm de diamètre. Les jarres ont été remplies d'azote jusqu'à 4 bars et la pression a été vérifiée toutes les heures. Le broyage a été réalisé avec des pauses de quinze minutes toutes les heures pour éviter un échauffement trop important du mélange de poudre. Les poudres de départ ont été broyées pendant 7h et ont été étudiées par diffraction de rayons X (figure IV.3.)

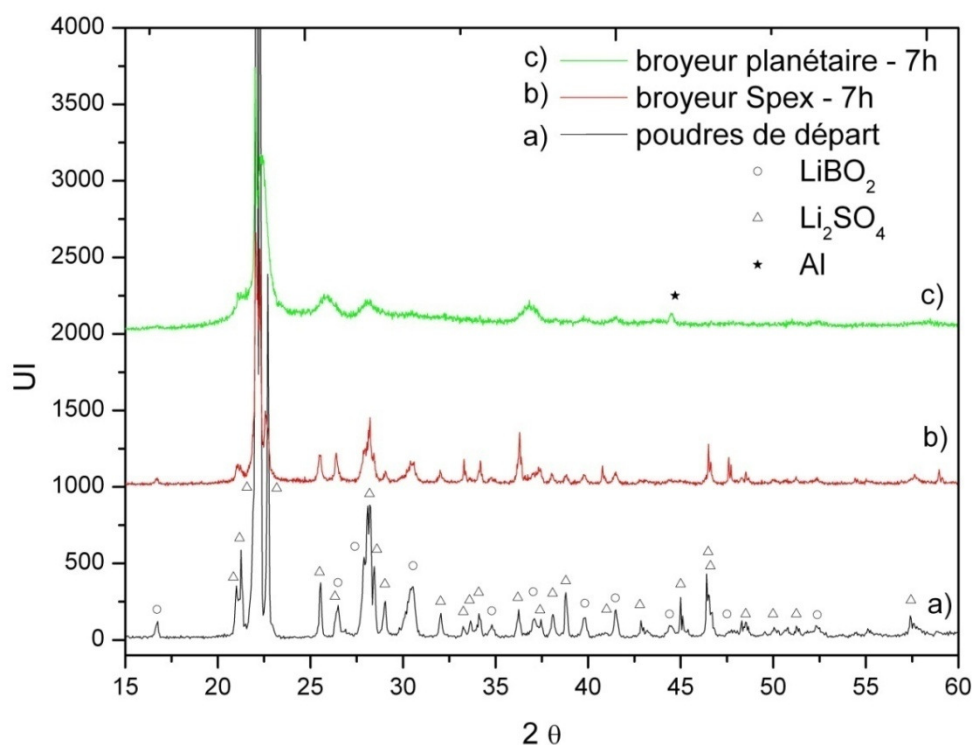


FIGURE IV.3 : Diffractogrammes de rayons X des poudres du système  $0,9 (0,5 LiBO_2 + 0,5 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$ , a) sans broyage, b) après 7h avec un broyeur Spex, c) avec un broyeur planétaire (porte-substrat en Al)

Après 7 h de broyage avec le broyeur Spex, une amorphisation des poudres est observée par une diminution de l'intensité des pics et par un élargissement des raies correspondantes aux deux phases. Toutefois, les deux phases cristallisées sont encore présentes au bout de 7 h. En revanche, après 7 h de broyage avec le broyeur planétaire, seuls quelques pics de la phase  $Li_2SO_4$  sont encore présents et très larges.

Cette expérience ainsi que des expériences complémentaires non mentionnées ici, montre que le broyeur planétaire semble être plus efficace pour amorphiser les matériaux étudiés. C'est pourquoi, ce type de broyeur a été retenu pour la suite des expériences.

### b) Influence du temps de broyage

Nous avons repris cette étude avec un système contenant moins de  $Li_2SO_4$ , c'est à dire le système :  $0,9 (0,75 LiBO_2 + 0,25 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$ . Les poudres de départ et broyées pendant 6h, 12h et 18h au moyen du broyeur planétaire ont été étudiées par diffraction de rayons X (figure IV.4). Contrairement au système précédent, l'amorphisation est presque complète au bout de 6h de broyage. Après 12h de broyage les poudres sont totalement amorphes.

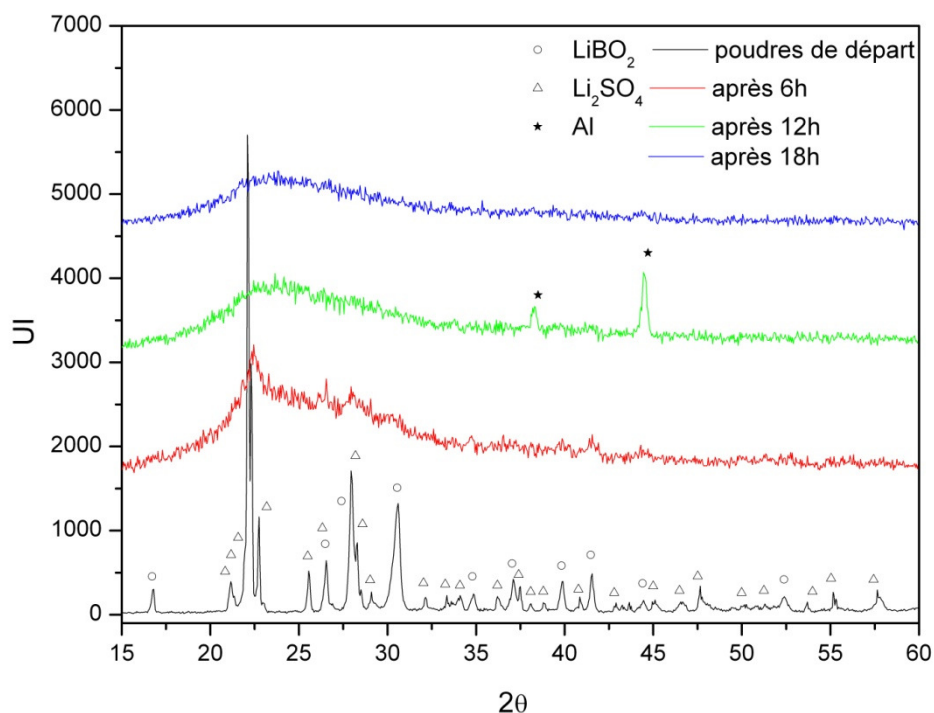


FIGURE IV.4 : Diffractogrammes de rayons X des poudres du système  $0,9 (0,75 LiBO_2 + 0,25 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$ , sans broyage, et avec différents temps de broyage (porte-substrat en Al)

### c) Evolution de la granulométrie des poudres en fonction du temps de broyage

L'évolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage a été étudiée par granulométrie laser. Les essais ont été réalisés dans l'éthanol après un traitement de 5 min aux ultrasons. Les figures IV.5a et IV.5b présentent les résultats obtenus pour le système  $0,9 (0,75 LiBO_2 + 0,25 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$ .

Pour les poudres de départ, nous observons une répartition unimodale centrée sur  $7 \mu m$ , ce qui correspond à la taille moyenne des grains des poudres commerciales utilisées. Dès 6 h de broyage, une répartition bimodale apparaît. La répartition en taille de grains est quasi-identique quel que soit le nombre d'heures de broyage. Deux tailles de grains sont ainsi représentées, l'une d'environ  $20 \mu m$  et l'autre d'environ 1 mm. Elles correspondent aux diamètres des différents agglomérats formés pendant le broyage mécanique. Il faut noter qu'après broyage, la poudre enrobait totalement les billes et était fortement « collée » à la jarre, la poudre ainsi agglomérée était difficile à récupérer. Bien qu'un traitement aux ultrasons ait été utilisé avant les mesures de granulométrie, cela n'a pas été suffisant pour détruire les agglomérats formés pendant le broyage. Il faut néanmoins noter que la proportion d'agglomérats de  $20 \mu m$  augmente avec le nombre d'heures de broyage.

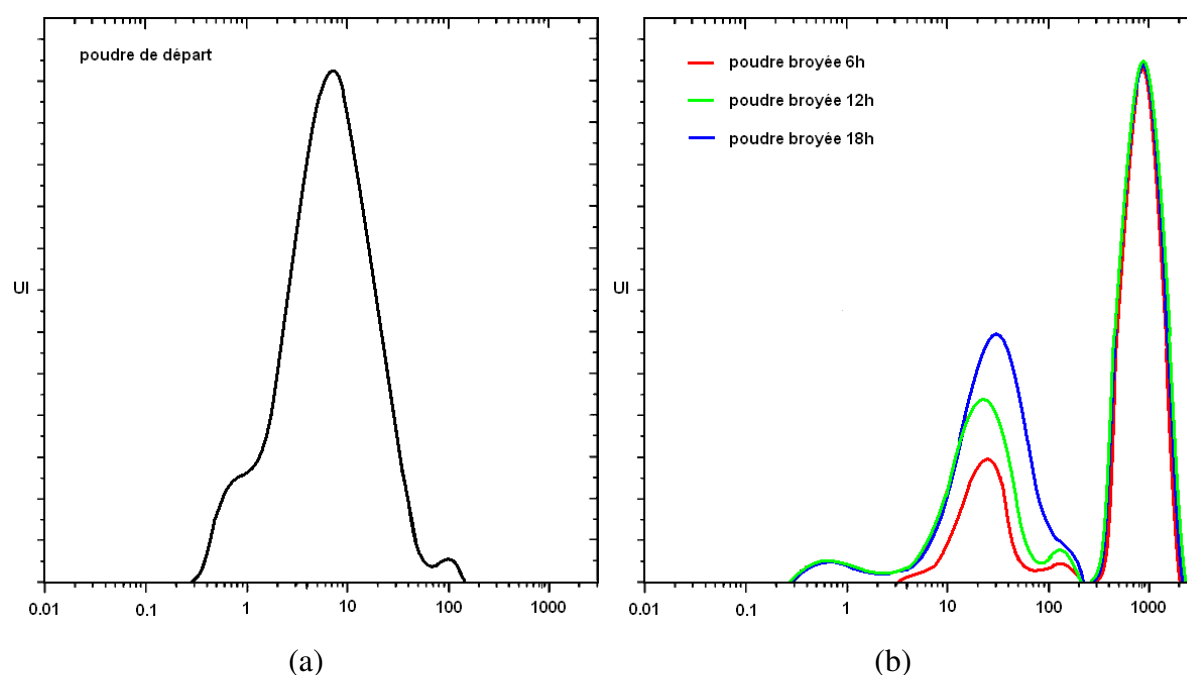


FIGURE IV.5 : Répartition de la taille des grains en pourcentage volumique pour a) les poudres de départ et b) broyées 6h (rouge), 12h (vert), 18h (bleu)

#### d) Evolution de la compacité en fonction du temps de broyage

Des mesures de densité apparente ont également été effectuées sur des pastilles préparées avec différents temps de broyage. La figure IV.6 montre l'évolution de la compacité des pastilles en fonction du temps de broyage. La compacité est définie de la façon suivante :

$$\text{compacité} = \frac{\text{densité apparente}}{\text{densité théorique}} \times 100 \text{ (en \%)}$$

La densité théorique d'un mélange peut être calculée par la loi des mélanges :

$$\rho_{th} = \frac{1}{\sum \frac{X_i}{\rho_i}} = \frac{\sum p_i M_i}{\sum \frac{p_i M_i}{\rho_i}}$$

Avec  $X_i$  la fraction molaire,  $p_i$  la fraction massique,  $\rho_i$  la masse volumique et  $M_i$  la masse molaire du constituant  $i$ . Dans le cas du système  $0,9 (0,75 LiBO_2 + 0,25 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$ , la densité théorique ainsi calculée est de 2,1. La densité apparente a été déterminée en pesant et mesurant l'épaisseur et le diamètre des pastilles. L'incertitude sur la mesure de la densité apparente calculée est de l'ordre de 3,2 %. La figure IV.6 montre que plus le temps de broyage est élevé, plus la compacité est importante. Un broyage de 18 h semble ainsi augmenter la compacité des pastilles d'environ 10 %, et cela sans aucun recuit.

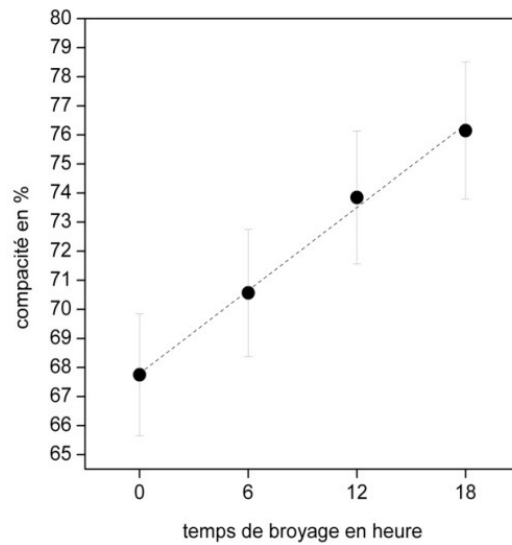


FIGURE IV.6 : Evolution de la compacité en fonction du temps de broyage pour des poudres du système  $0,9(0,75LiBO_2 + 0,25Li_2SO_4) + 0,1Li_3N$

**e) Evolution de la dureté des pastilles en fonction du temps de broyage**

Des mesures de dureté Vickers ont été effectuées sur des pastilles préparées avec les poudres de départ ou avec des poudres broyées pendant 12 h ou 18 h. Une moyenne a été réalisée à partir de 5 mesures.

La figure IV.7 montre que plus le temps de broyage est élevé, plus la dureté est importante. Un broyage de 18 h semble ainsi augmenter la dureté des pastilles d'environ 30 % (passant de 37 Hv pour les poudres non broyées à 48,3 Hv pour les poudres broyées 18 h)

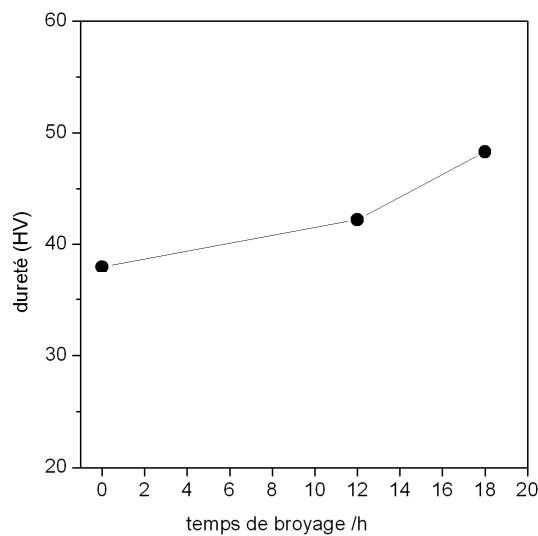


FIGURE IV.7 : Evolution de la dureté des pastilles en fonction du temps de broyage des poudres



**f) Pollution par le fer**

Des analyses chimiques réalisées par absorption atomique ont révélé la présence de fer dont la teneur augmente avec la durée du broyage. Ainsi, une pollution du matériau par l'inox constituant la jarre et les billes a été détectée.

Temps de broyage	Fer (ppm)
0	-
6h	790
12h	1420
18h	1320

TABLEAU IV.2 : Evolution de la quantité de fer dans les poudres en fonction du temps de broyage

L'utilisation de jarres en acier, seul équipement en notre possession permettant d'introduire une pression d'azote dans le milieu réactionnel apporte donc une pollution du matériau au cours du broyage. Elles montrent que la teneur en fer augmente avec le temps de broyage (tableau IV.2). La diminution de la teneur en fer pour les poudres broyées 18 h est probablement due au fait qu'après un broyage de 18 h la poudre adhère très fortement aux billes et est très difficile à récupérer. La partie la plus polluée restant en contact des billes et des parois de la jarre.

**g) Evolution de la conductivité en fonction du temps de broyage**

Afin d'observer l'influence de cette pollution sur nos matériaux, des mesures de conductivité ionique et électronique ont été réalisées sur les différentes pastilles préparées avec des poudres broyées 6 h, 12 h et 18 h. Les conductivités ionique et électronique sont toutes deux du même ordre de grandeur, ce qui signifie que la conduction est principalement électronique. Une forte conductivité électronique étant non compatible pour une utilisation du matériau comme électrolyte solide, il n'est pas envisageable d'utiliser une jarre et des billes en acier pour la préparation des poudres.

**h) Evolution de la concentration en azote en fonction du temps de broyage**

Une analyse de la concentration en azote en fonction du temps de broyage a été menée par CHNS. La concentration en azote augmente légèrement avec le temps de broyage, en passant de 1,9 % à 2,3 %massique (tableau IV.3). Cette augmentation peut s'expliquer par

l'apparition probable d'un oxynitride, la pression de 4 bars étant constamment maintenue pendant toute la durée du broyage.

