



HAL
open science

Premiers pas vers l'observation in situ dans un Microscope Electronique en Transmission d'une batterie en cours de cyclage électrochimique

Brazier Adrien

► **To cite this version:**

Brazier Adrien. Premiers pas vers l'observation in situ dans un Microscope Electronique en Transmission d'une batterie en cours de cyclage électrochimique. Matériaux. Université de Picardie Jules Verne, 2009. Français. NNT: . tel-01065908

HAL Id: tel-01065908

<https://theses.hal.science/tel-01065908>

Submitted on 18 Sep 2014

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.

Université de Picardie Jules Verne

Thèse de Doctorat
Spécialité Sciences des Matériaux

présentée par

Adrien BRAZIER

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

*Premiers pas vers l'observation in situ dans un
Microscope Electronique en Transmission d'une
batterie en cours de cyclage électrochimique.*

Soutenue le 15 décembre 2009 devant le jury d'examen :

Mme Brigitte Pecquenard , Maître de conférences, HDR	Rapporteur
M. Richard Retoux , Ingénieur de Recherche, HDR	Rapporteur
M. Thierry Brousse , Professeur	Examineur
M. Richard Brydson , Professeur	Examineur
M. Junichi Kawamura , Professeur	Examineur
M. Jean-Marie Tarascon , Professeur	Examineur
M. Loïc Dupont , Professeur	Directeur de thèse
Mr Damien McGrouther , Maître de conférences	Membre invité

Il y a trois savoirs : le savoir proprement dit, le savoir-faire, et puis le savoir-vivre : les deux derniers dispensent bien souvent du premier.

Talleyrand

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (LRCS) de l'Université de Picardie Jules Verne sous la direction du Pr. Loïc Dupont. Je tiens à le remercier de m'avoir donné ma chance sur un projet ambitieux mais passionnant, ainsi que pour sa disponibilité. Je tiens également à remercier le Pr. Jean-Marie Tarascon, directeur du LRCS au début de ma thèse, pour m'avoir fait confiance, et Mathieu Morcrette, actuel directeur du LRCS, pour son indéfectible soutien au cours de ces 3 ans.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mme Brigitte Pecquenard, maître de conférences à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, et à Mr Richard Retoux, ingénieur de recherche au laboratoire de Cristallographie et de Science des Matériaux de l'université de Caen, pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de mon mémoire de thèse. Je les remercie notamment pour leur avis d'expert et leurs remarques pertinentes, ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. J'ai été particulièrement touché de voir le Pr. Thierry Brousse présider mon jury, de par son expertise sur le sujet, mais aussi, d'un point de vue plus personnel, pour les souvenirs communs que nous avons, datant de mon passage à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes. Qu'il soit conscient de l'amitié que je lui porte.

Lors de ma thèse, j'ai eu l'opportunité de passer deux mois au sein du laboratoire du Pr. Junichi Kawamura à l'université de Tohoku, à Sendai au Japon. Quel ne fût pas mon plaisir de le voir dans mon jury, d'avoir fait 12000 km en plein mois de décembre, avec tous les risques que cela comporte, d'avoir subi, mais apparemment apprécié les revendications de cheminots en mal de 13^e mois. Son accueil, son humour, sa passion pour la recherche resteront à jamais gravée dans ma mémoire.

Le Pr. Rik Brydson, de l'université de Leeds en Angleterre, a également eu la "chance" de m'accueillir plusieurs fois au sein de son laboratoire pour les expériences in situ en MET. Merci pour sa disponibilité, l'accès aux diverses ressources du laboratoire, les discussions scientifiques, pour avoir pris part à mon jury ou encore, dans un autre registre, pour la découverte de Leeds et de ses pubs.

Pour certaines des raisons que je viens d'évoquer, je remercie Mick et Nicole.

Enfin, dernière personne à m'avoir accueilli de façon chaleureuse, Damien McGrouther, maître de conférences à l'université de Glasgow. Nous avons entamé avec lui une collaboration fructueuse visant à développer l'usage du FIB pour la caractérisation des microbatteries. Une fois encore, je tiens à le remercier pour son accueil, sa disponibilité et son côté si "écossais". J'espère de tout cœur que le LRCS pourra continuer à bénéficier de son expertise dans le domaine. Je ne saurai être complet si j'oubliais de remercier Will "Billy" Smith pour les découpes FIB et son accent souvent incompréhensible mais tellement savoureux.

Une nouvelle fois, je tiens à exprimer ma gratitude envers Loïc Dupont, pour son aide dans la rédaction du mémoire, ses relectures, et également pour les mots gentils exprimés dans un anglais si parfait le jour de la soutenance. Ils me vont droit au cœur.

Trois ans de thèse, c'est long, mais ça donne l'occasion de créer des liens. Quatre personnes ont eu l'immense honneur de partager mon bureau. La première équipe : Jean-Bruno, Bruno et Sébastien. Comme on se l'est souvent dit : "on est bien tombé les gars". Merci pour le soutien, les bons moments (souvent), les discussions scientifiques (tout le temps), les soirées (jamais bien sûr), parmi lesquelles je citerai : "Proyart", soirée "canapé", "tu connais pas le G...", La Place, etc, etc. Un clin d'œil particulier à Seb, qui m'a nourri pendant quasiment un an, à coup de Pâtes-Bolo-PES, qui si elles ne font pas avancer la Science, permettent en tout cas de survivre. Après le départ de Seb, est venu s'ajouter un être venu d'ailleurs (le Nooord), qui fût en son temps mon stagiaire attentionné et besogneux : Jean-Sébastien. Je suis heureux de l'avoir rencontré, j'espère qu'il n'a pas trop souffert dans ce bureau, et que j'ai pu lui être d'une aide quelconque tout au long des ces trois années (et je ne parle pas que du "rouge californien").

Tellement de gens sont passés par le labo pendant ces trois années qu'il va être difficile de faire un message personnalisé pour tout le monde. Mes pensées vont d'abord vers les anciens, Antoine (et

ses problèmes de "caisse noire"), Katherine ("C'est que du bonheur"), Dougy, Manue, Nalex, Gérard, Shane, Jonathan, Guillaume...

D'autres sont restés, peut être pour toujours, qui sait...Cyrille, Stéph, Perrine, Charles, Matthieu, Johnny, Cédric, Nadir, Hayan, Ning, les Vincent, Mohamad, Joaquin, Kevin, Christine, ainsi que l'ensemble des membres permanents du LRCS...les moments que j'ai passés avec vous (où que ce soit) ont été très agréables, et j'espère que nous aurons l'occasion d'en passer d'autres.

J'achèverai ces remerciements en ayant une pensée pour l'ensemble de ma famille, en particulier mes parents, mon frère, ma sœur ainsi que mes grands parents. Ce mémoire leur est dédié.

SOMMAIRE

GLOSSAIRE.....	1
INTRODUCTION GENERALE	3
PARTIE A GENERALITES ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	9
CHAPITRE 1 GENERALITES SUR LES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES AU LITHIUM	11
I Principe de fonctionnement :	11
II Grandeurs caractéristiques	13
II.1 Capacité.....	13
II.2 Energie.....	14
II.3 Puissance	14
III Bref historique des systèmes électrochimiques au lithium.....	15
CHAPITRE 2 APPORT DE LA MICROSCOPIE IN SITU A LA COMPREHENSION DES PHENOMENES ELECTROCHIMIQUES	18
I La Microscopie Electronique en Transmission (MET) et l'étude des phénomènes électrochimiques	18
II Développement de la microscopie en transmission in situ	20
CHAPITRE 3 DEVELOPPEMENT DES MICROBATTERIES	24
I Historique des microbatteries développées en laboratoire.	25
I.1 Définition – configuration des cellules.....	25
I.2 Historique	27
I.3 Les microbatteries Li-ion : une nécessité industrielle	29
I.4 Configuration originale de nouveaux systèmes : vers la simplification	30
II Les performances générales d'une microbatterie / les challenges à relever.	32
II.1 Courant maximum utilisable : la résistance de la cellule au cœur du problème.....	32
II.2 Tenue en cyclage : un problème autant mécanique qu'électrochimique.....	33
II.3 Energie délivrée par la batterie : deux axes majeurs d'amélioration	34
II.4 Voie nouvelle : de la microélectronique vers la biologie	36
III L'industrie des microbatteries.....	36
IV Applications potentielles.....	40
CHAPITRE 4 CONTEXTE DE L'ETUDE.....	42
I Problèmes intrinsèques à l'appareillage :	42
II Problèmes intrinsèques aux microbatteries tout-solide utilisées.....	43
PARTIE B SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'ELECTRODES POSITIVES, NEGATIVES ET D'ELECTROLYTES PAR PLD : VERS LA FABRICATION D'UN DISPOSITIF TOUT COMPLET.....	49
CHAPITRE 1 MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE : LiCoO_2 ET $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	52
I LiCoO_2 : un matériau d'intercalation de choix pour les microbatteries.....	52
I.1 Description cristallographique.....	52
I.2 Croissance des dépôts de LiCoO_2 et caractérisation physique.....	54
I.3 Caractérisation en MET des couches de LiCoO_2	57
I.4 Caractérisation électrochimique des couches de LiCoO_2	63
II $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$:matériau d'électrodes positives à haut potentiel pour microbatterie – étude préliminaire sur le matériau massif.....	70
II.1 Description cristallographique – rappels bibliographiques	71
II.2 Synthèse de la phase $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	73
II.3 Etude en MET de la phase synthétisée en solution	79
II.4 Caractérisation électrochimique de la phase synthétisée en solution.....	81
III Synthèse de couches minces de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	84
III.1 Conditions de dépôt	84
III.2 Caractérisation par diffraction des rayons X	85
III.3 Etude par MET	87
III.4 Caractérisation électrochimique	92
CHAPITRE 2 MATERIAUX D'ELECTROLYTE.....	95
I $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$	95
I.1 Description cristallographique	97
I.2 Synthèse de la cible et des films	97
I.3 Conductivité ionique de la phase " $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ "	102
II Le LiPON.....	104