Temps de broyage	% massique d'azote
0	1,9
6h	1,9 ± 0,09
12h	2,2 ± 0,09
18h	2,3 ± 0,09

TABLEAU IV.3 : Evolution de la teneur en azote dans les poudres en fonction du temps de broyage

Grâce à cette première étude, il a été mis en évidence que le broyage mécanique avec un broyeur planétaire permet d'amorphiser les poudres après 7h de broyage minimum. Un broyage plus long, d'environ 18h, permet également d'augmenter la compacité ainsi que la dureté des pastilles. La concentration en azote des poudres est maintenue à sa valeur d'origine voire même légèrement augmentée. Néanmoins, l'utilisation de jarre et de billes en acier ne paraît pas appropriée pour l'application souhaitée. En effet, il est nécessaire d'éviter toute contamination afin de garder une conductivité électronique faible, critère indispensable pour que le matériau puisse être utilisé comme électrolyte solide.

Dans ce qui suit, des expériences ont été réalisées avec un broyeur planétaire mais cette fois-ci avec une jarre et des billes en agate.

#### IV.2.3 Effet du broyage mécanique sur le système $\text{LiBO}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{N}$

Dans le chapitre III, il a été mis en évidence que le système  $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$  semble posséder un certain intérêt en termes de conductivité ionique et de coefficient de dilatation thermique. C'est pourquoi une étude a été réalisée sur ce système auquel une faible quantité de  $\text{Li}_3\text{N}$  a été ajoutée, mais en utilisant une jarre et des billes en agate afin d'éviter toute pollution.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment. Toutefois, l'utilisation de jarre et de billes en agate ne permettant plus de travailler sous pression d'azote, les jarres ont été remplies en boîte à gants afin que le broyage soit réalisé sous atmosphère d'argon sec. Les poudres de départ et broyées pendant 12 h et 24 h au moyen du broyeur planétaire ont été étudiées par diffraction de rayons X (figure IV.8). Contrairement au broyeur en acier, le temps de broyage semble avoir un effet plus limité sur la cristallinité des poudres. En effet, seul un faible élargissement des pics est observé pour les poudres broyées pendant 24 h.

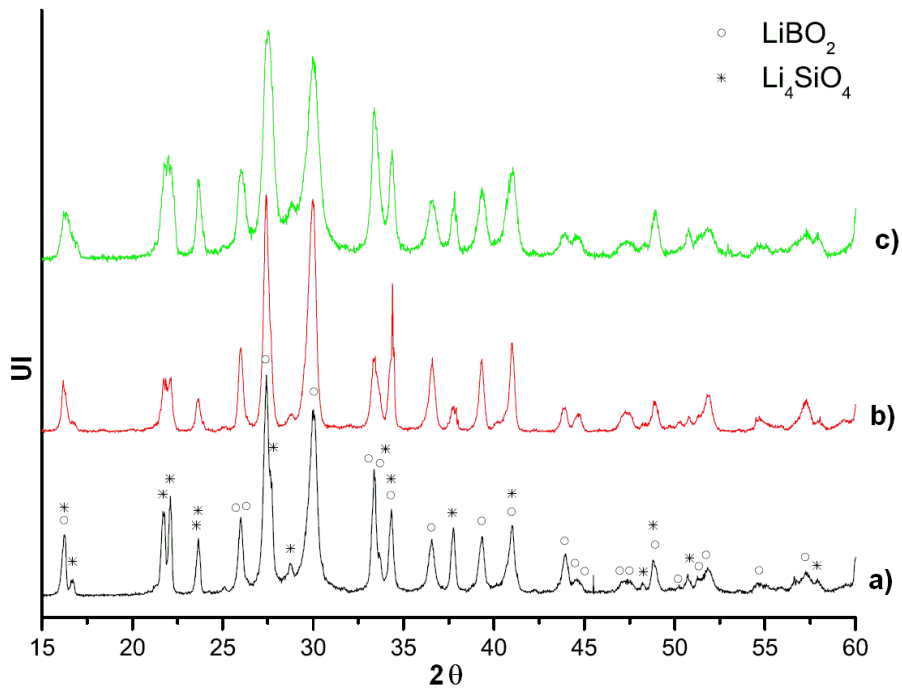


FIGURE IV.8 : Diffractogrammes de rayons X des poudres du système  $0,8 (0,8 \text{LiBO}_2 + 0,2 \text{Li}_4\text{SiO}_4) + 0,2 \text{Li}_3\text{N}$ , sans broyage (noir), après 12h (rouge) et 24h (vert)

Les observations effectuées par MEB sur la composition  $0,9 (0,8 \text{LiBO}_2 + 0,2 \text{Li}_4\text{SiO}_4) + 0,1 \text{Li}_3\text{N}$  renseignent sur l'évolution de la morphologie des grains pendant le broyage (figures IV.9). Nous remarquons ainsi, qu'après 24 h de broyage, la taille des grains est plus homogène comparée à celle des poudres de départ, mais que les grains ont tendance à former de gros agglomérats de  $0,5$  à  $2 \mu\text{m}$  de diamètre.



L'évolution de la quantité d'azote dans nos poudres après différents temps de broyage a également été étudiée afin de confirmer que nous ne perdons pas d'azote durant le broyage mécanique effectué sous argon. La figure IV.10 montre que le taux d'azote reste globalement stable pour n'importe quelle durée de broyage, mais reste toutefois inférieure au taux théorique (2,3 % massique). Ceci peut s'expliquer par le fait que les échantillons à doser par CHNS sont préparés à l'extérieur de la boîte à gants, sous air. Il est donc tout à fait probable qu'une partie de l'azote s'oxyde ou réagisse durant le remplissage du creuset en étain nécessaire au dosage. Pour répondre à ce problème, une solution est actuellement mise en place. Il s'agit alors d'utiliser des creusets en étain qui pourront être remplis et encapsulés en boîte à gants.

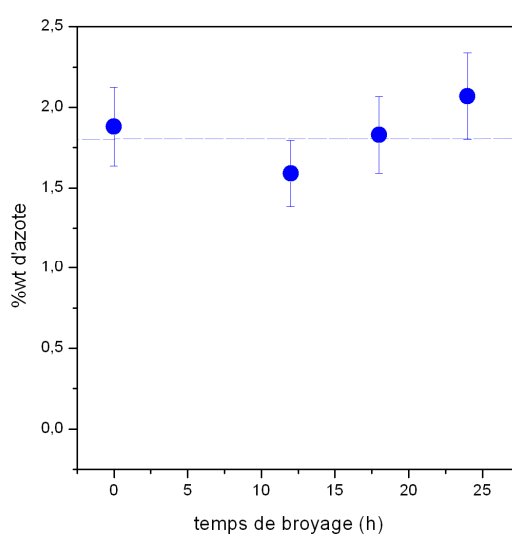


FIGURE IV.10 : Evolution du taux d'azote en fonction du temps de broyage

Cette étude sur le système  $LiBO_2-Li_4SiO_4-Li_3N$  a permis de montrer que le broyage mécanique avec une jarre et des billes en agate est moins efficace qu'avec des billes en acier. Néanmoins, les analyses granulométriques ainsi que les clichés de microscopie électronique à balayage ont confirmé une diminution de la taille des grains avec le temps de broyage ainsi qu'une homogénéisation de leur taille mais également la formation d'agrégats. Les analyses chimiques ont montré que le taux d'azote reste stable durant le broyage bien qu'il soit effectué sous atmosphère d'argon dans une jarre non hermétiquement scellée.

Les essais réalisés dans cette partie ont permis de démontrer que l'utilisation de jarres et de billes en acier était inenvisageable pour l'application souhaitée. Le broyage mécanique permet donc de préparer des poudres plus ou moins amorphes selon la composition de départ et de préparer des pastilles denses contenant de l'azote, et ce sans aucun recuit. Cette technique de préparation de cible a donc été retenue pour préparer des cibles de pulvérisation.

### IV.3 L'utilisation d'un liant inorganique

#### IV.3.1 Choix du liant et ses caractéristiques

L'utilisation d'un liant lors de la préparation des cibles a également été envisagée. L'utilisation d'un liant pourrait effectivement permettre d'abaisser la température de frittage tout en obtenant des cibles denses. Toutefois, le liant doit satisfaire à un certain nombre de critères pour être utilisé dans la préparation des cibles de matériaux d'électrolyte. En effet, il est capital que le liant soit un liant inorganique afin que toute pollution par le carbone soit évitée, ce qui pourrait augmenter la conductivité électronique si tel n'était pas le cas. De plus, la température d'évaporation du solvant doit être la plus faible possible pour éviter au maximum le départ de l'azote pendant cette étape.

	polysilazane inorganique	
	$R1 = R2 = R3 = H$	perhydropolysilazane
$\left[ \begin{array}{c} R_1 \\   \\ Si - N \\   \quad   \\ R_2 \quad R_3 \end{array} \right]_n$	polysilazane organique	
	$R1 = CH_3$ et $R2 = R3 = H$	polymethylsilazane
	$R1 = R2 = CH_3$ et $R3 = H$	polydimethylsilazane
	$R1 = R2 = R3 = CH_3$	polytrimethylsilazane

TABLEAU IV.4 : Les différents polysilazanes existants

Notre choix s'est alors tourné sur le perhydropolysilazane (PHPS) qui semble répondre à ces critères. Le PHPS est l'un des membres de la famille des polysilazanes qui sont des polymères à base de *Si*, *N*, *H* et/ou  $CH_3$  dont la formule chimique est répertoriée dans le tableau IV.4 avec *n* compris entre 10 et 5000. Le solvant utilisé est du dybutyléther. La polymérisation et l'élimination du solvant s'effectuent par chauffage à 180°C pendant 3min. Légèrement hygroscopique, il réagit partiellement avec l'eau avec un dégagement d'ammoniac. La réaction, lorsqu'elle est totale (voir figure IV.11), conduit à la formation de  $SiO_2$ . L'application industrielle des polysilazanes est la protection des surfaces contre la corrosion, les rayures, le ternissement, etc. par dépôt d'une fine couche de  $SiO_2$ .

L'un des avantages de ce liant est qu'il contient à la fois du silicium et de l'azote ; le produit  $SiO_x$  restant à la fin de la polymérisation est plutôt bénéfique pour la diminution du coefficient de dilatation thermique (comme il a été montré au chapitre 3). De plus, étant donné que nous souhaitons réaliser des cibles denses contenant de l'azote, si la réaction de polymérisation n'est pas complète et qu'il reste de l'azote provenant du PHPS, cela sera

plutôt bénéfique. Toutefois, ce matériau possède quelques inconvénients, notamment du point de vue de la sécurité d'utilisation et du stockage. En effet, ce produit est corrosif pour la peau et réactif lorsqu'il est combiné à l'humidité, l'eau, les alcools ou les amines. Il est également nécessaire de le stocker dans un endroit sec et froid et d'ouvrir les flacons régulièrement afin d'abaisser la pression (d'ammoniaque) qui peut éventuellement être générée et ainsi éviter la combustion spontanée de silane qui pourraient se former après une longue période d'inutilisation.

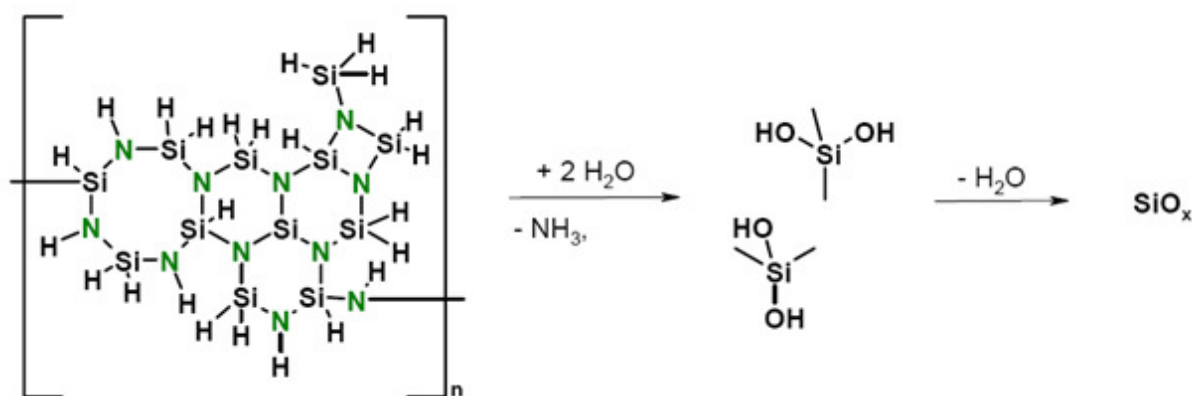


FIGURE IV.11 : Réactions se produisant lors de la polymérisation

### IV.3.2 Détermination de la quantité de liant à ajouter

En premier lieu, la quantité de liant optimale a été déterminée par quelques expériences préliminaires. Cinq lots de 0,8 g d'un mélange de poudre du système  $0,9 (0,75 LiBO_2 + 0,25 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$  ont été préparés. Du PHPS a été ajouté aux différents lots et en différentes quantités. Le premier lot ne contient pas de PHPS et les autres contiennent 5, 10, 15 et 20 gouttes de PHPS. Ces quantités correspondent à des pourcentages massiques de 8, 16, 24 et 32 % respectivement. Les poudres et le liant sont ensuite soigneusement mélangés afin d'obtenir un mélange homogène. Des pastilles de 8 mm de diamètre ont alors été préparées par pressage à 200 MPa. L'échantillon contenant 32 % en masse de PHPS était trop visqueux pour être pastillé. Les pastilles préparées avec différents pourcentages de PHPS ont ensuite été recuites à  $180^\circ C$  pendant 3 minutes sous air. Enfin, des mesures de densité apparente ont été effectuées sur les pastilles obtenues. Il apparaît clairement que la compacité augmente lorsque la quantité de PHPS augmente (figure IV.12). Donc afin que la densité des pastilles soit optimale, 25 % en masse de PHPS ont été ajoutés aux mélanges par la suite.

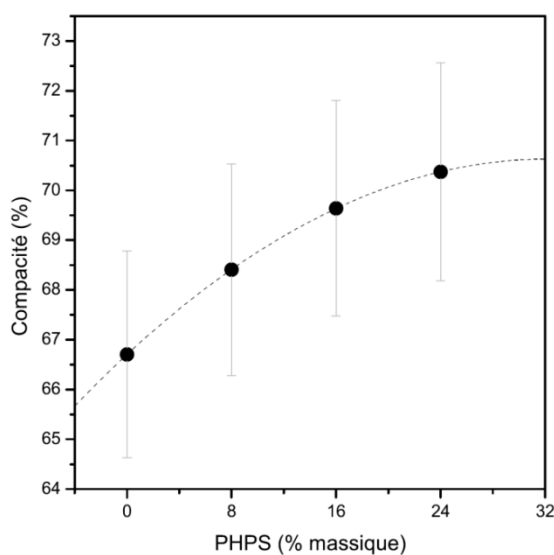


FIGURE IV.12 : Evolution de la compacité des poudres du système  $0,9 (0,75 LiBO_2 + 0,2 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$  en fonction du pourcentage massique de PHPS ajouté

### IV.3.3 Propriétés des pastilles avec liant

Afin de confirmer que l'ajout de PHPS ne modifie pas la structure, deux échantillons de poudre de composition  $0,9 (0,75 LiBO_2 + 0,25 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$ , avec et sans PHPS, ont été étudiés par diffraction de rayons X (figure IV.13). La poudre avec PHPS a subi un recuit sous air à  $180^\circ C$ . Il semble qu'il n'y ait pas de différence entre les diffractogrammes des deux poudres. L'ajout de PHPS et le recuit à  $180^\circ C$  sous air semblent donc avoir peu d'effet sur le matériau.

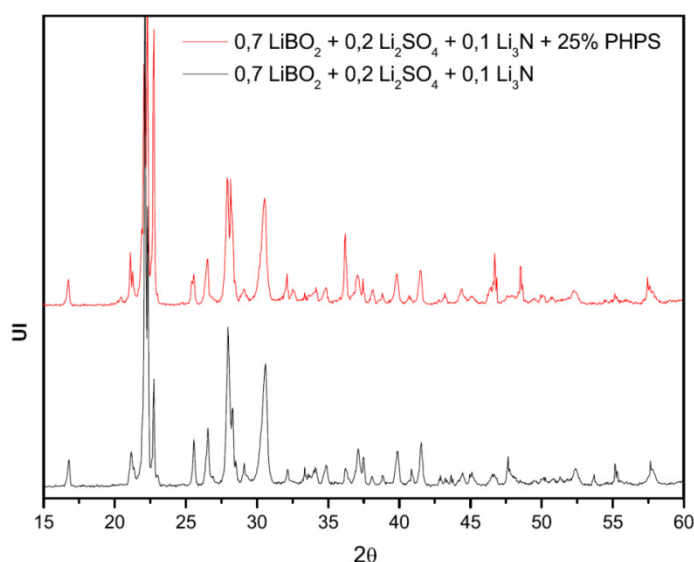


FIGURE IV.13 : Diffractogrammes de rayons X de deux échantillons de poudre, avec et sans PHPS



Afin de déterminer la quantité d'azote contenue dans les pastilles de composition  $0,7 (0,6 LiBO_2 + 0,4 Li_2SO_4) + 0,3 Li_3N$  après ajout de PHPS et après traitement à  $180^\circ C$  sous air, des mesures par la méthode CHNS ont été effectuées (figure IV.14). Nous pouvons remarquer que la quantité d'azote contenue dans les matériaux avec PHPS est considérablement supérieure à celle des matériaux sans PHPS ( $> 40\%$ ). Toutefois, nous ne pouvons affirmer que cette augmentation provient de l'incorporation de PHPS dans la poudre ou si l'ajout de PHPS permet de mieux retenir l'azote issu du  $Li_3N$ . Toutefois, cette quantité diminue légèrement après recuit à  $180^\circ C$ . L'utilisation du PHPS permet donc de conserver une quantité d'azote raisonnable dans les pastilles, et même d'augmenter légèrement leur concentration en azote comparée aux poudres de départ. Cependant la teneur en azote reste bien inférieure à la concentration théorique ; ceci peut s'expliquer par une possible oxydation et volatilisation de l'azote durant la préparation des pastilles qui se fait en grande partie hors boîte à gants.

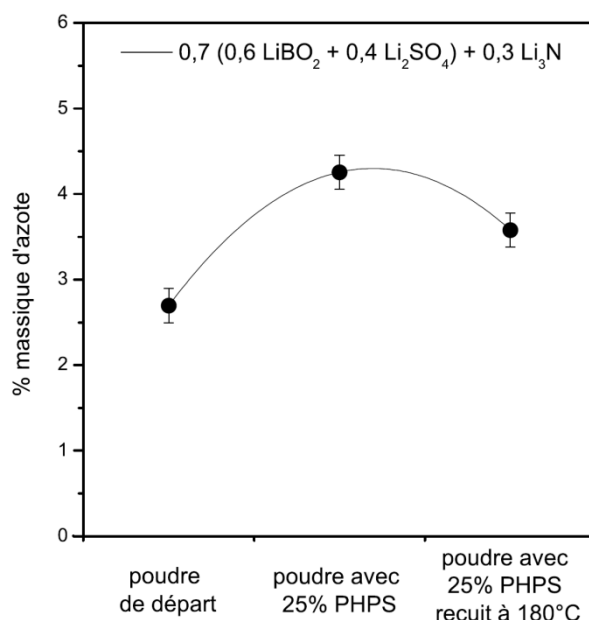


FIGURE IV.14 : Evolution de la teneur en azote des poudres sans PHPS, avec PHPS et avec PHPS recuit à  $180^\circ C$  sous air.

La dureté Vickers des pastilles de composition  $0,9 (0,75 LiBO_2 + 0,25 Li_2SO_4) + 0,1 Li_3N$  avec et sans PHPS a également été mesurée. Elle atteint 38 Hv pour une pastille sans PHPS et 44,8 Hv pour une pastille avec PHPS.

Le CTE d'une pastille de composition  $(0,65 LiBO_2 + 0,35 Li_2SO_4) + 25\% PHPS$  a été mesurée et comparé à une pastille sans PHPS. La pastille sans PHPS avait un CTE de  $187.10^{-7} K^{-1}$  alors que la pastille avec PHPS avait un CTE de  $128.10^{-7} K^{-1}$ . L'ajout de PHPS permet donc diminuer le coefficient de dilatation thermique des cibles d'environ 30 %.

#### **IV.3.4 Méthode d'élaboration des cibles**

Le mélange des poudres de départ en quantités souhaitées est toujours préparé en boîte à gant, puis le reste de la préparation s'effectue à l'air. Le PHPS (25% en masse) est incorporé aux poudres en mélangeant soigneusement pour que le liant soit réparti de façon homogène. Le tout est ensuite introduit dans un moule de 5 cm de diamètre et pressé à  $9,2 \cdot 10^7 Pa$  (18 tonnes). La cible obtenue est alors recuite sous air à 180°C pendant 3 min. Suite à ces premiers essais prometteurs, le laboratoire a décidé de breveter cette méthode de préparation de cibles denses nitrurées pour la préparation de couches minces d'électrolyte. Ce procédé peut également être utilisé pour d'autres applications, comme la mise en forme de nitrures métalliques par exemple.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, trois méthodes de préparation de cibles denses nitrurées ont été étudiées. La méthode de nitruration sous pression d'ammoniac n'a pas permis d'introduire de grandes quantités d'azote dans les matériaux. De plus cette méthode de préparation, difficile à mettre en œuvre, permet de préparer de très faibles quantités de poudre à la fois. C'est pourquoi cette méthode a été abandonnée.

Les essais réalisés dans cette partie ont permis de démontrer que l'utilisation de jarres et de billes en acier était inappropriée pour l'application souhaitée. Par contre, l'utilisation d'une jarre et de billes en agate permet de préparer des poudres plus ou moins amorphes selon la composition de départ et de préparer des pastilles denses contenant de l'azote sans aucun recuit.

Enfin, l'utilisation d'un liant inorganique s'est également révélée intéressante pour la préparation de cibles denses nitrurées. En effet, elle permet de préparer des pastilles presque aussi denses que celles préparées avec des poudres broyées pendant 18 h, d'augmenter leur compacité et de diminuer leur coefficient de dilatation thermique. De plus, les pastilles recuites à 180°C comportent toujours de l'azote.

Les techniques utilisant la mécanosynthèse et le liant organique semblent donc permettre la préparation de cibles denses nitrurées. Ces deux techniques de préparation de cible ont donc été retenues pour préparer des cibles de pulvérisation, objet du prochain chapitre.



---

**Chapitre V**  
**Etude des matériaux d'électrolyte**  
**en couches minces**

---



Les propriétés électriques et thermomécaniques de certains matériaux massifs du système  $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  ont été présentées dans le chapitre 3. Les meilleures conductivités ioniques ( $\sim 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) pour ce système ont été obtenues pour des compositions en alumine ne dépassant pas 2% mol, alors que le coefficient de dilatation thermique le plus faible ( $139.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) a été obtenu avec la composition la plus riche en alumine : 0,9 ( $0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4$ ) + 0,1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ainsi, la composition exempte d'alumine et celle comportant 10% en alumine nous ont semblé intéressantes pour une étude en couches minces. Dans ce chapitre, nous présenterons donc les analyses chimiques et électriques réalisées sur les couches minces déposées sous argon et sous azote à partir de ces deux cibles. Les premiers résultats obtenus par spectroscopie XPS seront également abordés. Enfin, une première mesure du coefficient de dilatation thermique d'une couche mince réalisée en collaboration avec l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay sera présentée.

Le modèle de prédiction du CTE utilisé au chapitre 3 a mis en évidence la possibilité d'obtenir des CTE faibles avec le système  $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Par ailleurs, bien qu'aucune valeur n'ait pu être mesurée sur les matériaux massifs, une bonne conductivité ionique est espérée grâce à une forte concentration en porteurs de charge  $\text{Li}^+$  et à un effet attendu de double formateur. Nous avons donc préparé des couches minces à partir de plusieurs cibles de compositions  $(1-x) \text{LiBO}_2 - x \text{Li}_4\text{SiO}_4$  afin de confirmer cette hypothèse.

Enfin, dans le chapitre 4, deux voies de synthèse ont été retenues afin de préparer des cibles denses contenant de l'azote. L'influence de ces deux modes de préparation sur la conductivité ionique et sur la composition des couches minces sera présentée dans ce chapitre. Le but de cette étude vise à déterminer si l'utilisation de cibles de pulvérisation nitrurées permet d'augmenter d'une part la concentration en azote dans les couches minces et, d'autre part leur conductivité ionique.

### V.1 Etude du système $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$

A partir des résultats du chapitre 3, nous avons choisi d'étudier deux compositions en couches minces :

- $0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4$
- $0,9 (0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4) + 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$

Des dépôts ont donc été réalisés à partir de ces deux cibles sous atmosphère d'argon ou d'azote dans les conditions expérimentales détaillées au chapitre 2. Par la suite, afin de simplifier les notations, nous utiliserons les appellations suivantes : LiBSO et LiBSON pour les couches minces réalisées à partir de la cible de composition  $0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4$  déposées respectivement sous plasma d'argon et sous plasma d'azote, puis LiBSAlO et LiBSAlON pour les couches minces réalisées à partir de la cible de composition  $0,9 (0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4) + 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$  déposées respectivement sous plasma d'argon et sous plasma d'azote.

Les objectifs de cette étude sont, d'une part, de corrélérer l'évolution de la conductivité ionique et du CTE des couches minces à celle observée pour les matériaux massifs. D'autre part, il s'agit de confirmer si l'azote possède le même effet bénéfique sur les différentes propriétés de ces systèmes comme on peut l'observer pour le LiPON [53], le LiBON [131] ou le LiBSON [49]. Enfin, une étude préliminaire a été réalisée par spectroscopie XPS afin d'appréhender les mécanismes intervenants lors de l'incorporation d'azote dans les couches minces.

### V.1.1 Analyses chimiques

La composition chimique des couches minces a été déterminée par microsonde de Castaing couplée à des analyses ICP. L'ICP a ainsi permis de doser le lithium et le bore qui ont par la suite servi de référence pour le traitement des données acquises par microsonde. Le tableau V.1 regroupe les résultats des analyses chimiques obtenues grâce à ces deux techniques. La composition des couches minces diffère légèrement de la composition théorique des cibles. Le rapport lithium/bore est toujours supérieur au rapport théorique de 2,1 alors que le phénomène inverse est observé pour le rapport soufre/bore dont la valeur théorique est 0,5.

Cible	Couches minces déposées sous plasma d'argon	Couches minces déposées sous plasma d'azote
0,65 LiBO <sub>2</sub> + 0,35 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li <sub>2,8</sub> BS <sub>0,4</sub> O <sub>5,5</sub>	Li <sub>3</sub> BS <sub>0,2</sub> O <sub>3,3</sub> N <sub>0,6</sub>
0,9 (0,65 LiBO <sub>2</sub> + 0,35 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2,9</sub> BS <sub>0,2</sub> Al <sub>0,3</sub> O <sub>4,5</sub>	Li <sub>2,3</sub> BS <sub>0,5</sub> Al <sub>0,3</sub> O <sub>3,9</sub> N <sub>0,6</sub>

TABLEAU V.1 : Résultats des analyses chimiques réalisées par microsonde de Castaing et ICP sur les couches minces

### V.1.2 Propriétés électriques

La figure V.5 présente un spectre d'impédance, composé d'un seul demi-cercle, caractéristique d'une cellule avec des électrodes bloquantes. Le tableau V.2 regroupe les valeurs de conductivité ionique et d'énergie d'activation obtenues par impédance (voir chapitre 2).

Nous pouvons remarquer que la conductivité ionique des couches minces contenant de l'alumine est inférieure d'un facteur dix à celles n'en contenant pas. Dans les deux cas, la conductivité ionique est plus élevée pour les couches minces préparées sous plasma d'azote. La couche mince sans alumine déposée sous plasma d'azote présente la meilleure conductivité ionique ( $\sim 2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ), équivalente à celle du LiPON [53]. De plus, l'énergie d'activation de cette couche mince (0,54 eV) est du même ordre de grandeur que celle du LiPON (0,56 eV) [53]. La conductivité ionique de la couche mince LiBSO (déposée sous

argon) est comparable à celle déterminé par Joo et al. pour une couche mince déposée sous plasma d'argon à partir d'une cible de  $0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4$  ( $7 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [49].

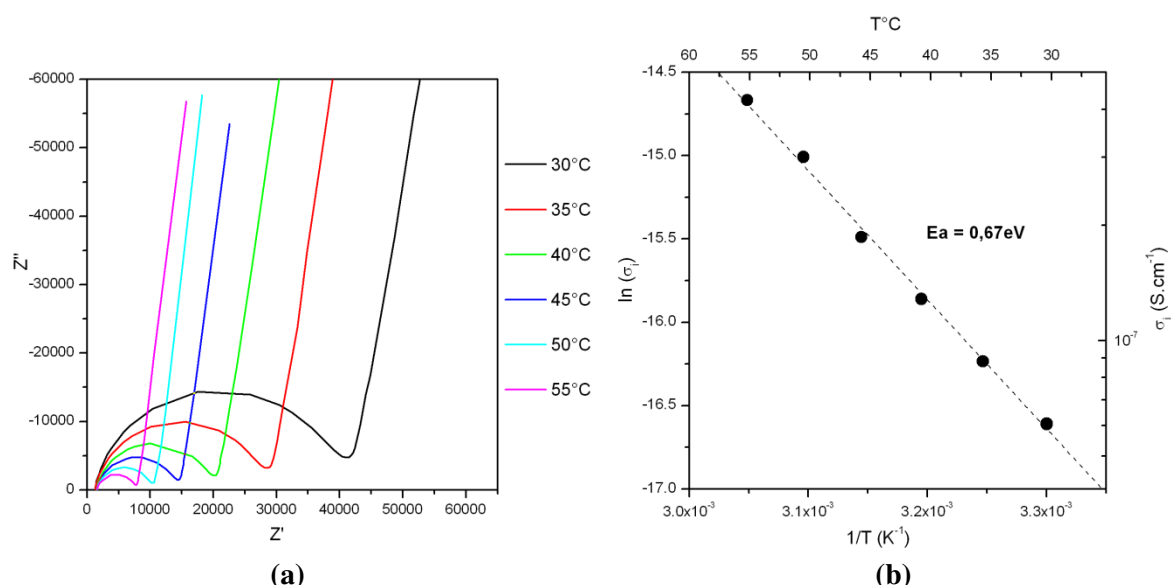


FIGURE V.1 : a) Diagramme de Nyquist obtenu par impédance complexe et b) énergie d'activation pour la couche mince préparée à partir d'une cible de composition  $0,9 (0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4) + 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$

Nous pouvons noter que la conductivité ionique de la couche mince de LiBSAlO est inférieure à celle de LiBSO alors que la teneur en lithium est équivalente, donc si tous les ions  $\text{Li}^+$  sont mobiles, on peut supposer que l'ajout d'alumine provoquerait une diminution de la mobilité des porteurs de charge.

On constate également que l'énergie d'activation des couches minces contenant de l'alumine est systématiquement plus élevée que celle n'en contenant pas.

Composition des cibles	Couches minces déposées sous Ar		Couches minces déposées sous $\text{N}_2$	
	$\sigma_i$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	$\sigma_i$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
$0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,58	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,54
$0,9 (0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4) + 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	0,67	$6,1 \cdot 10^{-7}$	0,63

TABLEAU V.2 : Conductivité ionique et énergie d'activation de couches minces du système  $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  déposées sous plasma d'argon et d'azote

La stabilité électrochimique et la conductivité électronique étant des critères essentiels pour les électrolytes solides, ces caractéristiques ont également été déterminées (méthode



rappelée au chapitre 3). La conductivité électronique déterminée sur la gamme de potentiel [300 mV; 9 V] est stable, de l'ordre de  $10^{-11} \text{S.cm}^{-1}$ , pour chacune des couches minces.

### V.1.3 Analyses structurales

Afin d'accéder à des informations sur la structure locale des couches minces amorphes, nous avons effectués des caractérisations par spectroscopie XPS sur des couches d'environ  $\sim 1 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette technique permet l'obtention d'informations sur la charge formelle de l'élément analysé ainsi que sur son environnement local (nature des premiers voisins). Les analyses par XPS de ce travail ont été réalisées en collaboration avec C. Labrugère à l'ICMCB.

La spectroscopie XPS consiste à analyser l'énergie des photoélectrons émis par un matériau soumis à un rayonnement X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des orbitales profondes (niveaux de cœur dont l'énergie est inférieure à 20 eV) et des orbitales de valence. L'intérêt de la spectroscopie XPS repose sur le fait que l'énergie de liaison des niveaux de cœur d'un atome dans un matériau dépend de son degré d'oxydation et de son environnement chimique (nature des premiers voisins). Dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome le plus électronégatif et l'atome le plus électropositif se retrouve ainsi appauvri en électrons. Extraire un électron d'une orbitale de cœur de l'atome le plus électropositif demande donc plus d'énergie, conduisant à des énergies cinétiques diminuées. Sur le spectre XPS, le pic de cet atome se retrouve ainsi à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, le pic de l'atome le plus électronégatif se retrouve à une énergie de liaison plus faible. La comparaison des énergies de liaison obtenues pour un atome étudié avec des composés de référence permet de déterminer le déplacement chimique et le degré d'oxydation de cet atome.