II.1	Rappels bibliographiques.....	104
II.2	Synthèse de la cible et des films.....	107
II.3	Conductivité ionique des films de LiPON.....	109
CHAPITRE 3	MATERIAU D'ELECTRODE NEGATIVE : SnO.....	111
I	<i>Synthèse des couches - étude par diffraction des rayons X</i>	113
I.1	Préparation de la cible.....	113
I.2	Conditions de dépôt des films.....	114
II	<i>Caractérisation électrochimique</i>	115
CHAPITRE 4	FABRICATION D'UN SYSTEME COMPLET LI-ION.....	122
I	<i>Configuration des microbatteries – technique de synthèse</i>	122
I.1	Principe générale de fabrication des microbatteries – les étapes.....	124
I.2	Configuration des microbatteries.....	125
II	<i>Différentes configurations de cellule</i>	127
II.1	Empilement SnO / LVSO / LiCoO ₂	127
II.2	Empilement SnO / LiPON / LiCoO ₂	130
CONCLUSIONS.....		134

PARTIE C AMINCISSEMENT PAR FAISCEAU D'IONS FOCALISE (FIB) : UN OUTIL IDEAL POUR LA PREPARATION D'ECHANTILLONS MET – APPLICATIONS AUX MICROBATTERIES..... 139

CHAPITRE 1	UTILISATION DE LA TECHNIQUE D'AMINCISSEMENT PAR FAISCEAU D'IONS FOCALISE (FIB) POUR LA PREPARATION D'ECHANTILLONS MET A PARTIR D'UNE MICROBATTERIE.....	142
I	<i>Présentation générale de la technique d'amincissement par faisceau d'ions focalisé (FIB)</i>	142
I.1	Choix de la technique lié à la problématique.....	143
I.2	Présentation générale de la technique FIB.....	144
II	<i>Application aux microbatteries</i>	146
II.1	Extraction de la lame mince.....	146
II.2	Amincissement et nettoyage de la nanobatterie.....	149
CHAPITRE 2	ETUDE SEMI EX SITU PAR MET D'UNE MICROBATTERIE NON CYCLEE ET D'UNE MICROBATTERIE CYCLEE : COMPARAISON.....	151
I	<i>Comparaison entre une microbatterie non cyclée et une cyclée ex situ : cas n°1</i>	151
I.1	Etude sur une microbatterie non cyclée.....	151
I.2	Etude sur une microbatterie cyclée.....	156
II	<i>Comparaison entre une microbatterie non cyclée et une cyclée ex situ : cas n°2</i>	161
II.1	Comparaison générale des microbatteries.....	161
II.2	Etude dans la région de LiCoO ₂	164
II.3	Etude dans la région de SnO.....	164
III	<i>Coupes transverses FIB : évaluation de la fiabilité des microbatteries</i>	166
CHAPITRE 3	CYCLAGE IN SITU ET OBSERVATION D'UNE NANOBATTERIE DANS UN MET : PREMIERS ESSAIS ET VERROUS TECHNOLOGIQUES.....	170
I	<i>Modifications technologiques</i>	170
I.1	Position de la nanobatterie sur la grille : conséquence sur la configuration de la microbatterie.....	171
I.2	Connexion de la nanobatterie à l'unité de cyclage : utilisation d'un porte-objet MET-STM modifié....	174
II	<i>Premiers essais de cyclage in situ dans un MET d'une nanobatterie</i>	177
II.1	Approche de la pointe – contact électrique.....	177
II.2	Premiers tests.....	180
CONCLUSIONS.....		185

PARTIE D NOUVELLE CONFIGURATION DES ECHANTILLONS EN VUE DU CYCLAGE IN SITU DANS LE MET 189

CHAPITRE 1	LE FIB : AU SERVICE DE L'AMELIORATION DES ECHANTILLONS EN VUE DE LEUR CYCLAGE DANS LE MET.....	192
I	<i>Cyclage in situ des microbatteries dans le FIB - Evaluation d'une taille préférentielle des échantillons en vue du cyclage dans le MET</i>	192
I.1	Test de cyclage <i>in situ</i> dans le FIB sur des microbatteries entières.....	192
I.2	Test de cyclage <i>in situ</i> dans le FIB sur des échantillons de tailles différentes.....	194
I.3	Bruit – phénomènes parasites lors des mesures dans le FIB.....	200
II	<i>Préparation de la nouvelle configuration des échantillons</i>	203
II.1	Technique.....	203
II.2	Cyclage <i>in situ</i> dans le FIB – validation des échantillons.....	206
II.3	Amincissement des échantillons réalisés selon la nouvelle configuration.....	209

CHAPITRE 2 PREMIERS ESSAIS DE CYCLAGE ELECTROCHIMIQUE DANS UN MET AVEC LA NOUVELLE CONFIGURATION D'ECHANTILLON.....	212
CONCLUSIONS.....	218
CONCLUSIONS GENERALES.....	221
ANNEXES.....	229
ANNEXE 1 : PRINCIPE DE L'ABLATION LASER PULSE	231
ANNEXE 2 : ELABORATION DES ELECTRODES SELON LA METHODE NMP	235
ANNEXE 3 : EQUIPEMENTS UTILISES EN MICROSCOPIE	236

Glossaire

Glossaire

Plusieurs acronymes sont utilisés dans ce mémoire. Certains font directement référence à leur signification en anglais. Nous les avons volontairement laissés tels quels afin de faciliter la compréhension du lecteur.

CPE	<i>Constant Phase Element</i>
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
EV	Evaporation sous Vide
FFT	<i>Fast Fourier Transformation</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
ICP	<i>Inductive Coupled Plasma</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
LiPON	<i>Lithium Phosphorus OxyNitride</i>
MBD	<i>Molecular Beam Deposition</i>
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscop(i)e Electronique en Transmission
MET-HR	Microscop(i)e Electronique en Transmission - Haute Résolution
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
RFMS	<i>Radio Frequency Magnetron Sputtering</i>
RFS	<i>Radio Frequency Sputtering</i>
RX	Rayons X
SEI	<i>Solid Electrolyte Interface</i>
SP	<i>Sputtering</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electronic Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>

Introduction générale

Introduction

La seconde moitié du 20^e siècle a vu naître, de manière globalisée, une société centrée sur la consommation, qui, alliée à l'émergence d'une classe moyenne de plus en plus importante et au développement de certains pays au fort potentiel de consommation (Chine, Inde, ...), a renforcé la dépendance énergétique de l'Homme vis-à-vis des énergies fossiles comme le pétrole ou le charbon. Le développement économique à outrance, l'innovation ainsi que la recherche du confort ont occulté les effets néfastes de la consommation sur l'environnement, les ressources naturelles et la santé.

Pourtant, si l'utilisation des ressources naturelles n'a été jusqu'à présent, ni raisonnée ni maîtrisée, force est de constater que depuis quelques années, les comportements vis-à-vis des habitudes de consommation évoluent vers un processus de modération¹. Peu importent l'origine et les motivations d'une telle prise de conscience, peu importe qu'elles soient mues par des convictions écologiques, initiées par une volonté politique ou simplement économique, le fait est que les aspects environnementaux et le développement durable sont maintenant largement pris en considération.

Le développement des énergies dites renouvelables, telles que le solaire, l'éolien ou même la géothermie, est devenu une priorité^{2,3}: il s'agit alors de diversifier les ressources en énergie afin de minimiser la dépendance vis-à-vis des énergies fossiles et de réduire les problèmes qui leur sont associés (pollution, raréfaction, fluctuation des coûts, tensions géopolitiques, ...). Le facteur commun à quasiment toutes ces énergies est leur caractère intermittent, nécessitant que l'énergie électrique fabriquée soit stockée afin d'être distribuée de manière continue, ou tout au moins en fonction de la demande.

Le stockage de l'énergie sous forme électrochimique n'est pas récent (la pile volta date de 1799) mais les avancées qui ont été faites ces 50 dernières années sont particulièrement spectaculaires. Depuis près de 20 ans, la technologie sur laquelle les chercheurs et les industriels fondent le plus d'espoir est la technologie dite Lithium-ion (Li-ion). Les batteries utilisant cette technologie sont réversibles puisqu'elles peuvent être rechargées pour être utilisées à nouveau. Elles sont considérées comme un élément indispensable au développement d'une société plus propre et respectueuse de l'environnement. Elles sont ainsi attendues pour équiper les futurs véhicules automobiles « zéro émission » ne dégageant aucun gaz à effet de serre.

La technologie Li-ion est aujourd'hui parfaitement adaptée aux systèmes portables qui ont vu le jour au milieu des années 90, et qui ont aujourd'hui envahi notre quotidien (téléphones,

lecteurs multimédia, ordinateurs, ...). Plus récemment, les chercheurs ont réussi à transposer cette technologie à l'échelle micrométrique (microbatteries déposées sous forme de couche mince) afin de répondre aux pré-requis de l'industrie microélectronique dont le développement depuis les années 80 est exponentiel.

En amont des produits commerciaux, l'effort des laboratoires de recherche, qu'ils soient publiques ou privés, est de plus en plus soutenu. Afin d'évaluer et anticiper au mieux les performances d'un système, il convient de caractériser et de comprendre avec toujours plus de précision, les matériaux qui le composent. Pour cela, il est essentiel de mettre en œuvre des outils toujours plus performants. Ainsi l'utilisation des matériaux de dimensions nanométriques rend pertinent le développement des techniques utilisant la Microscopie Electronique en Transmission (MET). Cette dernière a une résolution atomique, qui nous semble parfaitement adaptée à l'étude morphologique, structurale et chimique des matériaux.

C'est à partir de ces observations et de ces réflexions que nous avons choisi d'étudier dans un MET, une batterie en cours de cyclage électrochimique. En raison des difficultés technologiques évidentes rencontrées qui seront détaillées au cours de ce mémoire, nous réaliserons cette étude sur des microbatteries. Ces systèmes, dont le développement est récent, font progressivement leur apparition dans plusieurs secteurs d'activité ; néanmoins, ils souffrent toujours d'un manque de moyens de caractérisation, notamment lorsqu'il s'agit de systèmes complets.

Le contexte général dans lequel s'inscrit notre étude, puis la stratégie globale utilisée pour réaliser nos observations feront l'objet de la première partie de ce mémoire. La deuxième partie sera, quant à elle, consacrée à la fabrication d'une microbatterie, dont chaque matériau électrochimiquement actif la composant sera préalablement étudié. La troisième partie montrera comment les premières difficultés technologiques rencontrées ont pu être levées, tandis que les résultats les plus probants en termes de cyclage *in situ* dans le MET seront exposés dans la dernière partie de ce mémoire.

Introduction

¹ I. Moussaoui, De la société de consommation à la société de modération, *Les Annales de la recherche urbaine*, 103 (2007) 113-119

² Grenelle de l'environnement: réussir la transition énergétique, Dossier de Presse, 17 novembre 2008.

³ Maîtrise de l'énergie et énergies renouvelables: chiffres clés 2007, ADEME.

Partie A Généralités et contexte bibliographique

Chapitre 1 Généralités sur les générateurs électrochimiques au lithium

I Principe de fonctionnement :

Un générateur électrochimique, comme son nom l'indique, permet de générer une énergie électrique par la conversion d'une énergie purement chimique, émanant d'un mécanisme concerté de réactions d'oxydoréductions. De façon usuelle, de tels systèmes comportent deux électrodes (collecteurs de courant associés à un matériau électroactif; l'électrode positive étant celle de plus haut potentiel et l'électrode négative celle de plus bas), siège des réactions d'oxydoréduction, séparées par un conducteur ionique (isolant électrique) appelé électrolyte. On distinguera dès lors un générateur primaire (ou pile), si seule une réaction irréversible de transformation de l'énergie chimique en énergie électrique est possible, et un générateur secondaire (accumulateur ou encore batterie), pour lequel la réaction est réversible. On pourra ainsi recharger l'accumulateur en lui fournissant des électrons qui seront transformés en énergie chimique.

La Figure 1 présente le principe général de fonctionnement d'un accumulateur de technologie Lithium, comprenant une électrode négative en lithium métallique et un matériau hôte, noté [H].

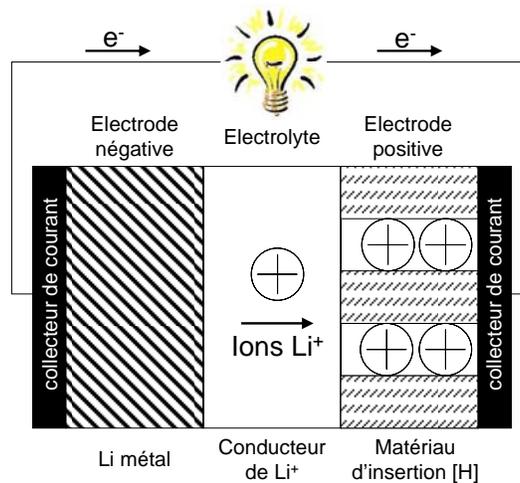
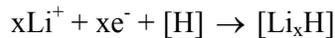


Figure 1: Schéma expliquant le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique de type lithium: cas de la décharge

L'ion lithium est transféré entre les deux électrodes via la jonction électrolytique. Il convient de distinguer deux cas, suivant que le système est en charge ou en décharge. Lorsque la batterie est fabriquée, elle se trouve dans un état déchargé ; la première étape est donc de la charger. L'électrode négative est alors le siège d'une réduction et la positive celui d'une réaction d'oxydation :



Ensuite lors de la décharge, la réaction est inverse :



Dans ces deux équations, Li^+ représente l'ion lithium et e^- un électron. L'électrolyte qui sépare les deux électrodes conduit les ions mais pas les électrons. Lorsque la batterie est chargée et que les deux électrodes sont mises en contact (figure 1), les ions lithium traversent donc la partie électrolytique de l'électrode négative vers l'électrode positive ; quant aux électrons, ils sont forcés de passer par le circuit extérieur, puisqu'ils ne peuvent théoriquement pas traverser l'électrolyte, avant de se recombiner à l'autre électrode avec les ions lithium : ainsi l'ampoule s'allume.

Les ions lithium réagissent avec le matériau H, selon des processus électrochimiques qui dépendent de la structure de ce matériau.

Une autre technologie d'accumulateur consiste à remplacer l'électrode négative en lithium métallique par un matériau d'insertion, noté $[\text{H}']$ (cf. Figure 2). Le principe de fonctionnement est scrupuleusement identique. La seule différence notable est la nécessité d'utiliser l'un des matériaux d'électrode comme source de lithium pour le système (généralement l'électrode positive).

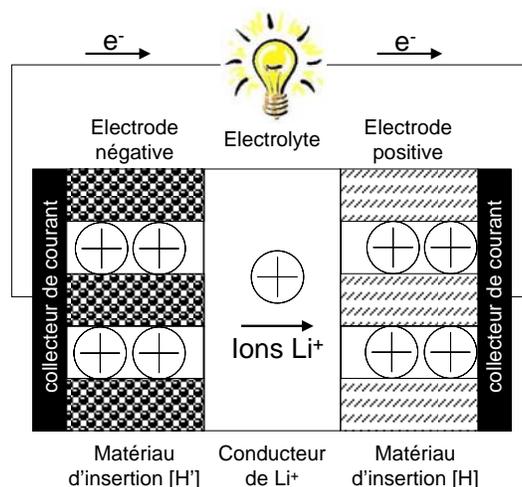


Figure 2: Schéma expliquant le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique de type lithium-ion: cas de la décharge

II Grandeurs caractéristiques

Pour caractériser les performances d'un générateur électrochimique, il faut connaître au moins sa capacité Q , son énergie W et sa puissance P . Dans le cas de l'étude d'électrodes de batteries massives, ces valeurs sont traditionnellement rapportées à la masse du matériau actif. Pour des matériaux d'électrodes obtenus sous forme de couche mince, les performances sont rapportées le plus souvent à la surface des films et parfois même à leur épaisseur, à cause de la difficulté de mesurer ou d'évaluer la masse déposée. Il est cependant possible de trouver des couches minces dont la masse est mesurée en utilisant des microbalances (précision inférieure au μg) ou estimée en intégrant la courbe chronoampérométrique, dans le cas des films obtenus par électrodépôt.

II.1 Capacité

La capacité d'un générateur électrochimique correspond à la quantité d'électricité que fournit le système, et s'exprime en Coulomb (C). De façon usuelle, on l'exprime en mAh/g pour les matériaux d'électrodes de batteries massives et en $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ pour les microbatteries (la surface active du matériau est en cm^2 et l'épaisseur moyenne du film mince en μm). Elle est donnée par la relation suivante :

Partie A

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

où I est le courant traversant le générateur (en A) et t_d la durée pendant laquelle le courant passe (en s).

A partir de cette équation, on peut remonter au nombre de moles d'électrons Δx qui est échangé par unité formulaire dans le matériau hôte (il est le plus souvent assimilé au nombre d'ions Li^+ insérés par mole de matériau actif).

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

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

II.2 Energie

L'énergie d'un générateur électrochimique est donnée en $W.h$ ($/g$ ou $/(cm^2.\mu m)$) par l'équation :

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

où U est le potentiel du générateur (en V).

II.3 Puissance

La puissance représente l'aptitude du générateur ou d'un matériau d'électrode, à fournir rapidement une certaine quantité d'énergie. On comprend dès lors instinctivement qu'elle dépend des cinétiques de réaction d'insertion, de la mobilité des ions dans l'ensemble du système et de la conductivité électronique des matériaux d'électrodes.

La puissance moyenne pendant un temps donné t_d est l'énergie fournie que l'on rapporte au temps et s'exprime par la relation suivante :

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

La puissance est donnée en W ($/g$ ou $/(cm^2.\mu m)$).

III Bref historique des systèmes électrochimiques au lithium

Le concept de systèmes électrochimiques utilisant du lithium n'est pas nouveau, puisqu'il fut imaginé dès 1949 par Hajek, et breveté en 1957 par Herbert et Ulam. L'idée de pouvoir utiliser ces systèmes de façon réversible est beaucoup plus récente, avec la découverte, au début des années 1970, de la réversibilité de l'intercalation du lithium dans certains disulfures^{1,2}. Ce sont là les grands débuts de l'histoire des accumulateurs électrochimiques utilisant une électrode négative composée de lithium métallique et d'un matériau d'insertion en électrode positive.

La recherche sur les matériaux d'électrodes positives s'est ensuite orientée, durant les années 1980, vers les oxydes de métaux de transition présentant une structure ouverte, grâce à leur potentiel électrochimique élevé et à leurs capacités d'intercalation satisfaisantes, bien qu'inférieures à celles de TiS_2 par exemple. On peut citer parmi eux V_6O_{13} ³ et différents oxydes lamellaires Li_xMO_2 (avec $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \dots$)^{4,5}. Ces matériaux, associés à un électrolyte liquide et au lithium métallique en électrode négative, ont donné lieu aux premiers produits commerciaux, mais les problèmes de sécurité liés à la présence de lithium métallique (effet de croissance dendritique créant des courts-circuits internes) ont stoppé net l'exploitation de ces systèmes, tout au moins dans cette configuration.

Dès lors est née l'idée d'utiliser également un matériau d'intercalation en électrode négative ; 1991 reste ainsi une date clé de l'histoire des accumulateurs électrochimiques, avec la sortie commerciale de la première génération de batteries réversibles utilisant la technologie Li-ion par Sony. Cette batterie est constituée d'une électrode positive en LiCoO_2 et d'une électrode négative en carbone graphite (un électrolyte liquide étant toujours utilisé). Ce type de configuration se retrouve encore aujourd'hui très largement dans la plupart des batteries équipant les systèmes portables électriques (téléphones, ordinateurs, ...)⁶.

LiCoO_2 est devenu, à partir de là, le matériau à structure lamellaire de référence utilisé dans les accumulateurs électrochimiques. Pour autant, ce matériau souffre de limitations en termes de capacité spécifique et c'est pourquoi la famille des composés lamellaires a par la suite continué à intéresser les chercheurs, en vue de développer de nouveaux matériaux d'électrodes positives. Il fut proposé, afin de stabiliser la structure, de remplacer (de façon partielle ou totale) le cobalt par d'autres éléments de transition, tels que le nickel^{7,8} ou le manganèse^{9,10}, pour ne citer que les plus intéressants.