Les analyses XPS ont été conduites en utilisant une source monochromatique au magnésium et l'énergie de liaison a été calibrée sur la base du pic de carbone (284,8 eV). La fonction représentative de chaque composante est une combinaison de fonctions à caractère gaussien et lorentzien ; un mélange de 80% de fonction gaussienne et de 20% de fonction lorentzienne a été adopté pour les simulations.

Seules quelques expériences ont pu être réalisées, car la valise de transfert permettant de protéger les couches minces de tout contact avec l'air et donc de toute contamination, n'a été mise au point que très récemment.

En plus des quatre couches minces étudiées dans cette partie, deux autres dépôts réalisés à partir d'une cible de  $\text{LiBO}_2$ , préparés sous plasma d'argon pour l'une et d'azote pour l'autre, ont également été caractérisés par spectroscopie XPS. Ces couches minces seront respectivement nommées LiBO et LiBON par la suite. De la poudre de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  a également été étudiée comme référence. Les résultats concernant les couches minces de LiBO, LiBON et la poudre de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  sont regroupées dans le tableau V.3.

	Energie de liaison (eV)		
	Li1s	B1s	S2p
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (poudre)	55,8	-	169,1 - 170,4
LiBO (couche mince)	55,6	192,6	-
LiBON (couche mince)	55,4	191,9 et 190,7	-

TABLEAU V.3 : Energies de liaison des différents composés de référence

La figure V.2 présente les différents signaux B1s pour chacune des couches minces. Les spectres B1s des couches minces non azotées possèdent une seule composante à ~ 192,6 eV, quel que soit le mélange analysé, caractéristique d'un atome de bore lié à un oxygène non pontant. Si l'on introduit de l'azote, le signal devient asymétrique et peut être désommé en deux composantes, l'une à 190,7 eV et la seconde à 191,9 eV. La première composante à plus faible énergie est caractéristique d'atomes de bore uniquement entourés d'azote comme dans BN (190, 7 ± 0, 2eV) [132, 133]. La seconde composante à 191,9 eV (dont la proportion est voisine de 90%) correspond à un état intermédiaire entre l'oxyde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur (B1s = 193,7 eV) [132] et un nitrure de bore BN. On constate également que la proportion de la première composante, caractéristique d'une liaison B-N est beaucoup plus importante pour les couches minces contenant du soufre (~ 62%) que dans la couche mince de LiBON (~ 10%). Or les couches minces de LiBON comportent autant d'azote que les films de LiBSON et LiBSAION, ce qui signifierait que la présence d'azote modifie les mécanismes d'insertion de l'azote dans les couches minces.

La figure V.3. présente les différents signaux S2p pour chacune des couches minces. Le signal S2p des couches minces non azotées peut être désommé en un seul doublet à 169 et 170 eV, caractéristique des sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [134]. Lorsque de l'azote est introduit, le signal peut être désommé en deux doublets. Le premier à plus haute énergie est caractéristique des sulfates alors que le second à plus basse énergie de liaison (166,8-167,8 eV) peut être caractéristique d'un environnement SO<sub>3</sub> ou SO<sub>2</sub>.

Comme Gouin et al. l'ont montré pour des verres massifs d'oxynitrides de bore [132], ces premiers résultats XPS indiquent que des liaisons BN<sub>x</sub> se forment également dans des couches minces de borates lorsque de l'azote est introduit. Du bore entouré à la fois d'oxygène et d'azote, de type BO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> est également présent. Néanmoins, des études complémentaires par spectroscopie Raman et Infrarouge sont nécessaires afin de déterminer précisément les liaisons mises en jeu dans nos matériaux.

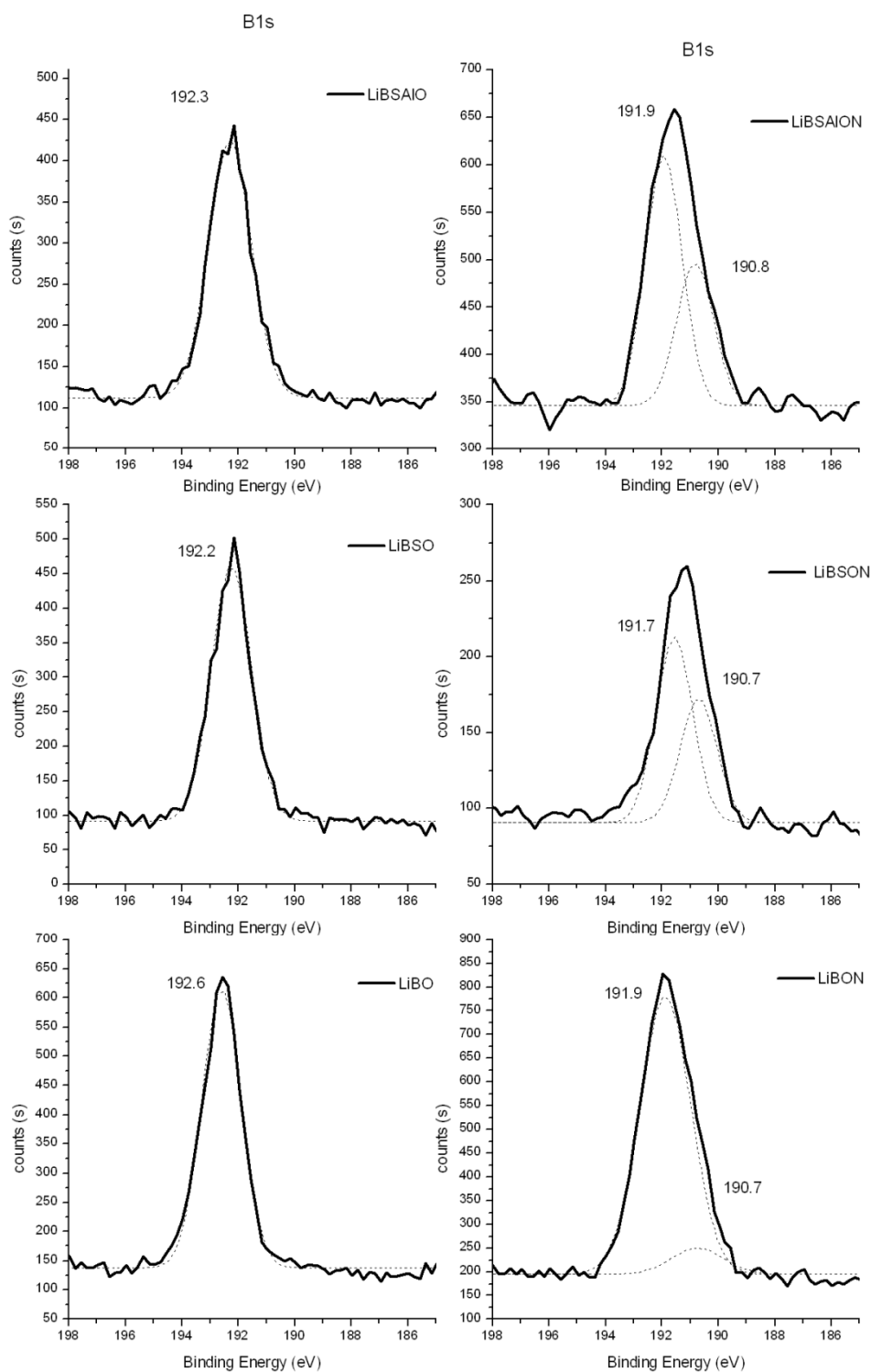


FIGURE V.2 : Spectres XPS de B1s pour les différentes couches minces étudiées

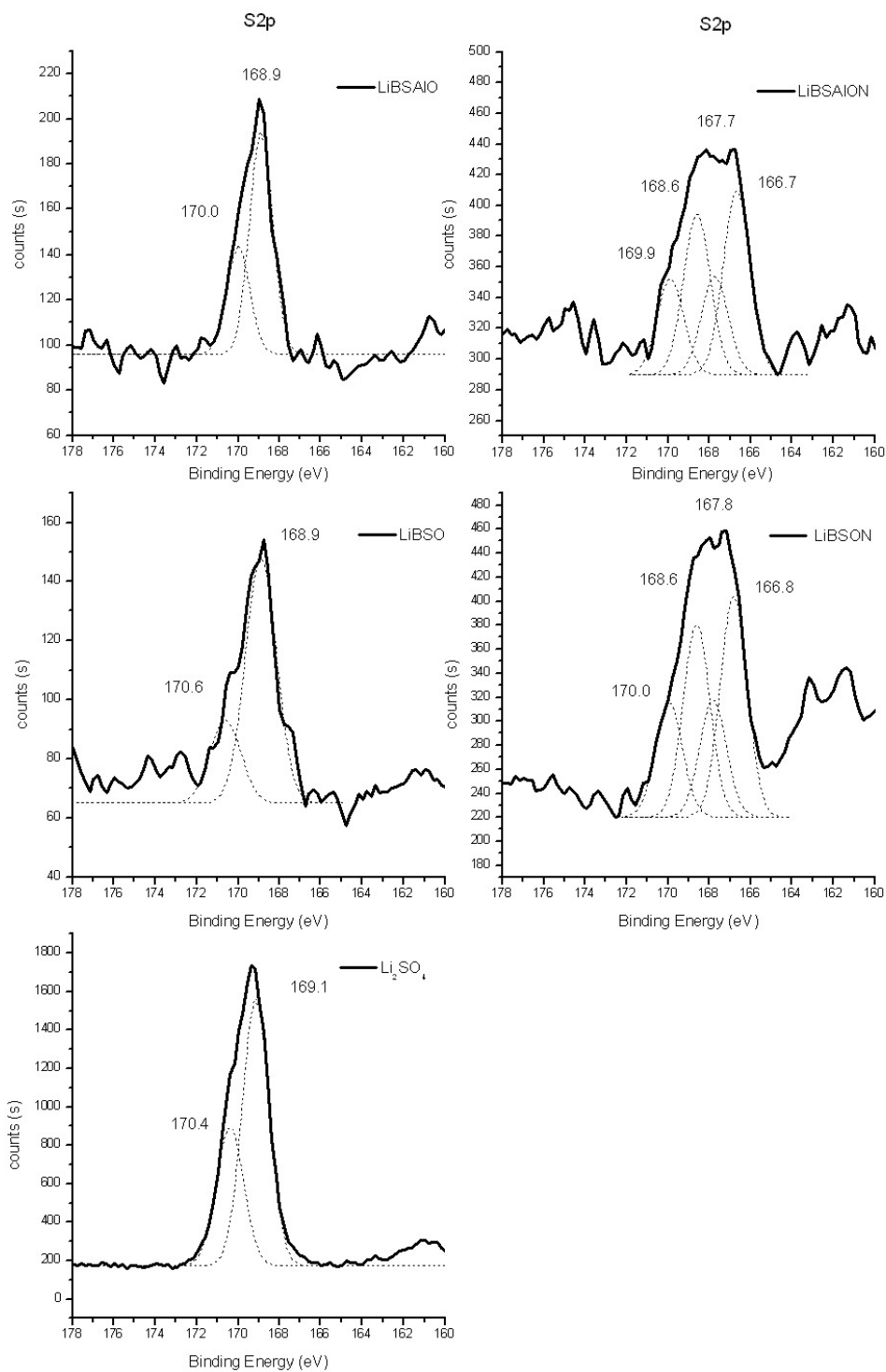


FIGURE V.3 : Spectres XPS de S2p pour Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et les différentes couches minces étudiées

### V.1.4 Caractérisations thermomécaniques

#### a) Détermination du module d'Young

Dans le but de déterminer le coefficient de dilatation des couches minces, des mesures de module d'Young ont été réalisées par microindentation sur des dépôts d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette technique, correspondant à une mesure de dureté Vickers avec de très faibles charges (5 mN par exemple), permet de mesurer le module d'indentation  $E_r$  d'une couche mince. Le module d'Young  $E$  peut ensuite être déterminé par la formule :

$$E_r = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (\text{V.I})$$

Où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du film, considéré égal à 0,3 pour notre étude. Les valeurs de module d'Young sont regroupées dans le tableau V.4. A titre de comparaison, le module d'Young d'un wafer de silicium est d'environ 100 GPa et celui d'un verre classique est de 70 GPa. Nous pouvons noter que le module d'Young des couches minces contenant de l'alumine est légèrement supérieur à celui sans alumine et le module des couches minces déposées sous plasma d'azote est également plus grand que pour celles déposées sous plasma d'argon. L'alumine et l'azote semblent donc avoir un effet bénéfique sur la dureté des couches minces.

Composition	Module d'Young (GPa)	
	Couches minces déposées sous Ar	Couches minces déposées sous N <sub>2</sub>
0,65 LiBO <sub>2</sub> + 0,35 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	72,2 ± 1,9	74,7 ± 1,9
0,9 (0,65 LiBO <sub>2</sub> + 0,35 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73,9 ± 1,9	76,6 ± 1,9

TABLEAU V.4 : Module d'Young déterminé par microindation des différentes couches minces préparées

#### b) Mesure du coefficient de dilatation thermique

Dans un second temps, nous avons cherché à mesurer le coefficient de dilatation thermique de nos couches minces. Comme nous l'avons exposé dans le chapitre, les techniques pour mesurer ce coefficient sont peu nombreuses. D'ailleurs aucune donnée de CTE d'une couche mince d'électrolyte n'est accessible dans la littérature. Néanmoins, des discussions avec des spécialistes de nanotechnologie m'ont amenée à contacter des spécialistes des microcapteurs possédant un dispositif permettant la détermination du coefficient de dilatation thermique sur des couches minces.

Les contraintes totales dans les couches minces ( $\sigma_T$ ) ont été déterminées par des mesures de rayon de courbure par profilométrie optique. Ces contraintes sont induites par la

différence de CTE entre le substrat et la couche mince. Le CTE de la couche,  $\alpha_f$  a été calculé en utilisant la méthode de Retajczyk et Sinha [108]. Brièvement, les contraintes induites entre le substrat Si et la couche mince ont été mesurées sur la gamme de température 20°C à 200°C par un équipement d'interférométrie avec un support chauffant et fonctionnant sous flux d'azote. La valeur  $\alpha_f$  peut alors être déterminée à partir des contraintes totales en calculant la pente de la droite  $\sigma_T = f(T)$  (voir chapitre 2).

La figure V.4 présente l'évolution des contraintes en fonction de la température pour la couche mince réalisée sous plasma d'azote à partir d'une cible de composition 0,9 (0,65 LiBO<sub>2</sub> + 0,35 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On observe un relâchement des contraintes dans la couche mince autour de 120°C. Ceci peut se traduire soit par l'apparition de fissures, soit par un changement chimique ou structural. Bien que l'expérience ait été réalisée sous flux d'azote, il est probable que l'azote commence à s'oxyder au voisinage de cette température, provoquant des changements dans les propriétés de la couche. En appliquant les formules rappelées au paragraphe II.2.b) sur les résultats de contraintes pour les températures inférieures à 120°C, nous obtenons un CTE de  $133 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  pour la couche mince de composition Li<sub>2,3</sub>BS<sub>0,5</sub>Al<sub>0,3</sub>O<sub>3,9</sub>N<sub>0,6</sub>. L'incertitude de cette mesure dépend principalement de l'incertitude sur la valeur du coefficient de poisson utilisée pour le calcul du module d'Young et du CTE, évaluée ici à  $8 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  et à l'erreur sur la technique de mesure, difficilement quantifiable sans mesure de répétabilité.

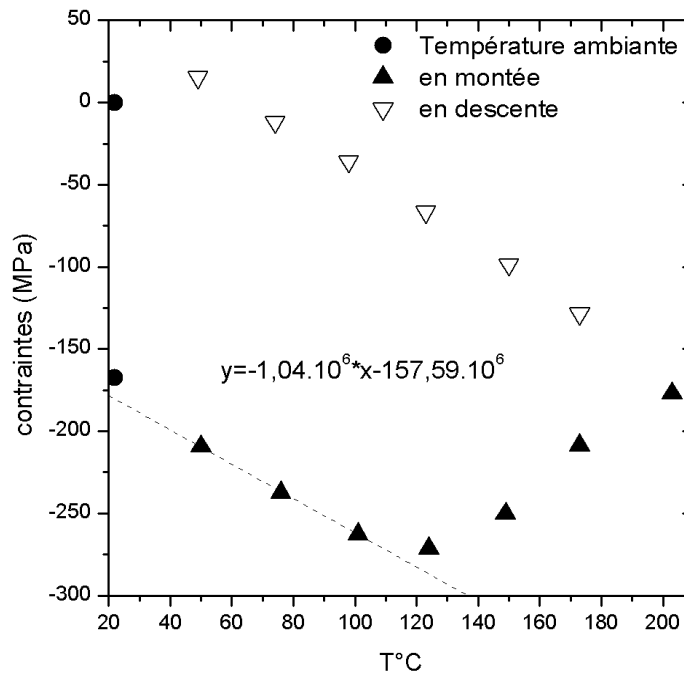


FIGURE V.4 : Evolution des contraintes dans la couche mince réalisée sous plasma d'azote à partir d'une cible de composition 0,9 (0,65 LiBO<sub>2</sub> + 0,35 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Rappelons que le CTE obtenu sur le matériau massif équivalent non nitruré est de  $139.10^{-7}K^{-1}$ . Ainsi, le CTE de la couche mince azotée et du matériau massif seraient équivalents. A ce jour, nous ne pouvons pas conclure sur l'impact de l'azote sur le CTE des matériaux étudiés. Suite à des problèmes techniques, les expérimentations sur les trois autres couches minces n'ont pu être réalisées jusqu'à maintenant.

Dans cette partie, une étude détaillée des propriétés chimiques, structurales, électriques et thermomécaniques des couches minces du système  $LiBO_2 - Li_2SO_4 - Al_2O_3$  a été présentée. La conductivité ionique la plus élevée a été obtenue pour la composition  $Li_{2,3}BS_{0,1}O_{2,2}N_{0,3}$  réalisée par pulvérisation sous plasma d'azote d'une cible de composition  $0,65 LiBO_2 + 0,35 Li_2SO_4$  avec  $\sigma_i = 2.10^{-6} S.cm^{-1}$  et  $E_a = 0,54 eV$ . Comme nous l'avons observé pour les matériaux massifs ;  $Al_2O_3$  possède un effet négatif sur la conductivité ionique des couches minces, probablement à cause d'une diminution de la mobilité des porteurs. L'effet bénéfique de l'ajout d'azote sur la conductivité des couches a également pu être confirmé.

Les études par spectroscopie XPS ont démontré la présence de liaisons  $BN_x$  et  $BO_xN_y$  dans les couches minces azotées. Nous avons également noté que le soufre pouvait se trouver sous forme de sulfates, sulfites ou  $SO_2$  dans ces mêmes couches. Néanmoins, des études complémentaires par spectroscopie Raman et Infrarouge sont nécessaires afin de déterminer précisément les liaisons mises en jeu dans nos matériaux.

Enfin une étude originale par profilométrie optique a été mise en œuvre afin d'obtenir une première approximation du CTE d'une couche mince. La valeur de  $133.10^{-7} K^{-1}$  a ainsi été obtenue par cette technique pour la couche mince de composition  $Li_{2,3}BS_{0,5}Al_{0,3}O_{3,9}N_{0,6}$  réalisée par pulvérisation sous plasma d'azote d'une cible de  $0,9(0,65 LiBO_2 + 0,35 Li_2SO_4) + 0,1Al_2O_3$ . Cette valeur est en accord avec la valeur trouvée précédemment pour le matériau massif exempt d'azote ( $139.10^{-7} K^{-1}$ ).

Les propriétés électriques des couches minces de LiBSON semblent intéressantes, mais il est nécessaire d'obtenir la valeur de son coefficient de dilatation thermique afin de conclure sur l'intérêt de ce matériau. La couche mince de LiBSAlON présente un CTE relativement faible, inférieur à celui du LiPON tout en gardant une conductivité raisonnable ( $6.10^{-7} S.cm^{-1}$ ). Cette composition semblerait être le meilleur compromis possible pour ce système.

### V.2 Etude du système $LiBO_2 - Li_4SiO_4$

Comme nous l'avons vu à la fin du chapitre 3 grâce à l'utilisation du modèle de prédiction du CTE, il semblerait que l'ajout de  $Li_4SiO_4$  à un borate de lithium ait un effet bénéfique sur le CTE. De plus, des dépôts à base de silice de type LiSiPON réalisés à partir d'une cible de composition  $Li_3PO_4-Li_2SiO_3$  présentent des conductivités ioniques élevées allant jusqu'à  $10^{-5} S.cm^{-1}$  [61, 62]. Nous avons donc choisi d'étudier en couche mince l'influence de l'ajout d'un silicate riche en lithium sur la conductivité des borates. Le système étudié est donc  $LiBO_2 - Li_4SiO_4$ .

Des dépôts ont été préparés sous plasma d'argon et d'azote à partir de plusieurs cibles de composition  $(1 - x) \text{LiBO}_2 - x \text{Li}_4\text{SiO}_4$  (avec  $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$ ).

### V.2.1 Analyses chimiques

Le tableau V.5 regroupe les résultats des analyses chimiques obtenues par microsonde de Casting couplées à des analyses ICP. En complément du tableau V.5, la figure V.5 présente l'évolution des concentrations des différents éléments en pourcentage atomique. Contrairement aux attentes, on observe que la teneur en lithium diminue lorsque la quantité de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  augmente (figure V.5.a). Néanmoins, ce phénomène a déjà été observé dans la littérature pour des dépôts de  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$  [135]. Lors de ces dépôts, il semblerait que le lithium ségrège au centre de la cible, hors de la zone d'érosion, provoquant ainsi une déficience en lithium dans les couches minces. De façon générale, les concentrations en bore sont inférieures aux concentrations théoriques (figure V.5.b) et la quantité d'azote incorporée dans les couches minces varie de façon non linéaire entre 4,8 et 10,0% atomique (figure V.5.d). On constate également que les concentrations en silicium sont supérieures aux concentrations théoriques lorsque la proportion de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  dépasse 50% (figure V.5.c).

Cibles	Couches minces préparées sous Ar	Couches minces préparées sous N <sub>2</sub>
$\text{LiBO}_2$	$\text{Li}_{1,9}\text{BO}_{2,4}$	$\text{Li}_{1,8}\text{B}_{0,7}\text{N}_{0,4}$ (N = 8,2% at)
$0,8\text{LiBO}_2 - 0,2\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$\text{Li}_{12,3}\text{B}_{1,7}\text{SiO}_{10,7}$	$\text{Li}_{14,4}\text{B}_{2,2}\text{SiO}_{10,4}\text{N}_{1,4}$ (N = 4,8% at)
$0,5\text{LiBO}_2 - 0,5\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$\text{Li}_{3,8}\text{B}_{0,2}\text{SiO}_{4,3}$	$\text{Li}_{4,5}\text{B}_{0,3}\text{SiO}_{3,2}\text{N}$ (N = 10,0% at)
$0,2\text{LiBO}_2 - 0,8\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$\text{Li}_{4,0}\text{B}_{0,1}\text{SiO}_{4,2}$	$\text{Li}_{3,2}\text{B}_{0,1}\text{SiO}_{2,8}\text{N}_{0,6}$ (N = 7,8% at)
$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$\text{Li}_{2,3}\text{SiO}_{3,2}$	$\text{Li}_{1,9}\text{SiO}_{2,2}\text{N}_{0,5}$ (N = 8,9% at)

TABLEAU V.5 : Résultats des analyses chimiques effectuées par microsonde de Castaing et ICP sur les couches minces de type  $(1 - x)\text{LiBO}_2 - x\text{Li}_4\text{SiO}_4$



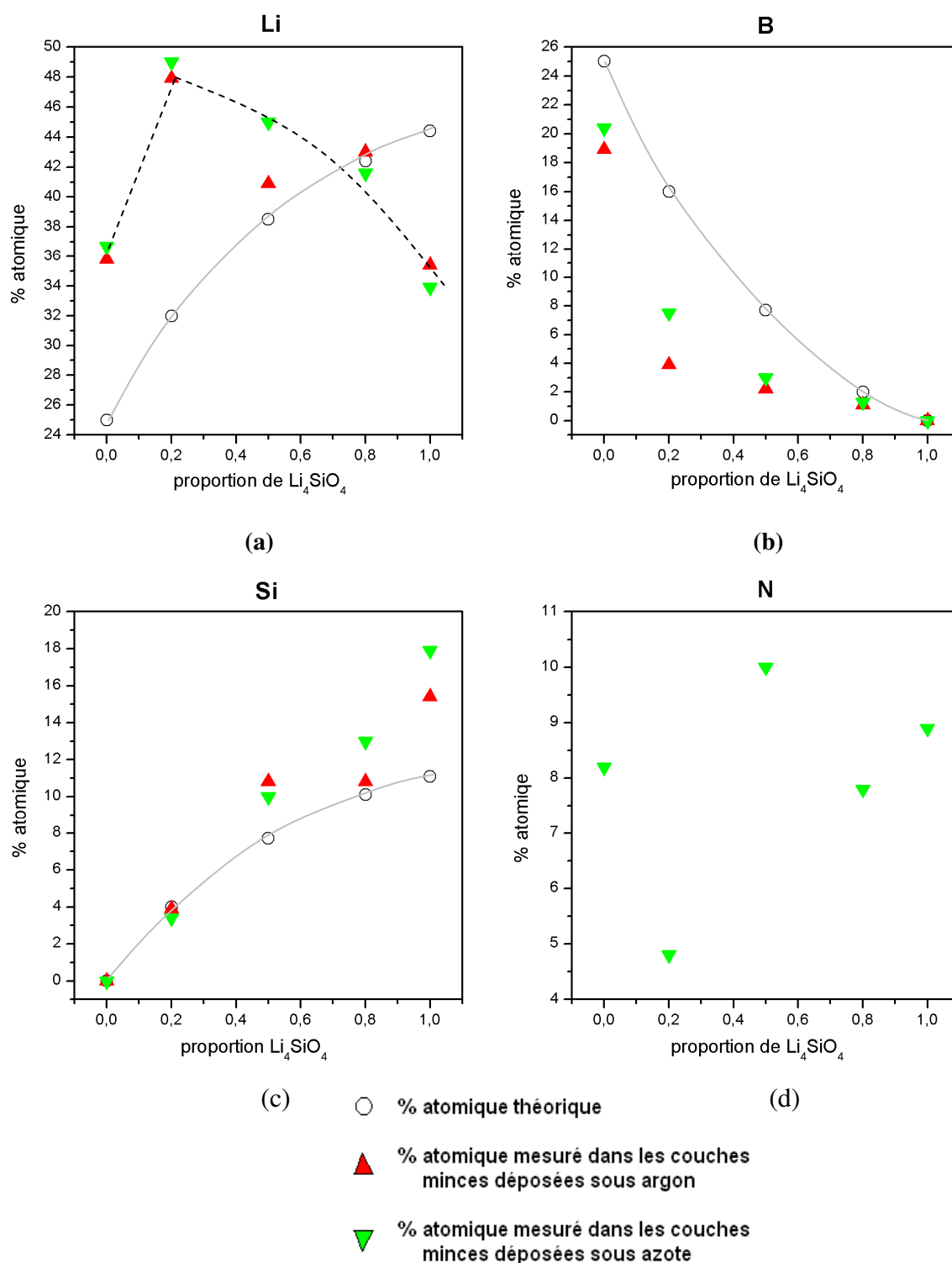


FIGURE V.5 : Evolution de la concentration en pourcentage atomique des différents éléments (pourcentages théoriques, analysés dans les couches minces déposées sous argon et sous azote) a) Li, b) B, c) Si, et d) N

### V.2.2 Conductivité ionique

La conductivité ionique des couches minces a également été mesurée par impédance complexe (tableau V.6). Nous observons que la conductivité ionique augmente avec la teneur en  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  pour atteindre des valeurs maximales respectivement égales à  $6,6 \cdot 10^{-6}$  et  $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  pour les couches de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  déposées sous plasma d'argon et d'azote.

Composition	Couches minces déposées sous Ar		Couches minces déposées sous $\text{N}_2$	
	$\sigma_i(\text{S.cm}^{-1})$	$E_a$ (eV)	$\sigma_i(\text{S.cm}^{-1})$	$E_a$ (eV)
$\text{LiBO}_2$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	0,63	$8,6 \cdot 10^{-8}$	0,62
0, 8 $\text{LiBO}_2$ - 0,2 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	0,61	$3,6 \cdot 10^{-7}$	0,59
0, 5 $\text{LiBO}_2$ - 0,5 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	0,59	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,58
0, 2 $\text{LiBO}_2$ - 0,8 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	0,60	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,58
$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	0,56	$3,1 \cdot 10^{-6}$	0,57

TABLEAU V.6 : Conductivité ionique et énergie d'activation des couches minces du système  $(1-x)\text{LiBO}_2$ -  $x\text{Li}_4\text{SiO}_4$  déposées sous plasma d'argon et d'azote

En plus du phénomène de double formateur, la concentration en lithium diminuant avec la concentration en  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , l'augmentation de la conductivité ionique pourrait provenir soit d'une augmentation du nombre de porteurs de charge mobiles soit d'une augmentation de leur mobilité. Ce dernier cas pourrait s'expliquer par un relâchement du réseau vitreux avec l'incorporation croissante de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . La figure V.8 présente les valeurs de CTE estimées par le modèle de prédiction. Il augmenterait alors avec la teneur en  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ; ce qui confirmerait l'hypothèse d'un relâchement de la structure du verre et éventuellement d'une augmentation de la mobilité des porteurs de charge.

Excepté pour les couches minces de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , la conductivité ionique est supérieure pour les couches minces déposées sous azote. Néanmoins, il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre la conductivité ionique et la concentration en azote; la présence de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  serait donc prépondérante sur la conductivité ionique.

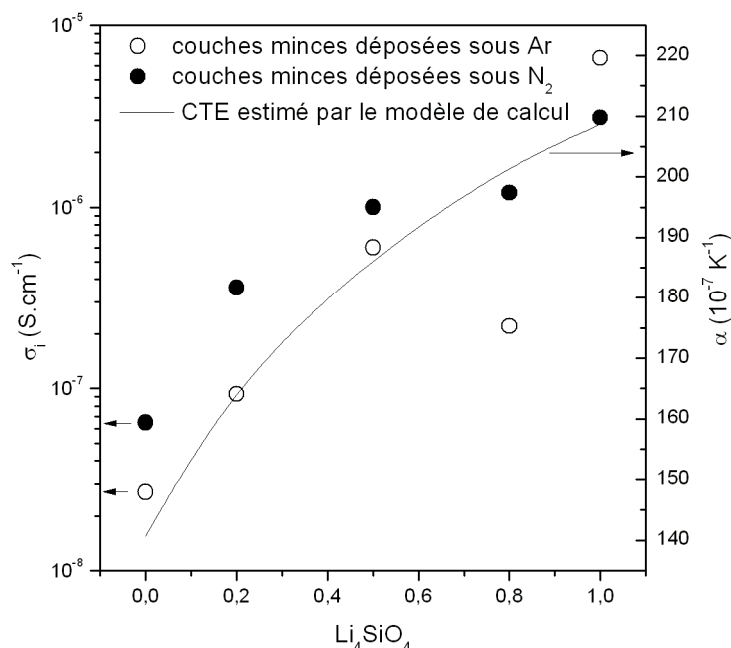


FIGURE V.6 : Evolution de la conductivité ionique des différentes couches minces en fonction de la teneur en  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

### V.3 Dépôts de couches minces à partir de cibles nitrurées ou non préparées avec un liant ou par broyage mécanique

Comme nous l'avons vu précédemment l'ajout d'azote dans les matériaux peut permettre d'augmenter la conductivité ionique et d'abaisser le coefficient de dilatation thermique. C'est pourquoi deux voies complémentaires ont été envisagées afin d'introduire plus d'azote dans nos couches minces :

- la première solution consiste à introduire de l'azote via le gaz de décharge,
- la seconde solution, qui peut être complémentaire, consiste à incorporer de l'azote directement dans la cible de pulvérisation. Cette solution permettrait de déposer des couches minces nitrurées sous argon ou argon/azote, ce qui pourrait permettre d'augmenter la vitesse de dépôt ou bien d'introduire une quantité d'azote dans la couche mince plus importante. Or, dans le chapitre 4, nous avons présenté deux techniques, particulièrement efficace, permettant de préparer des cibles denses nitrurées.

L'influence de ces deux techniques de préparation sur la concentration en azote et la conductivité ionique des couches minces a donc été étudiée.