Plus récemment sont apparus des composés lamellaires mixtes, comprenant plusieurs éléments de transition, dont l'intérêt réside dans une plus grande stabilité structurale et des

capacités spécifiques aussi bonnes sinon meilleures que les structures lamellaires au cobalt ou au nickel : $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ ¹¹ et ses 150 mAh/g ou encore $\text{LiCo}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ ^{12,13} avec des capacités atteignant les 200mAh/g sont parmi les plus prometteurs et les plus étudiés à ce jour.

Parallèlement à toutes ces recherches, Goodenough et Thackeray¹⁴ ont envisagé avec succès d'utiliser des structures tridimensionnelles : l'oxyde de manganèse LiMn_2O_4 en est l'exemple le plus connu et le plus répandu. La possibilité d'extraire tout le lithium en passant par les phases $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ puis $\lambda\text{-MnO}_2$ permet d'atteindre des capacités spécifiques équivalentes à LiCoO_2 ou LiNiO_2 .

Si les recherches sur les matériaux d'électrodes positives sont nombreuses et concentrent beaucoup d'énergie, celles sur les matériaux d'électrodes négatives ne sont pas en reste. En effet, les électrodes de carbone graphite utilisées largement sont vouées à être remplacées, à cause de leurs capacités volumétriques et gravimétriques jugées trop faibles¹⁵, par des composés carbonés, des nitriles du type LiM_yN_2 (M pouvant être par exemple un métal de transition), des oxydes de métaux de transition ayant un potentiel bas, mais également des alliages à base de lithium, étudiés pour leur capacité gravimétrique élevée. Le Si est ainsi considéré comme le plus prometteur (plus de 3000mAh/g), même si les problèmes liés à l'expansion volumique lors de la formation des alliages Li-Si (près de 300%) entraînent des pertes de contact entre les particules, réduisant considérablement la tenue en capacité et donc les chances d'une utilisation commerciale.

Après environ 30 ans de recherche et de succès, les batteries Li-ion sont devenues à ce point incontournables, qu'elles remplacent petit à petit tous les autres systèmes électrochimiques (Ni-MH, Ni-Cd, ...). Tout ou presque devenant portable, une source d'énergie associée est nécessaire. De plus, les pré-requis en termes de puissance ou d'énergie sont toujours plus importants. Les milieux académiques et privés sont maintenant pleinement conscients de l'enjeu et ce domaine de recherche a assurément un avenir radieux devant lui. Au niveau académique, la recherche s'appuie sur les deux axes majeurs que sont la synthèse des matériaux (dont dépendent ses performances) et leur caractérisation (pour comprendre ses performances).

Ces deux axes sont étroitement liés puisque la synthèse des nouveaux matériaux de batteries nécessite une caractérisation poussée pour pouvoir mettre en évidence les différentes relations entre performances, structure, composition, etc.

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) a su s'imposer comme un outil de choix incontournable pour la compréhension des phénomènes liés aux réactions d'électrochimie ayant lieu au sein des accumulateurs. Le chapitre suivant éclairera le lecteur sur quelques uns des phénomènes les plus intéressants qui ont pu être compris en partie à l'aide de la MET.

De plus, depuis quelques années, les microscopistes tentent d'utiliser leur savoir faire pour développer des expérimentations *in situ*, directement au sein du MET. Ce dernier n'est plus alors seulement un outil d'observation mais devient même un support d'expérimentation (changements structuraux, de composition, synthèse de nanomatériaux !!!). Quelques résultats pertinents sur des observations *in situ* seront décrits, en guise d'introduction à notre étude : ils permettront de mieux saisir l'intérêt et les enjeux du développement de la MET *in situ*, appliquée aux systèmes électrochimiques, et de mieux comprendre en quoi ce projet constitue un défi difficile à relever.

Chapitre 2 Apport de la Microscopie *in situ* à la compréhension des phénomènes électrochimiques

I La Microscopie Electronique en Transmission (MET) et l'étude des phénomènes électrochimiques

La MET, par tous les moyens de caractérisation qu'elle peut offrir, de l'imagerie haute-résolution (HR), permettant d'atteindre la résolution atomique, aux outils de spectroscopie (EDS, EELS, ...) en passant par la diffraction des électrons, a su démontrer par le passé qu'elle est un outil de choix pour la compréhension des phénomènes électrochimiques rencontrés dans les batteries. Les paragraphes qui suivent ont pour but de lister de façon non exhaustive quelques exemples significatifs de l'apport de la MET à l'étude des matériaux électrochimiques pour le stockage de l'énergie.

La MET est généralement utilisée comme un outil qui apporte une vision nouvelle et complémentaire par rapport aux moyens de caractérisation les plus couramment utilisés : c'est particulièrement vrai pour la résolution de problèmes structuraux, où les études par rayons X et/ou neutrons sont souvent appuyées par la diffraction des électrons et par l'imagerie.

Cet outil de caractérisation a, par exemple, été d'une grande aide dans la compréhension d'un phénomène parfois observé sur LiMn_2O_4 qui n'avait pu être expliqué auparavant. Ce matériau présente deux plateaux réversibles à 4,05V et 4,1V vs. Li^+/Li^0 . Pour autant il est possible dans certains cas d'obtenir deux plateaux supplémentaires autour de 3,3V et 4,5V vs. Li^+/Li^0 . Ces plateaux sont accompagnés de réflexions sur des diffractogrammes RX *in situ*, mais il était jusqu'alors très difficile, voire impossible, de les indexer avec une quelconque maille cristalline (réflexions peu nombreuses et peu intenses).

En étudiant le matériau dans différents états de charge¹⁶, il a pu être démontré, par diffraction des électrons et imagerie HR, que la transformation réversible de la phase spinelle en une phase de type double-hexagonal était à l'origine des phénomènes observés en électrochimie. Cette étude s'est révélée être un exemple particulièrement spectaculaire de la complémentarité

de l'imagerie (HR) et de la diffraction des électrons pour relier les mécanismes électrochimiques aux évolutions structurales du matériau.

Ce puissant outil a par ailleurs permis d'identifier et d'expliquer le mécanisme de conversion qui entre en jeu pour certains oxydes de type M_xO_y (où M est un métal) ou bien certains vanadates (comme par exemple LiNiVO_4). La combinaison de l'imagerie haute-résolution, de la diffraction des électrons et de la spectroscopie a permis de définir le mécanisme de conversion pour CoO ¹⁷, puis, via des études systématiques, d'étendre ce mécanisme à de nombreuses familles de composés (sulfure¹⁸, borate, ...).

La même combinaison d'outils a été utilisée pour comprendre la chute en capacité que l'on retrouve dans SnO_2 . Retoux et Brousse¹⁹ ont montré la présence de plusieurs phases en MET-HR identifiées par diffraction des électrons et spectroscopie d'énergie dispersive : des particules cristallisées d'étain métallique (diffraction des électrons) entourées d'une couche amorphe (diffraction des électrons) comprenant de l'étain et de l'oxygène (EDS) a ainsi pu être mise en évidence. En plus d'une perte de contact due à l'augmentation de la taille des particules (seule explication avancée précédemment), la chute de capacité pourrait aussi être expliquée par la présence d'une couche amorphe réduisant sensiblement la conductivité du matériau.

L'apport de l'EELS pour la compréhension des mécanismes électrochimiques a pu être démontré, par exemple avec les travaux de Laffont-Dantras²⁰ sur la transition des phases $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ et notamment l'évolution du front de phase, complétant ainsi les travaux menés par Richardson²¹. Ici, c'est la complémentarité STEM/EELS, qui permet de voir l'évolution du degré d'oxydation des éléments et donc des phases mises en jeu au sein même des particules dans divers états de charge.

La richesse et la complémentarité des outils associés à la MET font donc de cette technique un outil de choix pour la caractérisation des phénomènes électrochimiques des matériaux de batterie. Evidemment, l'utilisation de cette technique ne se limite pas à ce domaine de la chimie du solide. Son apport dans certains domaines de la chimie des matériaux, comme la métallurgie par exemple²², n'est plus à démontrer. Pour coller au plus près avec la réalité, des équipes se sont alors attelées à développer des expériences *in situ* en MET, pour lesquelles ce dernier n'est initialement pas prévu. L'application d'une contrainte,

quelle que soit sa nature, nécessite des modifications techniques de l'appareil plus ou moins lourdes, ce qui explique que de telles expériences ne sont pas encore appliquées aux systèmes électrochimiques ; toutes ces modifications seront reprises au fur et à mesure dans les chapitres suivants.

La partie II a pour but de montrer l'évolution des observations *in situ* dans le MET, qui justifient l'étude que nous essayons de mener et prouvent l'intérêt et l'importance que va avoir ce type d'expériences dans le futur.

II Développement de la microscopie en transmission *in situ*

Les études *in situ* sont un puissant outil de caractérisation pour les chercheurs puisqu'elles permettent de suivre en direct, seconde après seconde, l'évolution d'un matériau soumis à une contrainte externe, directement à l'intérieur d'un appareil de mesure. Là est tout l'intérêt d'une mesure *in situ*, contrairement aux études *ex situ* (ou *post mortem*), pour lesquelles deux états du matériau sont comparés, avant et après l'application de la contrainte, sans que l'on puisse obtenir une quelconque information sur les états intermédiaires. De plus, il est souvent difficile en *ex situ* de reproduire à l'identique les conditions de mesure, rendant l'analyse moins précise et plus sujette à interprétation. A priori, il est possible d'imaginer tout type d'étude *in situ*, seulement il n'est pas systématique que ces études soient disponibles commercialement, et les modifications à apporter sur un appareil d'expérimentation peuvent être lourdes.

Dans le domaine de la science des matériaux et de leur caractérisation, les chercheurs n'ont pas manqué l'opportunité de développer des études *in situ* par microscopie électronique grâce à tous ses avantages que nous avons déjà énumérés. Comme les Microscopes Electroniques à Balayage (MEB) n'ont que peu de limitations en ce qui concerne la taille des échantillons, et que l'on peut leur adjoindre facilement des équipements supplémentaires, la plupart des études *in situ* ont tout d'abord été réalisées sur ce type d'appareil. Par exemple, en métallurgie, il y a longtemps que de nombreux efforts sont concentrés sur la modification d'un MEB afin d'être capable d'appliquer une déformation mécanique directement sur le matériau durant l'observation^{23,24}. Cette technique s'est avérée précieuse pour caractériser la croissance de défauts dans les matériaux. Plus récemment, dans un domaine qui nous intéresse davantage, celui du stockage de l'énergie et plus particulièrement celui des générateurs électrochimiques au lithium, une équipe du LRCS a fait un grand pas dans la compréhension de certains phénomènes grâce à l'observation *in situ* d'une batterie en cours de cyclage

électrochimique par MEB : des connectiques appartenant à une unité de cyclage à l'extérieur ont été insérées dans la chambre du microscope, permettant pour la première fois de suivre la croissance d'une dendrite de lithium entre deux électrodes (entraînant un court-circuit), ou encore la migration d'espèces chimiques pendant le cyclage électrochimique^{25,26}.

Depuis quelques années, la plupart des chercheurs issus de divers domaines scientifiques explorent le nano-monde, dans lequel ils espèrent découvrir et utiliser de nouvelles propriétés physico-chimiques. L'observation de nanomatériaux ou de composants / systèmes nanoarchitecturés induit fatalement d'aller plus loin en terme de résolution pour les techniques de caractérisation. Comme nous l'avons montré en I, le MET est un outil idéal de caractérisation pour de telles échelles. Quand aucune modification n'est nécessaire sur le microscope, il est relativement facile de faire des études *in situ*, comme par exemple, l'utilisation d'un faisceau d'électrons pour modifier la structure d'un matériau (d'amorphe à cristallisé)²⁷ ou bien même la réalisation d'une transformation de phase, comme il l'a déjà été montré pour la transformation de Fe_4N à Fe_3O_4 , en utilisant l'oxygène partiel dans la colonne²⁸.

Quand des modifications sont nécessaires, celles-ci concernent généralement le porte-échantillon : certaines sont plus ou moins faciles à réaliser comme pour des porte-échantillons chauffants (une résistance ajoutée à la pointe, avec deux fils de platine courant le long du porte-échantillon) ou refroidissants (un fil de cuivre provenant d'un réservoir à azote liquide jusqu'à la pointe du porte-échantillon) ; d'autres au contraire sont plus difficiles à mettre en œuvre, notamment lorsque des contacts doivent être faits sur des échantillons à une échelle micrométrique ou même nanométrique. Depuis quelques années, on voit se développer toutes sortes de techniques, pour mettre en contact des échantillons d'échelle sub-micrométrique avec un appareil extérieur, capable d'appliquer une contrainte à l'échantillon. Ces porte-échantillons modifiés sont des combinaisons de porte-échantillons que l'on rencontre sur divers microscopes : une partie MET pour la compatibilité avec le microscope et une partie disposant d'une pointe pour le contact (AFM, STM). L'éventail de mesures possibles ne cesse d'être élargi puisqu'il est possible de réaliser des mesures électriques et des mesures de déformations, d'appliquer des contraintes mécaniques et de voir l'influence sur la structure. Il semble qu'au départ, ces porte-objets avaient été développés pour la caractérisation de nanotubes de carbone, notamment pour observer leur déformation mécanique et leur croissance sous l'implication d'une contrainte mécanique ou électrique délivrée par le porte-objet²⁹. Récemment, une équipe japonaise a même réussi à recombinaison, sous contrainte

mécanique des nanotubes de carbone qui avaient été séparés par l'application d'un potentiel assez élevé³⁰. L'utilisation première du microscope est alors détournée car il n'est plus uniquement un outil d'observation et de caractérisation mais devient un véritable laboratoire de nanofabrication. Aujourd'hui, on retrouve ces porte-échantillons dans un nombre plus élargi d'expérimentations qui ne concernent pas seulement les nanotubes de carbone. Encore plus récemment, des observations dans certaines conditions environnementales (pression, gaz ambiant, ...) ont commencé à faire leur apparition^{31,32} ouvrant de nouvelles voies d'exploration.

La combinaison de toutes ces nouvelles techniques d'observation et de caractérisation ouvre des perspectives encore difficilement imaginables aujourd'hui. Si dans notre étude, et nous le verrons plus tard, nous nous limitons à des observations de batteries tout-solide, il est dès aujourd'hui possible d'envisager dans un avenir proche l'observation de batteries avec électrolyte liquide. Dès 2003, Ross et al.³³ avaient reporté que les réactions aux interfaces solide-liquide peuvent être observées en utilisant une cellule spéciale, preuve que si les actions restent encore isolées, une tendance commence à se dessiner.

L'utilité de la MET n'est plus à démontrer pour l'étude des matériaux électrochimiques, surtout depuis que l'utilisation de matériaux nano-architecturés se généralise. La MET permettra encore à l'avenir de comprendre et d'expliquer certains mécanismes, que ce soit pour améliorer les performances générales des technologies Li-ion ou pour résoudre des problèmes liés à la sécurité des batteries. Pour ce faire, il existe dorénavant un réel besoin de se trouver au plus près de la réalité lors des observations et des diverses caractérisations par MET. C'est dans ce but que notre étude *in situ* a été imaginée. Même si l'on n'en est qu'aux balbutiements dans cette nouvelle discipline, un grand pas pourrait être fait avec la réalisation de l'observation *in situ* d'une batterie en cours de cyclage électrochimique, qui pourrait apporter des informations réelles sur des phénomènes encore mal compris aujourd'hui. Si des mesures électriques *in situ* ont déjà été réalisées dans un MET (nanotubes de carbone, nanofils d'or, ...), ce serait la première fois qu'elles seraient réalisées sur un système électrochimique.

Pour être au plus proche de ce que l'on a dans les batteries commerciales, il faudrait être capable de réaliser l'observation d'interfaces solide-liquide (entre un matériau d'électrode et l'électrolyte). Cette performance constituerait un challenge bien trop important pour une étude préliminaire (problèmes liés au vide de la colonne du microscope). Dès lors nous avons envisagé de n'utiliser que des batteries tout-solide, dont la partie électrolytique est une

céramique ioniquement conductrice. Au vu des problèmes de taille liés au microscope, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de microbatteries. Une microbatterie est un système électrochimique à la fois proche des batteries traditionnelles par le principe de fonctionnement mais très éloigné par les techniques de synthèse, la configuration et les performances générales. Quoiqu'il en soit, ces systèmes connaissent une croissance importante depuis près de 20 ans, tant au niveau de la recherche académique qu'au niveau industriel. Dès lors, notre étude pourrait s'avérer être d'une grande aide dans la compréhension de phénomènes spécifiquement liés à ces systèmes, et contribuer ainsi à leur amélioration.

Le Chapitre 3 aura pour but de présenter un rapide historique de ces systèmes électrochimiques, ainsi que les défis pour les années à venir.

Chapitre 3 Développement des microbatteries

Si le développement des batteries lithium et Li-ion pour des systèmes portatifs (ordinateurs portables, téléphones cellulaires, ...) a été une révolution majeure de la fin du 20^e siècle, les nouvelles technologies pour le stockage de l'énergie pourraient bien réserver de nombreuses surprises pour le siècle que nous venons d'entamer. A moyen terme, le marché verra apparaître deux produits utilisant des ressources technologiques assez différentes : les batteries Li-ion pour systèmes embarqués (type véhicule électrique) et les microbatteries (microsources d'énergie). Si la première a une filiation directe avec les recherches menées sur les accumulateurs pour systèmes portatifs (batteries massives traditionnelles), la deuxième a pris une voie différente, pas tant pour les matériaux utilisés que pour la configuration des cellules (empilement de couches minces à l'échelle micrométrique) et les techniques de synthèse associées (proches de celles utilisées en microélectronique).

Le gain de place entre batteries traditionnelles et microbatteries a même amené David J. Mount, éditeur de la revue « Vacuum Technology & Coating », à comparer en 2007³⁴ cette révolution technologique à celle apportée par l'apparition des transistors de type Shockley au début des années 1950, qui permirent des avancées considérables dans le domaine de l'informatique: le remplacement des lampes à triodes utilisées auparavant par ces systèmes tout solides de petites tailles a permis un gain de place et de solidité loin d'être négligeable. De plus les performances de ces systèmes (tension basse, consommation énergétique faible) ont dopé le développement de la micro-électronique, si bien qu'aujourd'hui on est capable d'implanter près d'un milliard de transistors sur des pièces de silicium de 1 cm². La révolution sera-t-elle aussi forte et spectaculaire pour les microbatteries amenées à remplacer les batteries massives traditionnelles ? Rien n'est moins sûr, si l'on considère que ces deux systèmes différents cohabiteront, chacun ayant ses propres domaines d'applications.

Quoi qu'il en soit, les indicateurs sont positifs pour le marché des microbatteries puisqu'une étude réalisée en 2005 prévoit la vente de 10 milliards d'unités en 2012 pour un chiffre d'affaire avoisinant 11 milliards de dollars³⁵. Le seul facteur risquant de freiner une production de masse reste le coût élevé de production par unité. Mais au regard du nombre d'applications potentielles en tant que microsources, que ce soit pour des systèmes portatifs déjà bien implantés dans le paysage des nouvelles technologies, ou pour d'autres en pleine

croissance (systèmes médicaux implantables par exemple), il est à parier que ce problème se résoudra de lui-même, avec l'augmentation de la production.

Nous nous attarderons ainsi à montrer les différences architecturales qui font que les champs d'applications entre microbatteries et batteries massives sont différents. Les acteurs du marché seront aussi présentés pour offrir un état de l'art pertinent, sans pour autant être exhaustif, sur ce secteur en plein essor dont la marge de progression est importante.

I Historique des microbatteries développées en laboratoire.

I.1 Définition – configuration des cellules.