### V.3.1 Cibles préparées avec le liant inorganique

#### a) Système $\text{LiBO}_2$ - $\text{Li}_2\text{SO}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Dans un premier temps, des couches minces ont été réalisées à partir de cibles non nitrurées, de composition  $0,9 (0,65 \text{LiBO}_2 + 0,35 \text{Li}_2\text{SO}_4) + 0,1 \text{Al}_2\text{O}_3$ , préparées avec et sans liant inorganique. Rappelons que le liant inorganique utilisé est un polysilazane ; polymère à base de Si, N et H dont le solvant est du dybutyléther. Un recuit à  $180^\circ\text{C}$  pendant quelques minutes est nécessaire pour la polymérisation et l'élimination du solvant. Le produit restant après polymérisation est de type  $\text{SiO}_x$  ou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  si la polymérisation n'est pas complète. Dans le chapitre IV, nous avons montré que l'utilisation du liant permettait de préparer des cibles denses et dures (nitrurées ou non). L'objectif est ici de vérifier si l'utilisation du liant affecte la composition et la conductivité ionique des couches minces.

Concernant la composition des couches minces, on note la présence de silicium dans les couches réalisées avec les cibles contenant du liant (tableau V.7). Il provient, comme nous l'avons vu, du produit de réaction ( $\text{SiO}_x$  ou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) obtenu après chauffage à  $180^\circ\text{C}$ . Il faut noter que la couche mince déposée sous argon à partir d'une cible avec liant ne comporte pas d'azote. De plus la quantité d'azote présente dans les couches minces préparées à partir d'une cible avec liant est deux fois moins importante que celle dans les couches minces préparées à partir d'une cible classique. L'utilisation du liant semble être néfaste vis-à-vis de l'incorporation d'azote dans les couches minces. Par ailleurs, l'incorporation d'azote dans les films semble provoquer une diminution de la concentration en lithium dans les deux cas de figure.

Cible de composition : $0,9 (0,65 \text{LiBO}_2 + 0,35\text{Li}_2\text{SO}_4)$ $+ 0,1 \text{Al}_2\text{O}_3$	Couches minces déposées sous Ar	Couches minces déposées sous $\text{N}_2$
sans liant	$\text{Li}_{2,9}\text{BS}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{3,9}$	$\text{Li}_{2,3}\text{BS}_{0,5}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{3,9}\text{N}_{0,6}$ (N = 7,0% at)
Avec liant	$\text{Li}_{3,0}\text{BS}_{0,1}\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,4}\text{O}_{4,5}$	$\text{Li}_{2,8}\text{BS}_{0,1}\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,3}\text{O}_{3,8}\text{N}_{0,3}$ (N = 3,8% at)

TABLEAU V.7 : Résultats des analyses chimiques effectuées sur les couches minces de type  $\text{LiBO}_2$ - $\text{Li}_2\text{SO}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Le tableau V.8 regroupe les valeurs de conductivité ionique et les énergies d'activation des différentes couches minces préparées. Les couches déposées sous argon à partir de l'une ou l'autre des cibles possèdent une conductivité ionique équivalente. La conductivité ionique des couches minces déposées sous plasma d'azote est inférieure à celle des couches préparées

à partir d'une cible avec liant. De plus, comme pour les systèmes précédents, la conductivité ionique des couches minces déposées sous azote est supérieure (d'un facteur 10 environ) à celle des couches minces déposées sous argon.

Composition	Couches minces déposées sous Ar		Couches minces déposées sous N <sub>2</sub>	
	$\sigma_i$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Ea (eV)	$\sigma_i$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Ea (eV)
Cible de 0,9 (0,65 LiBO <sub>2</sub> + 0,35 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sans liant inorganique	6,1.10 <sup>-8</sup>	0,67	6,1.10 <sup>-7</sup>	0,63
Cible de 0,9 (0,65 LiBO <sub>2</sub> + 0,35 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec liant inorganique	5,7.10 <sup>-8</sup>	0,63	2,8.10 <sup>-7</sup>	0,65

TABLEAU V.8 : Conductivités ioniques des couches minces réalisées à partir de cibles de composition 0,9 (0,65 LiBO<sub>2</sub> + 0,35 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparées avec et sans liant et déposées sous plasma d'argon ou d'azote

Composition	Vitesse de dépôt (nm.min <sup>-1</sup> )	
	Couches minces déposées sous Ar	Couches minces déposées sous N <sub>2</sub>
Cible de 0,9 (0,65 LiBO <sub>2</sub> + 0,35 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sans liant (compacité de la cible = 59 %)	1,5	1,3
Cible de 0,9 (0,65 LiBO <sub>2</sub> + 0,35 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec liant (compacité de la cible = 67 %)	1,6	1,5

TABLEAU V.9 : Vitesse de dépôt des couches minces réalisées à partir de cibles de composition 0,9 (0,65 LiBO<sub>2</sub> + 0,35 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparées avec et sans liant et déposées sous plasma d'argon ou d'azote

La meilleure conductivité ionique obtenue est donc de 6,1.10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour la couche mince déposée sous azote à partir de la cible sans liant. Néanmoins, nous avons vu dans le chapitre 4 que l'ajout de liant dans les cibles permettait d'abaisser le CTE, d'augmenter la compacité et la dureté des cibles. On peut donc espérer que ces avantages se retrouvent dans les couches minces. Des analyses de CTE sur les couches minces permettraient de répondre à

cette interrogation. Enfin, bien que le liant améliore la qualité des cibles, leur compacité en particulier, il ne permet pas pour autant d'augmenter suffisamment la vitesse de dépôt (tableau V.9).

### b) Système $\text{LiBO}_2$ - $\text{Li}_2\text{SO}_4$ - $\text{Li}_3\text{N}$

Nous venons de voir que l'utilisation du liant inorganique ne semble pas (ou peu) affecter la conductivité ionique des couches minces. Dans un second temps, nous avons souhaité réaliser des dépôts à partir de cibles nitrurées afin de déterminer si la concentration en azote et la conductivité ionique s'en trouvent améliorées. Nous avons alors choisi de réaliser des dépôts à partir de cibles préparées avec du liant inorganique ayant les compositions suivantes :

- 0,9 (0,6  $\text{LiBO}_2$  + 0,4  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) + 0,1  $\text{Li}_3\text{N}$
- 0,7 (0,6  $\text{LiBO}_2$  + 0,4  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) + 0,3  $\text{Li}_3\text{N}$
- 0,5 (0,6  $\text{LiBO}_2$  + 0,4  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) + 0,5  $\text{Li}_3\text{N}$

Nous pouvons tout d'abord remarquer que les couches minces réalisées sous plasma d'argon ne contiennent pas d'azote, même celles préparées à partir d'une cible contenant plus de 10% d'azote (tableau V.10). Néanmoins, la conductivité ionique de ces couches minces préparées sous plasma d'argon semble améliorée comparée à la couche mince préparée avec une cible sans liant (tableau V.11). Toutefois, cette amélioration provient probablement de l'augmentation du nombre de porteurs, apportés par  $\text{Li}_3\text{N}$ .

Pour les dépôts sous plasma d'azote, la quantité d'azote introduite est équivalente, voire inférieure à celle introduite dans les couches minces préparées à partir d'une cible non nitrurée. La conductivité ionique de ces couches minces azotées augmente avec la concentration initiale en  $\text{Li}_3\text{N}$  mais reste inférieure à celle d'une couche mince déposée sous azote pur à partir d'une cible sans liant. La conductivité électronique a également été mesurée pour chacune des couches minces et se situe entre  $1.10^{-11}$  et  $5.10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ . Bien qu'elle ne contienne pas d'azote, la couche mince réalisée sous argon à partir de la cible contenant initialement 50% de  $\text{Li}_3\text{N}$  présente une conductivité ionique élevée de  $4,5.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ .

En résumé, l'utilisation du liant ne semble pas affecter la conductivité ionique des couches de façon significative, mais elle ne permet pas d'incorporer davantage d'azote. Néanmoins, l'utilisation du liant améliore incontestablement les propriétés mécaniques des cibles en augmentant leur densité et leur dureté, en abaissant leur CTE et permet donc de les préparer très facilement (chapitre 4). Des analyses thermomécaniques devraient à l'avenir être réalisées afin de déterminer si ces améliorations se retrouvent également dans les couches minces.

L'utilisation du liant a également permis de préparer des couches minces sous argon à partir d'une cible nitrurée présentant une conductivité ionique élevée ( $4,5.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ).

Composition	% massique théorique d'azote dans les cibles	% massique d'azote réellement dosé dans les cibles	% massique d'azote dans les couches minces déposées sous Ar	% massique d'azote dans les couches minces déposées sous N <sub>2</sub>
0,6 LiBO <sub>2</sub> + 0,4 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sans liant)	-	-	-	6,6
0,9 (0,6 LiBO <sub>2</sub> + 0,4 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,1 Li <sub>3</sub> N	2	1,5	0	4,8
0,7 (0,6 LiBO <sub>2</sub> + 0,4 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,3 Li <sub>3</sub> N	6,8	3,6	0	6,1
0,5 (0,6 LiBO <sub>2</sub> + 0,4 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,5 Li <sub>3</sub> N	12,9	6,7	0	5,9

TABLEAU V.10 : Concentration en azote des cibles et couches minces étudiées, dosées respectivement par CHNS et microsonde de Castaing

Composition	Couches minces déposées sous Ar		Couches minces déposées sous N <sub>2</sub>	
	$\sigma_i$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Ea (eV)	$\sigma_i$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Ea (eV)
0, 6LiBO <sub>2</sub> + 0,4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sans liant)	5.10 <sup>-7</sup>	0,58	2.10 <sup>-6</sup>	0,54
0, 9(0, 6LiBO <sub>2</sub> + 0,4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,1Li <sub>3</sub> N	-	-	5,6.10 <sup>-8</sup>	0,60
0, 7(0, 6LiBO <sub>2</sub> + 0,4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,3Li <sub>3</sub> N	1,8.10 <sup>-6</sup>	0,56	3,7.10 <sup>-7</sup>	0,36
0, 5(0, 6LiBO <sub>2</sub> + 0,4Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + 0,5Li <sub>3</sub> N	4,5.10 <sup>-6</sup>	0,50	1,8.10 <sup>-6</sup>	0,41

TABLEAU V.11 : Conductivités ioniques des couches minces réalisées à partir de cibles de composition 0, 9(0, 65LiBO<sub>2</sub> + 0,35Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0,1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparées avec et sans liant inorganique et déposées sous plasma d'argon et d'azote

### V.3.2 Cibles préparées à partir de poudre broyée mécaniquement

Des couches minces ont été réalisées à partir de cibles de composition 0,5LiBO<sub>2</sub> + 0,5Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> préparées sans liant, avec liant et avec de la poudre broyée mécaniquement dans une jarre et avec des billes en agate pendant 24h.

La concentration en azote des couches minces préparées à partir de la cible de poudre broyée mécaniquement est supérieure à celle des couches minces réalisées avec une cible préparée avec ou sans liant (tableau V.12).

Composition des cibles	% massique d'azote dans les couches minces déposées sous N <sub>2</sub>
0,5 LiBO <sub>2</sub> + 0,5 Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> sans liant	7,0
0,5 LiBO <sub>2</sub> + 0,5 Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> avec liant	8,0
0,5 LiBO <sub>2</sub> + 0,5 Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> broyée mécaniquement	10,7

TABLEAU V.12 : Concentration en azote des cibles et couches minces étudiées, dosées respectivement par CHNS et microsonde de Castaing

La conductivité ionique des couches minces déposées sous argon est pratiquement équivalente quelle que soit la technique de préparation de cible employée ( $\sim 6.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Néanmoins, la couche mince préparée avec la cible de poudre broyée mécaniquement présente une énergie d'activation élevée de 0,73 eV. Concernant la couche mince déposée sous plasma d'azote à partir de la cible de poudre broyée, aucune valeur n'a pu être obtenue en raison de diagrammes d'impédance inexploitable.

Ce problème a également été rencontré pour des couches minces réalisées à partir d'une cible de composition 0,8 (0,5 LiBO<sub>2</sub> + 0,5 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) + 0,2 Li<sub>3</sub>N préparée avec de la poudre broyée mécaniquement. C'est pourquoi aucune valeur n'est ici mentionnée.

Composition	Couches minces déposées sous Ar		Couches minces déposées sous N <sub>2</sub>	
	$\sigma_i(\text{S.cm}^{-1})$	Ea (eV)	$\sigma_i(\text{S.cm}^{-1})$	Ea (eV)
0,5 LiBO <sub>2</sub> + 0,5 Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> sans liant	$6.10^{-7}$	0,59	$1.10^{-6}$	0,58
0,5 LiBO <sub>2</sub> + 0,5 Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> avec liant	$4,8.10^{-7}$	0,58	$6,5.10^{-7}$	0,90
0,5 LiBO <sub>2</sub> + 0,5 Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> avec poudre broyée	$6,6.10^{-7}$	0,73		

TABLEAU V.13 : Conductivité ionique des couches minces réalisées à partir de cibles de composition 0,9 (0,65 LiBO<sub>2</sub> + 0,35 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparées avec et sans liant inorganique ou à partir de poudres broyées mécaniquement et déposées sous plasma d'argon et d'azote



### Conclusion

Dans ce chapitre, une étude détaillée des propriétés chimiques, structurales, électriques et thermomécaniques des couches minces du système  $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  a été réalisée. La conductivité ionique la plus élevée a été obtenue pour la composition  $\text{Li}_{2,3}\text{BS}_{0,1}\text{O}_{2,2}\text{N}_{0,3}$  réalisée par pulvérisation sous plasma d'azote d'une cible de  $0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4$  avec  $\sigma_i = 2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  et  $E_a = 0,54 \text{ eV}$ . Les études par spectroscopie XPS ont montré que l'ajout d'azote dans les couches minces induisait une modification de l'environnement du bore et du soufre. Enfin une étude originale par profilométrie optique a été mise en œuvre afin d'obtenir une première approximation du CTE d'une couche mince. La valeur de  $133.10^{-7} \text{ K}^{-1}$  a ainsi été déterminée par cette technique pour la couche mince de composition  $\text{Li}_{2,3}\text{BS}_{0,5}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{3,9}\text{N}_{0,6}$  réalisée par pulvérisation sous plasma d'azote d'une cible de  $0,9 (0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4) + 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ . Cette valeur est en accord avec la valeur trouvée précédemment pour le matériau massif. D'autres études sont actuellement en cours afin de compléter ces premiers résultats.

Dans une seconde partie, nous avons vu que l'utilisation de cibles nitrurées ne permet pas pour autant d'introduire de l'azote dans les couches minces déposées sous argon ni d'augmenter leur concentration pour les couches minces déposées sous azote. La vitesse de dépôt n'est que très légèrement améliorée. Néanmoins, une couche mince de conductivité ionique de  $4,5.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante a pu être obtenue à partir d'une cible de  $0,5 (0,6 \text{ LiBO}_2 + 0,4 \text{ Li}_2\text{SO}_4) + 0,5 \text{ Li}_3\text{N}$  déposée sous argon pur.

L'utilisation du liant n'affecte donc ni la conductivité ionique des matériaux massifs ni celle des couches minces correspondantes. Mais ce dernier permet de préparer des cibles denses facilement et à basses températures.

Les premiers résultats obtenus pour les couches minces déposées sous azote à partir d'une cible de poudres broyées mécaniquement montrent que la quantité d'azote introduite est supérieure à celles obtenues avec cibles préparées avec ou sans liant. Néanmoins, aucune conclusion ne peut être faite sur l'influence du broyage mécanique des cibles sur la conductivité ionique des couches minces. Des analyses complémentaires de conductivité électronique doivent encore être réalisées sur ces couches minces.

Parmi ces nombreux résultats, le meilleur compromis entre conductivité ionique satisfaisante et CTE pourrait être obtenue par la couche mince déposée sous azote à partir d'une cible de composition  $0,9 (0,65 \text{ LiBO}_2 + 0,35 \text{ Li}_2\text{SO}_4) + 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ , avec une conductivité ionique de  $6.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  et un CTE de  $133.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Bien que ces résultats ne soient pas meilleurs que ceux obtenus pour le LiPON, ces systèmes à base de borates de lithium possèdent une stabilité thermique et chimique meilleure que ce dernier

---

## **Conclusion**

---



La forte demande en microsources d'énergie performantes induites par le développement accru des systèmes électroniques miniaturisés a multiplié les recherches sur les microbatteries au lithium. De stade R&D, elles sont actuellement en développement industriel et en début de production aux USA. De nombreuses applications sont envisagées. Une des premières est le remplacement des piles-boutons dans les microcircuits électroniques pour alimenter les horloges internes (RTC – Real Time Clock) (La Loi de Moore est toujours d'actualité). Considéré comme un composant électronique classique, comme nous l'avons vu, une microbatterie doit pouvoir subir le profil thermique de soudage à la vague (solder reflow) qui culmine à 260°C pendant quelques secondes. Des études récentes ont montré des tensions mécaniques au niveau de l'électrolyte solide utilisé dans les microbatteries pouvant induire des défauts ou des fissures et donc sa destruction.