Puisque le concept de microbatterie a déjà été opposé précédemment à celui de batteries massives, il importe de distinguer clairement les deux. Comme le précise le préfixe micro-, la différence concerne principalement la taille, et plus précisément l'épaisseur des matériaux électrochimiquement actifs : **on définit ainsi conventionnellement une microbatterie comme étant tout système électrochimique dont l'épaisseur des couches de matière active est inférieure à une dizaine de micromètres.**

Toutes sortes de configurations peuvent être envisagées, des plus simples aux plus architecturées, selon le substrat sur lequel le dépôt sera effectué, et la forme donnée à la microbatterie. Si les techniques ainsi que la configuration peuvent être différentes, on remarque quelques facteurs communs à la plupart des microbatteries, parmi lesquels on retiendra :

- l'électrode positive est le premier matériau électrochimiquement actif déposé, du fait de sa température de dépôt élevée (le plus souvent supérieur à 300°C) : ainsi l'interdiffusion des éléments entre les couches est limitée.
- l'électrolyte couvre entièrement l'électrode positive afin d'éviter le contact entre les deux électrodes, cause inévitable de court-circuit.
- des collecteurs de courant pour chaque électrode sont déposés.

La Figure 3 présente deux types de configurations de microbatterie, développés en laboratoire. La Figure 3.a montre la configuration la plus simple, qui ne constitue qu'un empilement successif des différentes couches en utilisant un jeu de masques : les matériaux électrochimiquement actifs sont donc en sandwich entre les deux collecteurs de courant.

La Figure 3.b) représente la configuration des microbatteries développées par le groupe de Bates et Dudney au sein du laboratoire national d'Oak Ridge (Etats-Unis)³⁶. Les deux collecteurs sont sur le substrat, ce qui permet d'envisager le dépôt d'une couche protectrice (matériau métallique ou organique) pour protéger l'ensemble de l'air et de l'humidité environnants (indispensable pour augmenter la durée de vie de ces systèmes, et par conséquent obligatoire au niveau industriel).

En terme d'épaisseur, on voit une nouvelle fois que la définition reste assez arbitraire, puisque sur la Figure 3.b), l'ensemble des couches, y compris la couche protectrice, ne dépasse pas 10-15 μm d'épaisseur. De façon pratique, lorsque la couche protectrice est un matériau organique, il paraît difficile de conserver cet ordre de grandeur, et l'épaisseur totale peut atteindre plusieurs centaines de micromètres.

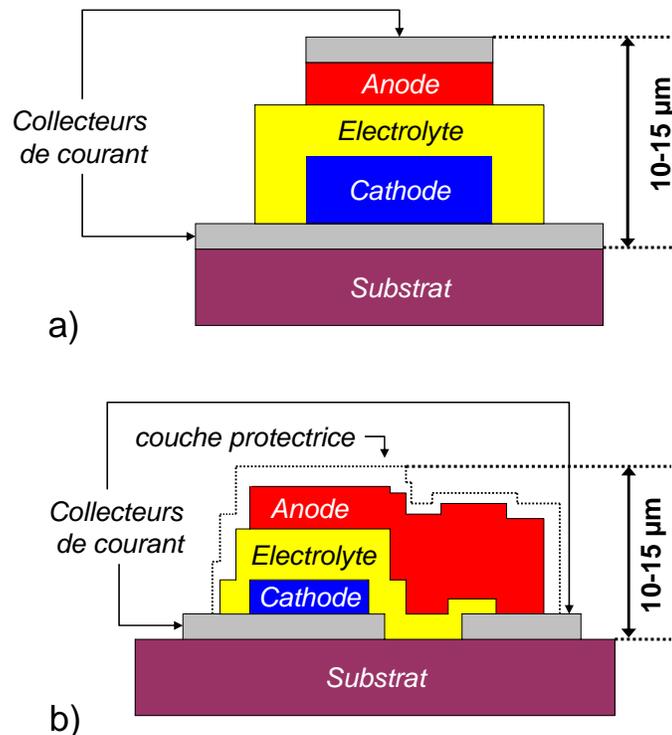


Figure 3: schéma en coupe de deux configurations possibles pour des microbatteries développées en laboratoire: a) configuration sandwich b) Bates et al.³⁶.

La différence est donc de taille : alors qu'une batterie Li-ion est un objet de 3 à 5 cm de haut et de près de 1 cm d'épaisseur, une microbatterie ne fera que quelques centaines de microns pour des surfaces inférieures au cm^2 . Les faibles épaisseurs souhaitées permettent

l'utilisation d'électrolytes ayant des propriétés de conduction ionique relativement faibles, ce qui constitue la grande avancée technologique de ces systèmes, et leur grande originalité. Ainsi l'utilisation de purs conducteurs ioniques de type oxyde vitreux a été rendue possible, notamment parce que ceux-ci étaient relativement faciles à déposer, surtout après l'avènement des techniques de dépôt de couches minces³⁷. Les quelques lignes qui suivent présentent une revue non exhaustive de systèmes développés en laboratoire.

I.2 Historique

Il est toujours surprenant de réaliser que l'histoire des batteries en couches minces remonte à déjà prêt de 40 ans, alors même que le concept d'accumulateur était encore balbutiant. Il faut dire que les systèmes développés alors étaient plutôt simplistes (ex. Li/LiI/AgI³⁸). Il faudra attendre l'évolution de l'industrie de la microélectronique et les techniques de dépôt en couche mince qui l'ont accompagnée pour voir apparaître des systèmes complets relativement proches de ce que l'on peut voir aujourd'hui. K. Kanehori et al.³⁹ de l'entreprise Hitachi ont été les premiers en 1983 à développer une batterie de ce type qui fonctionnait. Les techniques de dépôt employées étaient alors les mêmes que celles utilisées aujourd'hui : dépôt chimique en phase vapeur (CVD, acronyme anglais de *Chemical Vapor Deposition*), radio-fréquence sputteron (RFS, acronyme de *Radio-Frequence Sputtering*) ou encore simplement évaporation sous vide (EV). Pour les matériaux employés, on peut remarquer que l'histoire des microbatteries a suivi à peu près celle des batteries massives: ainsi pour ce premier système, un chalcogénide de type TiS_2 était utilisé en électrode positive et le lithium métallique en électrode négative. La grande évolution technologique concernait la partie électrolyte, où une céramique de composition $Li_{3,6}Si_{10,6}P_{0,4}O_4$ était déposée par RFS : on obtient bien un système complet tout-solide et de surcroît réversible.

Les performances de ces batteries étaient correctes, puisque le potentiel de travail était compris entre 1,5 et 2,5V vs. Li^+/Li^0 pour une capacité comprise entre 45 et 150 μ Ah/cm² suivant l'épaisseur de l'électrode positive (pour des courants dans la gamme 3~16 μ A/cm²). Pour autant, ces travaux n'ont pas lancé définitivement la recherche sur les microbatteries, et il a notamment été montré que les électrolytes de cette composition n'avaient pas une stabilité suffisante à long terme vis-à-vis du lithium⁴⁰, ce qui empêche le développement des cellules précédemment citées. De plus, les performances en termes de capacité et d'énergie ne

permettaient pas de satisfaire la consommation électrique des composants de la microélectronique de l'époque.

Il faudra attendre la fin des années 1980, et l'arrivée de nouveaux composants, moins gourmands électriquement, pour voir se multiplier les systèmes tout-solide qui utilisent différents matériaux et différentes techniques de dépôt. Le Tableau 1, inspiré par les travaux de J. Kawamura⁴¹ et réactualisé, liste les principales microbatteries développées en laboratoire et donne un aperçu de l'évolution de ces systèmes. Cette étude reprend les techniques utilisées, et permet de comparer les différentes performances des systèmes de batteries en couche mince, qu'ils soient de type Lithium ou Li-ion. Certains de ces systèmes seront décrits plus en détail par la suite.

Electrode négative	Electrolyte	Electrode positive	Tension [V]	Densité de courant [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Capacité	Référence
Li (EV)	$\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ (RFS)	TiS_2 (CVD)	2.5	16	45~150 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	39
Li (EV)	$\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ (RFS)	TiS_2 (CVD)	2.5	16~30	-	42
Li (EV)	$\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ (RFS)	$\text{WO}_3, \text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (RFS)	1,8~2,2	16	60~92 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	43
Li (EV)	LiBO_2 (MBD)	In_2Se_3 (MBD)	1.2	0.1	-	44
Li (EV)	$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (RFS)	TiS_2O_y (MBD)	2.6	1~60	40~15 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	45
Li (EV)	$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ (RFS)	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$	2,8~3,1	0,5~2	-	46
$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (RFMS)	LiPON (RFMS)	V_2O_5 (RFMS)	3,5~3,6	10	6 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	71
V_2O_5 (RFMS)	LiPON (RFMS)	LiMn_2O_4 (RFMS)	3.5	>2	18 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	72
Li/LiI (EV)	$\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ (SP)	TiS_2 (SP)	1,8~2,8	300	70 mAh/cm^3	57
Li (EV)	LiBP, LiPON (SP)	LiMn_2O_4 (RFMS)	3,5~4,5	70	100 mAh/g	58
Li (EV)	$\text{Li}_{6,1}\text{V}_{0,61}\text{Si}_{0,39}\text{O}_{5,36}$ (RFS)	$\text{MoO}_{2,89}$ (RFS)	2.8	20	60 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	47
Li (EV)	$\text{Li}_{6,1}\text{V}_{0,61}\text{Si}_{0,39}\text{O}_{5,36}$ (RFS)	LiMn_2O_4 (RFS)	3,5~5	10	33,3 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	48
Li (EV)	LiPON (RFS)	LiMn_2O_4 (RFS)	4,5~2,5	2~40	11~81 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	68
Cu	LiPON (RFS)	LiCoO_2 (RFS)	4,2~3,5	1~5	130 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	73
Li (EV)	LiPON (RFS)	LiCoO_2 (RFS)	4,2~2,0	50~400	35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	67
Li (EV)	LiPON (RFS)	$\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{2-x}\text{O}_2$ (RFS)	4~3,5	1~10	100 mAh/g	49
Li (EV)	LiPON (RFS)	LiMn_2O_4 (RFS)	4~5,3	10	10~30 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	50
Li (EV)	LiPON (RFS)	LiV_2O_5 (RFS)	1,5~3	2~40	10~20 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	51
$\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,20}\text{N}_{1,72}$	LiPON (RFS)	LiCoO_2 (RFS)	2,7~4,2	~5000	340~450 mAh/g	52
Li (EV)	LiPON (RFS)	LiMn_2O_4 (RFMS)	4,3~3,7	~800	45 $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$	53
SnO (PLD)	$\text{Li}_{2,2}\text{V}_{0,54}\text{Si}_{0,46}\text{O}_{3,4}$ (PLD)	LiCoO_2 (PLD)	2,7~1,5	10~200	4~10 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	111
SnO (PLD)	$\text{Li}_{2,2}\text{V}_{0,54}\text{Si}_{0,46}\text{O}_{3,2}$ (PLD)	LiMn_2O_4 (PLD)	3~1,5	4.4	1,5 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	112
Cu (RFMS)	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	Mn (RFMS)	0,3~0,8V	0.33	0,45 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	74
SnO (PLD)	$\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ (PLD)	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (PLD)	0,5~3V	11	~20 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	54
Inox	LiPON (RFMS)	Ag	0,5~4V	30	~7 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	77