La société HEF, très impliquée jusqu'à un passé récent dans le développement des microbatteries en Europe et collaborant avec le groupe GEMBatt depuis de nombreuses années nous a donc demandé d'étudier les propriétés thermomécaniques de verres conducteurs ioniques. Au cahier des charges « classique » des propriétés des électrolytes solides en couches minces (bonne conductivité ionique, vitesse de dépôt élevée, etc.) s'ajoute donc une tenue mécanique correcte se traduisant par un coefficient de dilatation le plus faible possible. Or il a toujours été énoncé (mais jamais scientifiquement prouvé) qu'une conductivité élevée nécessitait la présence dans un réseau formateur covalent, d'entités polarisables ; de ce fait le coefficient de dilatation devait être nécessairement élevé. C'est ce paradoxe – forte conductivité / faible coefficient de dilatation – qui est le cœur de cette étude et pour lequel très peu de littérature existe. Ce faible coefficient de dilatation pour les matériaux d'électrolyte était d'autre part très souhaitable pour les cibles de pulvérisation, qui ont une forte tendance à se fissurer voire casser si l'on augmente la puissance appliquée (et donc la température).

Pour répondre à cet objectif, une étude détaillée des propriétés électriques et thermomécaniques de matériaux d'électrolyte sous forme massive de type  $LiBO_2 - Li_2SO_4$  a été réalisée. L'alumine et l'oxyde de titane étant connus pour abaisser le coefficient de dilatation thermique (CTE), l'influence de la teneur en  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  sur le CTE a été étudiée. Il apparaît clairement que l'ajout de ces composants abaisse à la fois le coefficient de dilatation thermique mais également la conductivité ionique (même comportement mais de manière moins prononcée pour  $TiO_2$ ).

Cette étude a permis de mettre clairement en évidence que la conductivité ionique et le coefficient de dilatation thermique évoluent dans le même sens, ce qui avait été proposé de longue date dans la littérature sans jamais avoir été prouvé.

L'existence d'une telle corrélation impose alors un compromis afin de préparer un matériau possédant la meilleure conductivité ionique et un coefficient de dilatation faible. Ainsi, un modèle de prédiction du coefficient de dilatation thermique en fonction de la composition chimique a été utilisé. Ce modèle est basé sur la formule empirique de Appen, qui, malgré sa simplicité, est très employée à ce jour car elle permet d'obtenir des résultats en accord avec l'expérience. Cette formule fait uniquement intervenir les pourcentages molaires

de chaque oxyde constituant le verre ainsi qu'un facteur de contribution spécifique pour chacun d'entre eux. Certains facteurs de contribution manquants pour notre étude ont été calculés suivant le modèle de Appen à partir des résultats expérimentaux préalablement obtenus. La formule ainsi établie a permis d'obtenir des valeurs de CTE calculés très proches des valeurs expérimentales (avec un écart de 2%). Ce modèle appliqué au système  $LiBO_2 - Li_2SO_4 - Al_2O_3 - TiO_2$  a permis de montrer qu'aucune composition de ce système ne permet de conserver une conductivité ionique satisfaisante et un CTE inférieur à  $140.10^{-7}K^{-1}$ . Néanmoins, il a permis de mettre en évidence d'autres systèmes à base de silicates de type  $LiBO_2 - Li_4SiO_4$  apparemment plus favorables pour la diminution du CTE.

Par ailleurs, il a été montré que la présence d'azote dans les matériaux d'électrolyte (massifs ou en couches minces) améliore la conductivité ionique tout en abaissant le CTE. Ainsi, dans un premier temps, nous avons cherché à préparer des cibles nitrurées, afin d'améliorer les propriétés mécaniques des cibles. Or le mode de préparation classique des cibles fait intervenir un recuit à haute température (supérieure à  $600^\circ C$ ), ce qui n'est pas envisageable avec des matériaux nitrurés. Différentes méthodes de préparation de matériaux nitrurés ont donc été étudiées. D'une part, une méthode de nitruration sous pression d'ammoniac a été envisagée afin de préparer du  $LiBON$ , mais les premiers résultats montrent que les quantités d'azote introduites dans le matériau sont très faibles (<1,5% massique). Cette méthode de préparation, difficile à mettre en œuvre d'un point de vue industriel a donc été abandonnée. Le broyage mécanique, a ensuite été utilisé sur des matériaux d'électrolyte à base de borate de lithium et de  $Li_3N$ . Cette technique a ainsi permis de préparer des matériaux plus ou moins amorphes selon les compositions étudiées et surtout de diminuer la taille des grains, permettant ainsi de préparer des cibles denses nitrurées sans aucun recuit (compacité ~70%). Cette méthode est également transférable à la préparation de pièces tribologiques nitrurées, actuellement à l'étude par HEF. La dernière méthode a fait intervenir l'utilisation d'un liant inorganique. L'utilisation de ce liant nécessitant un recuit à  $180^\circ C$  afin d'éliminer le solvant, a permis de préparer des cibles presque aussi denses que celles préparées par broyage mécanique tout en conservant une quantité d'azote suffisante. Cette technique de préparation a fait récemment l'objet d'un dépôt de brevet.

Enfin, dans le cinquième chapitre, les matériaux d'électrolyte dont les propriétés étaient les plus intéressantes sous forme massive ont été réalisés en couches minces et une caractérisation chimique, électrochimique, thermomécanique et structurale a été effectuée sur certains dépôts. La conductivité ionique la plus élevée a été obtenue pour la composition  $Li_{2,3}BS_{0,1}O_{2,2}N_{0,3}$  réalisée par pulvérisation sous plasma d'azote d'une cible de  $0,65 LiBO_2 + 0,35 Li_2SO_4$  avec  $\sigma_i = 2.10^{-6} S.cm^{-1}$  et  $Ea = 0,54 eV$ . Les études par spectroscopie XPS ont montré que l'ajout d'azote dans les couches minces a réellement une influence sur l'environnement du bore et du soufre. Enfin une étude originale par profilométrie optique a été mise en œuvre afin d'obtenir une première approximation du CTE d'une couche mince. La valeur de  $133.10^{-7}K^{-1}$  a ainsi été déterminée par cette technique pour la couche mince de composition  $Li_{2,3}BS_{0,5}Al_{0,3}O_{3,9}N_{0,6}$  préparée par pulvérisation sous plasma

d'azote d'une cible de composition 0,9 (0,65  $LiBO_2$  + 0,35  $Li_2SO_4$ ) + 0,1  $Al_2O_3$ . Cette valeur est en bon accord avec la valeur trouvée précédemment pour le matériau massif ( $\sim 140.10^{-7} K^{-1}$ ). Des études par spectroscopie Raman et infrarouge devraient être réalisées dans un prochain travail afin de compléter ces premiers résultats pour mieux comprendre les mécanismes intervenant lors de la nitruration des couches minces.

Exceptés pour les systèmes comportant initialement du  $Li_3N$ , la conductivité des couches minces préparées sous azote pur (et contenant au mieux 10% atomique d'azote) est systématiquement supérieure à celle déterminée pour les couches minces préparées sous argon pur, confirmant ainsi le rôle bénéfique de l'azote mentionné dans la littérature. En ce qui concerne l'utilisation de cibles nitrurées, même si elles ne permettent pas d'introduire des quantités d'azote plus importantes dans les couches minces, elles améliorent très légèrement la vitesse de dépôt et surtout la durabilité des cibles (ce qui industriellement est très important étant donné le coût de ces cibles).

Finalement, parmi ces nombreux résultats, le meilleur compromis entre conductivité ionique satisfaisante et CTE pourrait être obtenue par la couche mince déposée sous azote à partir d'une cible de composition 0,9 (0,65  $LiBO_2$  + 0,35  $Li_2SO_4$ ) + 0,1  $Al_2O_3$ , avec une conductivité ionique de  $6.10^{-7} S.cm^{-1}$  et un CTE de  $133.10^{-7} K^{-1}$ . Bien que ces résultats ne soient pas meilleurs que ceux obtenus pour le LiPON, ces systèmes à base de borates de lithium possèdent une stabilité thermique et chimique bien meilleure que ce dernier

Pour atteindre le but fixé au début de cette étude, nous sommes tout à fait conscients qu'un certain nombre de problèmes qui méritent d'être approfondis ne l'ont pas été faute de temps. Si cette étude devait être poursuivie, il faudrait déterminer précisément le rôle structural de l'azote en approfondissant l'étude par spectroscopie XPS et en la complétant par des caractérisations Infra-Rouge et Raman. Des phases restent également à identifier ; des coefficients de dilatation des couches minces à mesurer. Beaucoup de travail reste donc à accomplir.



---

## **Références bibliographiques**

---





- [1] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, "Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell", *Solid State Ionics*, vol. 9-10, pp. 1445–1448, 1983.
- [2] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, "Patent WO9005387", 1988.
- [3] M. Martin and F. Faverjon, "A multilayer semi-industrial vacuum deposition equipment for producing ultrathin batteries", *Thin Solid Films*, vol. 398-399, pp. 572, 2001.
- [4] M. Martin and O. Blandenet, "Patent FR2862432", 2007.
- [5] J.B. Bates, "Patent US6818356 B1", Nov 2004.
- [6] L. Jeanpierre, "Etude de la tenue au procédé de soudure collective nommé : "solder reflow" de microaccumulateurs "tout solide" au lithium", Master's thesis, CNAM, 2007.
- [7] M. Gasik, ", *Helsinki University of Technology (HUT), projet Européen "Hi-CONDELEC" (Highly CONductive solid thin film ELECTrolyte) - Communication interne*, 2007.
- [8] D.C. Boyd, P.S. Danielson, D.A. Thompson, M Velez, S.T. Reis, and R.K. Brow, "Glass", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 12, pp. 565–626, 2004.
- [9] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, 1982.
- [10] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, 2005.
- [11] D. R. Uhlmann and R. R. Shaw, "The thermal expansion of alkali borate glasses and the boric oxide anomaly", *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 1, pp. 347, 1969.
- [12] K. W. Kim, J.H. Shin, and Y.T. Lim, "Four discharge plateaus of lithium/sulfur secondary battery...", *The Electrochemical Society Extended abstracts, Paris, Spring Meeting*, vol. Abstract n°116, 2003.
- [13] A. Pradel, T. Pagnier, and M. Ribes, "Effect of rapid quenching on electrical properties of lithium conductive glasses", *Solid State Ionics*, vol. 17, pp. 147, 1985.
- [14] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, New-York, 2004.
- [15] M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, and M. Takahashi, "Preparation and characterisation of superionic Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub> glasses", *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 38, pp. 63, 1997.
- [16] Akitoshi Hayashi, Ryoichi Komiya, Masahiro Tatsumisago, and Tsutomu Minami, "Characterization of Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>3</sub>MO<sub>3</sub> (M=B, Al, Ga and In) oxysulfide glasses and their application to solid state lithium secondary batteries", *Solid State Ionics*, vol. 152-153, pp. 285–290, December 2002.
- [17] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagemuller, "Preparation and ionic conductivity of new B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI glasses", *Materials Research Bulletin*, vol. 18, no. 2, pp. 189–193, February 1983.
- [18] K. Lio, A. Hayashi, and H. Morimoto, "Mechanochemical synthesis of high lithium ion conducting materials in the system Li<sub>3</sub>N-SiS<sub>2</sub>", *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 6, pp. 2444–2449, 2002.

- [19] J.R. Akridge and H. Vourlis, “Performance of Li/TiS<sub>2</sub> solid state batteries using phosphorous chalcogenide network former glasses as solid electrolyte”, *Solid State Ionics*, vol. 28-30, no. Part 1, pp. 841–846, September 1988.
- [20] M. Tatsumisago, S. Hama, A. Hayashi, H. Morimoto, and T. Minami, “New lithium ion conducting glass-ceramics prepared from mechanochemical Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses”, *Solid State Ionics*, vol. 154-155, pp. 635–640, December 2002.
- [21] A. Hayashi, S. Hama, and T. Minami, “Formation of superionic crystals from mechanically milled Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses”, *Electrochemistry Communications*, vol. 5, no. 2, pp. 111–114, February 2003.
- [22] Minami, Keiichi, Mizuno, Fuminori, Hayashi, Akitoshi, Tatsumisago, and Masahiro, “Lithium ion conductivity of the Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method”, *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 11-12, pp. 837–841, May 2007.
- [23] Ohtomo, Takamasa, Mizuno, Fuminori, Hayashi, Akitoshi, Tadanaga, Kiyoharu, Tatsumisago, and Masahiro, “Mechanochemical synthesis of lithium ion conducting glasses and glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>”, *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 31-34, pp. 2349–2353, October 2005.
- [24] Hayashi and Akitoshi, “Preparation and characterisation of glassy materials for all-solid-state lithium secondary batteries”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 115, no. 1338, pp. 110–117, 2007.
- [25] J.P. Malugani, B. Fahys, R. Mercier, G. Robert, J.P. Duchange, S. Baudry, M. Broussely, and J.P. Gabano, “De nouveaux verres conducteurs par l’ion lithium et leurs applications dans des generateurs electrochimiques”, *Solid State Ionics*, vol. 9-10, no. Part 1, pp. 659–665, December 1983.
- [26] B. Carette, M. Maurin, M. Ribes, and M. Duclot, “Ionic conductive sulfide-based M<sub>2</sub>s-GeS<sub>2</sub>-MI (M=Li,Ag) glass systems. their use in solid state batteries”, *Solid State Ionics*, vol. 9-10, no. Part 1, pp. 655–658, December 1983.
- [27] Kim, Youngsik, Martin, and W. Steve, “Ionic conductivities of various GeS<sub>2</sub>-based oxy-sulfide amorphous materials prepared by melt-quenching and mechanical milling methods”, *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 33-34, pp. 2881–2887, November 2006.
- [28] Yamane, Hisanori, and Shibata, “Crystal structure of a superionic conductor, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>”, *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 15-18, pp. 1163–1167, June 2007.
- [29] Mizuno, Fuminori, and Hayashi, “High lithium ion conducting glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>”, *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 26-32, pp. 2721–2725, October 2006.
- [30] Murayama, Masahiro, and Sonoyama, “Material design of new lithium ionic conductor, thio-LISICON, in the Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> system”, *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 3-4, pp. 173–180, May 2004.
- [31] F. Mizuno, A. Hayashi, and K. Tadanaga, “New lithium-ion conducting crystal obtained by crystallization of the Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses”, *Electrochemical and solid state letters*, vol. 8 (11), pp. A603, 2005.

- [32] A. Hayashi, S. Hama, and H. Morimoto, “High lithium ion conductivity of glass-ceramics derived from mechanically milled glassy-powders”, *Chemistry letters*, p. 872, 2001.
- [33] Tatsumisago, Masahiro, and Mizuno, “All-solid-state lithium secondary batteries using sulfide-based glass-ceramic electrolytes”, *Journal of Power Sources*, vol. 159, no. 1, pp. 193–199, September 2006.
- [34] J.P. Malugani, R. Mercier, B Fahys, and G Robert, “Ionic-conductivity and structures of glassy and crystalline materials in the Li<sub>2</sub>P-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> system”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129(3), pp. C143, 1982.
- [35] R. Kanno and M. Murayama, “Lithium ionic conductor thio-LISICON”, *Journal of the electrochemical society*, vol. 148, pp. A742, 2001.
- [36] Seino, Yoshikatsu, and Takada, “Synthesis and electrochemical properties of Li<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>”, *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 26-32, pp. 2601–2603, October 2006.
- [37] K.I. Cho, S.H. Lee, K.H. Cho, D.W. Shin, and Y.K. Sun, “Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solid electrolyte for thin film batteries”, *Journal of power sources*, vol. 163, pp. 223, 2006.
- [38] M. Ganguli, M.H. Bhat, and K.J. Rao, “Lithium ion transport in Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses”, *Solid state ionics*, vol. 122, pp. 23, 1999.
- [39] I. Abrahams and E. Hadzifejzovic, “Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallised glasses in the system Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”, *Solid State Ionics*, vol. 134, pp. 249, 2000.
- [40] H. Aono and E. Sugimoto, “Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate”, *Journal of the electrochemical society*, vol. 137, pp. 1023, 1990.
- [41] J. Fu, “Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”, *Solid State Ionics, Diffusion and Reactions*, vol. 96, pp. 195, 1997.
- [42] B. V. R. Chowdari, G. V. S. Rao, and G. Y. H. Lee, “Xps and ionic conductivity studies on Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(TiO<sub>2</sub> or GeO<sub>2</sub>)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass-ceramics”, *Solid State Ionics*, vol. 137, pp. 1067, 2000.
- [43] G. B. Kunshina, O.G. Gromov, A.P. Kuz’ min, E.B. Seitenova, E.P. Lokshin, and V.T. Kalinnikov, “Synthesis and ionic conductivity of lithium-conducting titanium phosphate solid electrolytes”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 77, pp. 915, 2004.
- [44] X. X. Xu, Z.Y. Wen, X.L. Yang, J.C. Zhang, and Z.H. Gu, “High lithium ion conductivity glass-ceramics in Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from nanoscaled glassy powders by mechanical milling”, *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 2611, 2006.
- [45] C.J. Leo, B.V.R. Chowdari, G.V.S Rao, and J.L. Souquet, “Lithium conducting glass ceramic with nasicon structure”, *Materials Research Bulletin*, vol. 37, no. 8, pp. 1419–1430, July 2002.
- [46] B.J. Neudecker and W. Weppner, “Li<sub>9</sub>SiAlO<sub>8</sub>: A lithium ion electrolyte for voltages above 5.4 v”, *Journal of the electrochemical society*, vol. 143(7), pp. 2198, 1996.
- [47] M. Yamashita, H. Yamanaka, and H. Wakabayashi, “Thin-film preparation of the Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass system by sputtering”, *Solid State Ionics*, vol. 89, no. 3-4, pp. 299–304, August 1996.