Tableau 1 : liste non exhaustive de dispositifs complets de générateurs électrochimiques appelés microbatterie et développés en laboratoire⁴¹

Les recherches se sont concentrées sur la couche d'électrolyte qui possédait encore une valeur de conductivité trop faible ou une réactivité vis-à-vis du lithium trop importante pour

pouvoir donner des systèmes avec de meilleures performances. Ainsi, de la fin des années 80 jusqu'au début des années 90, les compagnies Eveready Battery et Bellcore ont développé des verres à base de soufre de type $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ^{55,56} et $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ ⁵⁷, des verres à base de phosphate, tels que le borophosphate de lithium (LiBP) ou encore le plus connu le LiPON (acronyme anglais pour *Lithium Phosphorus Oxynitride*)⁵⁸. Ce dernier est ainsi devenu l'électrolyte solide référence pour ce genre de système. Il a été étudié de manière intense par le groupe de Bates et Dudney. Les films obtenus par dépôt sputteron ont une conductivité relativement élevée pour un film mince d'oxyde (de l'ordre de 10^{-6} S/cm à température ambiante) et surtout une fenêtre d'inactivité très large par rapport au lithium (de 0 à 5,5V vs. Li^+/Li^0).

Parallèlement, la recherche sur les matériaux d'électrodes positives s'est orientée vers les oxydes de métaux de transition tels LiCoO_2 ^{4,59,60} et LiMn_2O_4 ⁵ qui, de par leur potentiel de travail élevé, leur bonne tenue en cyclage et leur grande capacité spécifique, avaient fait leurs preuves dans les batteries massives. Des couches minces de LiCoO_2 , déposées par RFS⁶¹, par atomisation électrostatique (ESD acronyme anglais d'*Electrostatic Spray Deposition*)⁶² ou bien par ablation laser pulsé (PLD acronyme de l'anglais *Pulsed Laser Deposition*)^{63,64}, mais aussi de LiMn_2O_4 ^{65,66} commencèrent à faire leur apparition. Bientôt on vit naître des prototypes de batteries lithium utilisant ces oxydes de métaux de transition et le LiPON (avec du lithium métallique à l'électrode négative). De nombreux groupes s'intéressèrent à ces travaux^{36,58}, parmi lesquels on retiendra encore une fois ceux obtenus par le groupe d'Oak Ridge sur LiCoO_2 ⁶⁷ et LiMn_2O_4 ^{68,69} : les performances s'en trouvent grandement améliorées avec des tensions de travail entre 2 et 4,5 V vs. Li^+/Li^0 , des densités de courant de l'ordre de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et une bonne tenue en cyclage sur environ 10000 cycles. Seules les capacités ne sont pas encore suffisamment améliorées, puisqu'elles oscillent entre 10 et $80\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Le travail de ce groupe a donné lieu à de très nombreux brevets, et est en grande partie à la base de l'industrialisation de ces systèmes (cf. L'industrie des microbatteries p.36)

1.3 Les microbatteries Li-ion : une nécessité industrielle

D'un point de vue industriel, la présence du lithium en tant qu'électrode négative pose pas mal de problème dans les batteries massives, principalement pour une question de sécurité. Pour les microbatteries, le lithium est également un problème même si les raisons ne sont pas tout à fait les mêmes : le lithium possède une température de fusion de 181°C , or pour des applications d'intégration de microbatteries sur des circuits imprimés, cette température est trop basse, puisque des traitements thermiques jusque $250\sim 260^\circ\text{C}$ sont utilisés, comme la

soudure par vague à l'étain. Goldner et al.⁷⁰ ont été les premiers à réaliser une microbatterie Li-ion, composée de LiCoO₂ en électrode positive, de LiPON en électrolyte et, toujours dans le but de reproduire ce qui avait été fait pour des batteries massives, de carbone en électrode négative (par un procédé à l'arc peu utilisé). Dès lors, plusieurs équipes se sont attardées à développer des systèmes utilisant la technologie Li-ion, mais en favorisant l'utilisation d'oxyde (le plus souvent de métaux de transition) en électrode négative. Baba et al. ont ainsi reporté des microbatteries utilisant Li_xV₂O₅ en électrode négative, le LiPON en tant qu'électrolyte et V₂O₅⁷¹ ou LiMn₂O₄⁷² en électrode positive. A cause du haut potentiel d'insertion du lithium de V₂O₅, l'intérêt de ces batteries peut paraître limité, au regard du potentiel délivré relativement bas. Pourtant ce genre de système, simple à mettre œuvre (le dépôt de ces matériaux par RFS comme il est question ici est maîtrisé) ouvre la porte au développement d'autres systèmes Li-ion, que l'on retrouve aujourd'hui dans l'industrie. Le principal problème avec les microbatteries Li-ion est une capacité généralement peu élevée, de l'ordre de quelques dizaines de μAh/cm².

I.4 Configuration originale de nouveaux systèmes : vers la simplification.

Tout en gardant l'objectif de ne pas utiliser de lithium en électrode négative, les chercheurs ont développé des systèmes originaux. Parmi ceux-ci, citons le système décrit par Neudecker et al.⁷³ qui ne possède pas de matériaux d'insertion en électrode négative : dans ce système, les couches d'électrolyte et d'électrode positive ayant déjà été vues ailleurs (LiCoO₂ et LiPON), la vraie nouveauté est la couche de cuivre métallique utilisée en électrode négative. La couche électrochimiquement active est « créée » de manière *in situ* lors de la première charge, puisque le lithium provenant de la positive est « déposé » à l'interface entre le cuivre et l'électrolyte, le lithium ne pouvant former d'alliage avec le cuivre. Ceci a donc pour intérêt d'éviter d'avoir du lithium lors d'éventuelles étapes d'intégration de microbatteries sur des circuits intégrés par exemple et nécessitant un chauffage au-delà de la température de fusion du lithium, l'autre intérêt étant après le premier cycle, de disposer d'un système actant comme une microbatterie au lithium. En plus de proposer une démarche originale, ces systèmes ont des performances électrochimiques intéressantes, puisqu'au mieux ils sont capables de délivrer une capacité de 130μAh/cm² (nécessitant tout de même une couche protectrice sur le cuivre pour éviter une migration des ions lithium au travers des joints de grain de cuivre vers la surface). Certes, les capacités et la tenue en capacité ne

peuvent pas être aussi bonnes que dans une microbatterie lithium conventionnelle (électrode négative de lithium déposée par des méthodes classiques), où le lithium est en excès. Une technique relativement similaire (à ceci près que la création du matériau actif d'électrode négative nécessite l'application d'un courant continu de 400V) a été utilisée par Iriyama et al.⁷⁴, avec un électrolyte particulier ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$; disponible commercialement sous le nom d'*Ohara sheet*), même si le système obtenu a des capacités beaucoup plus faibles ($<1\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)

Plus récemment, ce même groupe japonais, toujours dans un souci de faciliter les méthodes de fabrication des microbatteries, tout en évitant l'utilisation du lithium en électrode négative, est allé encore plus loin en proposant un système où les matériaux des électrodes positive et négative électrochimiquement actifs sont « créés » *in situ*⁷⁵ (c'est-à-dire après que l'ensemble des couches composant l'empilement ait été déposé). La préparation de matériaux *in situ* dans des batteries ne constitue pas une nouveauté, puisque cette technique est déjà utilisée pour des générateurs électrochimiques primaires que l'on retrouve dans des pacemakers cardiaques⁷⁶. Ce nouveau prototype est composé d'un empilement Cu / Ohara sheet / Mn, et les électrodes sont créées par l'application d'un courant continu de 16V. Ces systèmes travaillent dans la fenêtre 0,3-0,8V pour une capacité de $0,45\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Cinq de ces systèmes mis en série permettent d'obtenir un système fonctionnant dans la fenêtre 1,5V-4V. Enfin, Li et al.⁷⁷ ont reporté une microbatterie dont l'empilement initial est Inox / LiPON / Ag. Les conditions de fabrication sont ainsi grandement facilitées puisque seulement deux étapes de dépôt sont nécessaires pour l'électrolyte et l'électrode positive en Ag, l'inox étant un substrat massif. Lors de la première charge, le lithium provenant du LiPON est réduit et forme une couche de Li métallique sur l'inox. De l'autre côté, l'argent est oxydé en ions Ag^+ qui diffusent dans l'électrolyte en remplacement des ions lithiums, formant ainsi une cathode électrochimiquement active inattendue.

Ces derniers systèmes montrent une voie intéressante de recherche pour les microsources : à l'inverse d'autres axes de recherche sur ce genre de système (batteries 3D), les chercheurs ont décidé ici de simplifier au maximum la configuration des empilements.

II Les performances générales d'une microbatterie / les challenges à relever.

Comme énoncé dans le Chapitre 1, plusieurs facteurs permettent d'évaluer les performances d'une microbatterie, qui sont finalement les mêmes que celles d'une batterie classique : le courant maximum utilisable (la puissance), la tenue en cyclage, et son énergie (reliée à la capacité délivrée et au potentiel d'insertion des matériaux d'électrodes). Ces trois paramètres sont à discuter ensemble puisqu'ils dépendent les uns des autres.