- [48] S.D. Jones and J.R. Akridge, “A thin film solid state microbattery”, *Solid State Ionics*, vol. 53-56, pp. 628–634, 1992.
- [49] K. H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, and H. J. Sohn, “Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte”, *Solid State Ionics, Diffusion and Reactions*, vol. 160, pp. 51, 2003.
- [50] S.H. Lee, K.I. Cho, J.B. Choi, and D.W. Shin, “Phase separation and electrical conductivity of lithium borosilicate glasses for potential thin film solid electrolytes”, *Journal of power sources*, vol. 162, pp. 1341, 2006.
- [51] J.D. Robertson, J.B. Bates, N.J. Dudney, and R.A. Zuhr, “Ion beam analyses of lithium-ion conducting amorphous electrolyte films”, *Nucl. Instrum. Methods*, vol. B56-57, pp. 722, 1991.
- [52] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, and C.F. Luck, “Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films”, *Solid State Ionics*, vol. 53-56, pp. 647, 1992.
- [53] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, and F.X. Hart, “A stable thin-film electrolyte: lithium phosphorus oxynitride”, *Journal of the electrochemical society*, vol. 144, pp. 524, 1997.
- [54] P. Vinatier, Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, B. Pecquenard, and A. Levasseur, “Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films”, *Solid State Ionics, Diffusion and Reactions*, vol. 177, pp. 257, 2006.
- [55] N.S. Roh, S.D. Lee, and H.S. Kwon, “Effects of deposition condition on the ionic conductivity and structure of amorphous lithium phosphorous oxynitride thin film”, *Scripta Mater.*, vol. 42, pp. 43, 2000.
- [56] J.M. Lee, S.H. Kim, Y.S. Tak, and Y.S. Yoon, “Study on the LLT solid electrolyte thin film LIPON interlayer between LLT and electrodes”, *Journal of power sources*, vol. 163, pp. 173, 2006.
- [57] F. Vereda, N. Clay, A. Gerouki, R. B. Goldner, T. Hans, and P. Zerigian, “A study of electronic shorting in IBDA-deposited lipon films”, *Journal of Power Sources*, vol. 89, pp. 201, 2000.
- [58] I. Boukbir and R. Marchand, “Preparation of nitrogen phosphate glasses from phosphorous oxynitride PON and their properties”, *Revue de Chimie Minérale*, vol. 23, pp. 343, 1986.
- [59] R. W. Larson and D.E. Day, “Preparation and characterization of lithium phosphorus oxynitride glass”, *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 88, pp. 97, 1986.
- [60] J.M. Kim, G.B. Park, and K.C. Lee, “LiBON electrolytes for all-solid-state thin film batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 189, pp. 211–216, 2009.
- [61] S.J. Lee, J.H. Bae, H.W. Lee, H.K. Baik, and S.M. Lee, “Electrical conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride thin-films”, *Journal of Power Sources*, vol. 123, pp. 61, 2003.
- [62] S.J. Lee, H.K. Baik, and S.M. Lee, “An all-solid-state thin film battery using LISIPON electrolyte and Si-V negative electrode films”, *Electrochemistry Communications*, vol. 5, pp. 32, 2003.
- [63] K.H. Joo, H.J. Sohn, and P. et al. Vinatier, “Lithium ion conducting lithium sulfur oxynitride thin film”, *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 7, pp. A256, 2004.

- [64] A. Pradel and M. Ribes, "Ionic conductive glasses", *Materials Science and Engineering B*, vol. 3, pp. 45, 1989.
- [65] O.L. Anderson and D.A. Stuart, "Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods.", *Journal of the American Ceramic Society.*, vol. 37, pp. 573, 1954.
- [66] D. Ravaine and J.L. Souquet, "A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. part 1: Correlation of the ionic conductivity with the chemical potential of alkali oxide in oxide glasses.", *Phys. Chem. Glasses*, vol. 18(2), pp. 27, 1977.
- [67] A. K. Jonscher, "The 'universal' dielectric response", *Nature*, vol. 267, no. 5613, pp. 673–679, June 1977.
- [68] P. Pendzig and W. Dieterich, "Dispersive transport and dipolar effects in ionic glasses", *Solid State Ionics*, vol. 105, no. 1-4, pp. 209–216, January 1998.
- [69] A. Bunde, K. Funke, and M.D. Ingram, "A unified site relaxation model for ion mobility in glassy materials", *Solid State Ionics*, vol. 86-88, no. Part 2, pp. 1311–1317, July 1996.
- [70] K. Kanehori, Y. Ito, and F. Kirino, "Titanium disulfide films fabricated by plasma CVD", *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, vol. 18-19 (2), pp. 818–822, 1986.
- [71] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, "New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries", *Materials Science and Engineering B*, vol. 3, pp. 19, 1989.
- [72] M.H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P.E. Petit, and G. Ouvrard, "Electrochemical mechanisms during lithium insertion into TiO<sub>0.6</sub>S<sub>2.8</sub> thin film positive electrode in lithium microbatteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152 (1), pp. A141, 2005.
- [73] J.B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C.D. Evans, "Thin-film lithium and lithium-ion batteries", *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1-4, pp. 33–45, November 2000.
- [74] N.J. Dudney, "Solid-state thin-film rechargeable batteries", *Materials Science and Engineering B*, vol. 116, no. 3, pp. 245–249, February 2005.
- [75] J.B. Bates, D. Lubben, N.J. Dudney, and F.X. Hart, "5 Volt plateau in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films", *Journal of the electrochemical society*, vol. 142, pp. L149, 1995.
- [76] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, X.H. Yu, and R.A. Zuhr, "Thin-film rechargeable lithium batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 54, no. 1, pp. 58–62, March 1995.
- [77] A. Gies, B. Pecquenard, A. Benayad, H. Martinez, D. Gonbeau, H. Fuess, and A. Levasseur, "Effect of total gas and oxygen partial pressure during deposition on the properties of sputtered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films", *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 17-18, pp. 1627–1634, May 2005.
- [78] C. Navone, R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, and R. Salot, "High-performance oriented V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films prepared by DC sputtering for rechargeable lithium microbatteries", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 152, no. 9, pp. A1790–A1796, September 2005.

- [79] A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "XPS investigations achieved on the first cycle of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films used in lithium microbatteries", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 150, no. 1, pp. 1–10, January 2006.
- [80] E.J. Plichta and W.K. Behl, "The rechargeable LiAl/Li<sub>3,6</sub>Ge<sub>0,6</sub>V<sub>0,4</sub>O<sub>4</sub>/TiS<sub>2</sub> high temperature solid-state cell", *Journal of the electrochemical society*, vol. 141, pp. 1418, 1994.
- [81] U. Kasavajjula, C. Wang, and A.J. Appleby, "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells", *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 1003–1039, January 2007.
- [82] B.C. Bunker, D.R. Tallant, C.A. Balfe, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, and M.R. Reidmeyer, "Structure of phosphorous oxynitride glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70(9), pp. 675, 1987.
- [83] D.E. Day, "Structural role of nitrogen in phosphate glasses", *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 112, pp. 7, 1989.
- [84] R.K. Brow, M.R. Reidmeyer, and D.E. Day, "Oxygen bonding in nitrated sodium- and lithium-metaphosphate glasses", *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 99, pp. 178, 1988.
- [85] H. Unuma, K. Komori, and S. Sakka, "Electrical conductivity and chemical durability in alkali-silicate oxynitride glasses", *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 95-96, pp. 913, 1987.
- [86] A. Patil, D.W. Patil, V. Shin, J.W. Choi, D.S. Paik, and S.J. Yoon, "Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries", *Materials research bulletin*, vol. 43, pp. 1913–1942, 2008.
- [87] R. Creus, J. Sarradin, R. Astier, and A. Pradel, "The use of ionic and mixed conductive glasses in microbatteries", *Materials Science and Engineering B*, vol. 3, pp. 109–112, 1989.
- [88] M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers, and B. Kaplan, "Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries composed of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> positive and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> negative electrodes", *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 798–800, July 2001.
- [89] S.S. Zhang, "The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery", *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 1385–1391, October 2006.
- [90] H. Ohtsuka, S. Okada, and J. Yamaki, "Solid state battery with Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> solid electrolyte thin film", *Solid State Ionics*, vol. 40-41, pp. 964–966, 1990.
- [91] N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, S. Young, J. D. Robertson, H. P. Jun, and S. A. Hackney, "Nanocrystalline Li<sub>x</sub>Mn(2 - y)O<sub>4</sub> cathodes for solid-state thin-film rechargeable lithium batteries", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 146, no. 7, pp. 2455–2464, July 1999.
- [92] Y.S. Park, S.H. Lee, B.I. Lee, and S.K. Joo, "All-solid-state lithium thin-film rechargeable battery with lithium manganese oxyde", *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 2(2), pp. 58–59, 1999.

- [93] HEF website, ”, [www.hef.fr](http://www.hef.fr).
- [94] Oak Ridge National Laboratory website, ”, [www.ornl.gov](http://www.ornl.gov).
- [95] Oak Ridge Micro-Energy Incorporation website, ”, [www.oakridgemicro.com](http://www.oakridgemicro.com).
- [96] Cymbet website, ”, [www.cymbet.com/](http://www.cymbet.com/).
- [97] Excellatron website, ”, [www.excellatron.com](http://www.excellatron.com).
- [98] Infinite Power Solutions website, ”, [www.infinitepowersolutions.com/](http://www.infinitepowersolutions.com/).
- [99] Front Edge Technology website, ”, [www.frontedgetechnology.com/](http://www.frontedgetechnology.com/).
- [100] Nuricell website, ”, [nuricell.com](http://nuricell.com).
- [101] C. O’Mathuna, “Micro-power systems for ambient intelligence”, in *Tyndall National Institute*, [www.tyndall.ie](http://www.tyndall.ie).
- [102] W.R. Grove, “On the electrochemical polarity of gases”, *Philos. T. Roy. Soc. B (London)*, vol. 142, pp. 87–102, 1852.
- [103] H.J. Mathieu, E. Bergmann, and R. Gras, *Traité des matériaux 4 : Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie*, 2004.
- [104] A. Billard and F. Perry, “Pulvérisation cathodique magnétron”, *Techniques de l’ingénieur*, vol. M 1 654.
- [105] G. Huertas, *Etude de nouveaux matériaux d’électrodes positive et d’électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium*, PhD thesis, Bordeaux I, 2006.
- [106] W.C. Oliver and J.M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology”, *Journal of Materials Research*, vol. 19 (1), pp. 3, 2004.
- [107] W.L. Fang, H.C. Tsai, and C.Y. Lo, “Determining thermal expansion coefficients of thin films using micromachined cantilevers”, *Sensors and Actuators A - Physical*, vol. 77, no. 1, pp. 21–27, September 1999.
- [108] T.F. Retajczyk Jr. and A.K. Sinha, “Elastic stiffness and thermal expansion coefficient of BN films”, *Applied Physics letters*, vol. 36(2), pp. 161–163, 1980.
- [109] P.H. Townsend, D.M. Barnett, and T. A. Brunner, “Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on a thick substrate”, *Journal of Applied Physics*, vol. 62, no. 11, pp. 4438–4444, 1987.
- [110] H.L. Tuller, D.P. Button, and D.R. Uhlmann, “Fast ion transport in oxide glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 40, pp. 93–118, 1980.
- [111] C. Gabrielli, “Methodes électrochimiques - mesures d’impédances”, *Techniques de l’ingénieur*, vol. P2210, pp. 1, 1994.
- [112] C. Gabrielli, “Solartron instruments farnborough”, 1990.
- [113] H. Sahlaoui and H. Sidhom, “Improvement of mechanical and thermal properties of glass structures by a metallic oxide addition and suitable heat treatments”, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, vol. 26, pp. 55, 2001.
- [114] Idris MH Khater GA, “Expansion characteristics of some  $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses and glass-ceramics”, *Ceramics International*, vol. 32, pp. 833, 2006.
- [115] A. Levasseur, M. Kbala, J. C. Brethous, J. M. Reau, P. Hagenmuller, and M. Couzi, “Electrical and raman studies of the vitreous system  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Li}_2\text{SO}_4$ ”, *Solid State Communications*, vol. 32, pp. 839, 1979.



- [116] M. Yamashita and R. Terai, “Ionic conductivity of Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> glasses”, *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology*, vol. 63, pp. 13, 1990.
- [117] A. Levasseur, M. Kbala, P. Hagenmuller, G. Couturier, and Y. Danto, “Elaboration and characterization of lithium conducting thin film glasses”, *Solid State Ionics*, vol. 9-10, pp. 1439, 1983.
- [118] J. Phalippou, “Verres - aspects théoriques”, *Techniques de l'ingénieur*, vol. AF3600, pp. 1, 2001.
- [119] A.A. Omar, A.W.A. Elshennawi, and A.R. Elghannam, “Thermal expansion of Li<sub>2</sub>O-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses and corresponding glass-ceramics”, *Journal of Materials Science*, vol. 26, pp. 6049, 1991.
- [120] M.J. Fairweather, J.A. Topping, and M.K. Murthy, “Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on a complex Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramic”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 58 (5-6), pp. 260, 1975.
- [121] E. Demirkesen and E. Maytalman, “Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on the crystallization behaviour and bending strength of a Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramic”, *Ceramics International*, vol. 27 (1), pp. 99–104, 2001.
- [122] M. Rajaram and D.E. Day, “Cation effects in NaPO<sub>3</sub> glasses doped with metal nitrides and oxides”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, pp. 400, 1986.
- [123] H. Scholze, “Le verre : Nature, structure et propriétés 2ème édition”, p. 148. Paris, 1980, CTE.
- [124] A. Makishima and J. D. Mackenzie, “Calculation of thermal expansion coefficient of glasses”, *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 22, pp. 305, 1976.
- [125] K.H. Jack, “Sialons and related nitrogen ceramics”, *Journal of Materials Science*, vol. 11 (6), pp. 1135–58, 1976.
- [126] R.E. Loehman, “Oxynitride glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 42, pp. 433–46, 1980.
- [127] J.R. Holloway et al. T. Grande, S. Jacob, “High-pressure synthesis of nitride glasses”, *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 184, pp. 151, 1995.
- [128] R. Marchand, “Nitrogen-containing phosphate glasses”, *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 56, pp. 173, 1983.
- [129] R. E. Loehman, “Preparation and properties of oxynitride glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 56, pp. 123–134, 1983.
- [130] D. Janssen E.A. Dancy, “The dissolution of nitrogen in metallurgical slags”, *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 15 (2), pp. 103–110, 1976.
- [131] Y. Hamon, P. Vinatier, E.I. Kamitsos, M. Dussauze, C.P.E. Varsamis, D. Zielniok, C. Roesser, and B. Roling, “Nitrogen flow rate as a new key parameter for the nitridation of electrolyte thin films”, *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 21-26, pp. 1223–1226, September 2008.
- [132] X. Gouin, P. Grange, L. Bois, P. L’Haridon, and Y. Laurent, “Characterization of the nitridation process of boric acid”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 224, pp. 22–28, 1995.

- [133] V. Cholet, L. Vandenbulcke, J.P. Rouan, P. Baillif, and R. Erre, “Characterization of boron nitride films deposited from  $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  mixtures in chemical vapour infiltration conditions”, *Journal of Materials Science*, vol. 29, pp. 1417–1435, 1994.
- [134] J.F Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, 1995.
- [135] N.J. Dudney, J.B. Bates, R.A. Zuhr, C.F. Luck, and J.D. Robertson, “Sputtering of lithium compounds for preparation of electrolyte thin films”, *solid state ionics*, vol. 53-56, pp. 655, 1992.