II.1 Courant maximum utilisable : la résistance de la cellule au cœur du problème.

La valeur de courant maximum utilisable pour les microbatteries dépend aussi bien des interfaces entre électrodes positive/négative et électrolyte, que de la diffusion des ions et des électrons dans le système complet.

Aux interfaces, c'est la grande résistance de transfert de charge qui pose problème, en augmentant la résistance de la cellule complète, réduisant ainsi la puissance. Des méthodes mécaniques pour augmenter la surface de contact, en pressant l'ensemble de la microbatterie ou en utilisant des tailles de particules plus petites, peuvent réduire cette résistance de transfert de charge⁷⁸. Bates et al.^{73,79} ont rapporté une amélioration des performances en terme de puissance en réalisant un traitement thermique sur l'ensemble de la cellule (réduction à la fois de la résistance de l'électrolyte et de la résistance à l'interface électrode / électrolyte). Une autre idée évoquée est d'utiliser des électrodes et des électrolytes ayant des formateurs de réseaux identiques, dans le souci d'avoir un environnement similaire pour l'ion lithium, ce qui réduirait ainsi la polarisation interfaciale lors de son passage d'une couche à une autre³⁷.

Pour autant, les phénomènes interfaciaux restent encore largement inexpliqués, et méritent d'être compris pour assurer le bon fonctionnement et le succès commercial de ces systèmes. Il a souvent été mis en évidence un manque de techniques de caractérisation des interfaces solide/solide⁸⁰. Seule la spectroscopie d'impédance est utilisée de manière assez large, le plus souvent pour étudier les interfaces électrode positive / électrolyte (liquide ou solide), comme cela a été réalisé pour les interfaces $\text{LiCoO}_2 / \text{LiPON}$ ^{78,81} ou encore $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{LiPON}$ ⁸². C'est aussi dans ce contexte de recherche de nouveaux outils de caractérisation des interfaces solide / solide dans les microbatteries que s'inscrit cette étude par microscopie électronique en transmission *in situ*.

De plus, la faible conductivité ionique des matériaux d'oxyde lithié utilisés en électrolyte (de l'ordre de 10^{-6} S/cm) limite la densité maximum autour de $1\text{mA}/\text{cm}^2$. En augmentant la conductivité ionique à 10^{-3} S/cm, on pourrait envisager des densités de courant beaucoup plus élevées jusque $1\text{A}/\text{cm}^2$, mais attention, car les risques de court-circuit sont alors beaucoup plus importants⁴¹.

De manière usuelle, on rencontre dans la littérature des densités de courant de l'ordre de 10 à $100\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ en charge aussi bien qu'en décharge.

II.2 Tenue en cyclage : un problème autant mécanique qu'électrochimique.

Dans les microbatteries utilisant la technologie lithium, l'électrode positive est du point de vue électrochimique la couche limitante. La perte en capacité de l'ensemble du système va être plus ou moins proportionnelle à la tenue électrochimique de ce matériau au fur et à mesure des cycles répétés de charge-décharge. Le problème est un peu plus complexe dans les microbatteries de technologie Li-ion, puisqu'en plus de la perte éventuelle de capacité à chaque électrode, peuvent s'ajouter les difficultés d'ajuster la quantité de lithium dans le système, surtout si une des deux électrodes présente une capacité irréversible au premier cycle, comme ce peut être le cas pour certains matériaux d'électrodes négatives.

L'autre principal problème qui limite la tenue en cyclage des microbatteries est le changement de volume rencontré dans les matériaux d'électrodes, qui peut être particulièrement important (notamment à l'électrode négative) lors de l'insertion/désinsertion de lithium, engendrant des contraintes énormes dans les couches. Par exemple, lors de la décharge d'une microbatterie, le changement de volume de l'électrode négative peut occasionner des pertes de contact irréversibles avec l'électrolyte, réduisant les surfaces utiles pour le cyclage électrochimique. Une excellente adhésion entre les différentes couches est donc nécessaire, qui peut parfois être améliorée par des traitements thermiques. Les contraintes engendrées peuvent aussi créer des dommages irréversibles tels que des cassures ou encore des craquelures.

II.3 Energie délivrée par la batterie : deux axes majeurs d'amélioration.

L'énergie délivrée par une microbatterie est un facteur déterminant au regard de l'application envisagée. Pour augmenter l'énergie délivrée par une microbatterie, on peut envisager deux axes de recherche :

- pour un matériau donné, l'augmentation de la capacité délivrée en imaginant par exemple de nouvelles configurations de cellules électrochimiques.
- le choix d'un matériau d'électrode positive, ayant une capacité spécifique plus grande et/ou travaillant à plus haut potentiel.

Si la capacité spécifique dépend des matériaux utilisés, la capacité délivrée, elle, dépend en plus de la masse de matière active d'électrode. Pour les couches minces, une fois encore, on parlera plus alors du volume des matériaux d'électrodes déposés que de leur masse (épaisseur de la couche \times surface sur laquelle la couche est déposée). Pour augmenter la capacité délivrée, on pourrait imaginer de déposer des couches minces d'électrodes aussi épaisses que possible ; pour autant, comme il l'a été dit plus haut, il est rare de voir des microbatteries dépassant les 10 μ m en épaisseur. En effet, il ne paraît pas raisonnable de déposer des épaisseurs trop importantes de matériaux actifs, que ce soit pour des raisons de temps de dépôt (facteur très important d'un point de vue industriel), de diminution de la puissance, ou bien parce que la qualité du matériau déposé peut être affectée (mode de croissance différent, effets sur la structure, ...), comme il l'a été montré par exemple pour LiCoO₂ (on se limitera ainsi à 5 μ m au maximum pour LiCoO₂).

Depuis quelques années des microbatteries ayant une architecture tridimensionnelle (appelées microbatteries 3D) se développent en prenant en compte ce facteur. L'objectif est ainsi de mieux « occuper l'espace » et, sur des substrats de même surface (par rapport aux microbatteries 2D), d'avoir finalement des capacités plus importantes. Par exemple, le projet SUPERLION⁸³ s'inscrit dans ce sens et a proposé une configuration amenée à peut-être révolutionner ce genre de système dans les années à venir⁸⁴. Les différents groupes associés à ce projet utilisent des substrats perforés de part en part de canaux cylindriques de quelques dizaines de micromètres de diamètre et d'environ un 1/2 mm de longueur. Dans chaque canal, on retrouve un cœur formé du matériau d'électrode négative, une partie électrolytique, et sur les parois des canaux, le matériau d'électrode positive (au dessus du collecteur de courant). Tous les canaux sont interconnectés via les surfaces inférieures et supérieures du substrat.

Evidement de nombreux problèmes se posent pour une telle configuration, comme le dépôt homogène de la cathode sur les parois des canaux. Les techniques classiques de dépôt pour les couches minces 2D sont difficiles à appliquer ici, puisqu'au vu de la taille des canaux, des effets de bords prohibitifs ont été rencontrés. C'est pourquoi une technique d'électrodépôt de sulfure de molybdène ou de fer⁸⁵ a été mise au point pour le dépôt de la cathode. Les capacités et les énergies sont grandement améliorées, puisque des valeurs de 2 à 3 fois supérieures (jusque 1mAh/cm²) ont été obtenues⁸⁴, par rapport à des batteries en configuration 2D utilisant les mêmes matériaux.

Le deuxième axe de recherche pour augmenter l'énergie délivrée d'un accumulateur électrochimique est d'utiliser des matériaux d'électrodes ayant une plus grande capacité spécifique et/ou des électrodes positives travaillant à des potentiels plus élevés.

La problématique des matériaux « haut-potentiel » se pose autant pour les microbatteries que pour les batteries massives (technologie Li-ion principalement), et pour ces dernières, la recherche s'est orientée depuis quelques années, vers les spinelles haut-potentiel de la famille LiMn_{2-x}Me_xO₄, où le Mn est substitué en partie par un cation Me de plus bas degré d'oxydation, pouvant être Ni⁸⁶, Cr⁸⁷, Co⁸⁸, Fe⁸⁹ ou Cu⁹⁰.

Depuis un peu plus de 5 ans, des efforts considérables ont été produits sur la spinelle LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ et ses dérivés (différents taux de substitution du Mn)⁹¹. L'avantage de ce composé par rapport à LiMn₂O₄ et aux autres taux de substitution du Mn par le Ni, est qu'en plus d'un haut potentiel (deux plateaux d'oxydation du Ni^{+II} → Ni^{+IV} autour de 4,7-4,75 V vs. Li⁺/Li⁰), le Mn reste dans un état d'oxydation +IV qui, lors de cycles charge/décharge dans des conditions normales, évite les problèmes liés à la distorsion Jahn-Teller des ions Mn³⁺ dans des sites de coordinance 6. La capacité spécifique reste élevée et approche 147mAh/g théorique.

Ce matériau a donc assez logiquement été étudié en couche mince, que ce soit par ESD⁹², Spin Coating⁹³, ou par PLD⁹⁴. De façon générale, il montre une bonne tenue en cyclage, avec de bonnes capacités, ce qui en fait un matériau très prometteur en tant que cathode pour microbatterie, tout comme globalement les phases spinelles de ce type.

Une autre catégorie de matériau est étudiée attentivement pour ses potentiels élevés : certains matériaux à charpente polyanionique de type XO₄ⁿ⁻ ont un potentiel de travail élevé comme les phospho-olivines de type LiCoPO₄⁹⁵ ou LiNiPO₄⁹⁶ (4,9 et 5,2 V vs. Li⁺/Li⁰ respectivement). Le premier cité a été synthétisé avec succès en couche mince par RFMS et

intégré dans un système complet avec du LiPON et du Li. A des régimes faibles de C/15, les capacités sont faibles, aux alentours de $10 \mu\text{Ah}/\text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.

Ces deux familles de matériaux précédemment citées ont été identifiées comme les plus intéressantes en tant qu'électrode haut potentiel pour microbatterie, puisqu'elles sont compatibles avec les techniques de dépôt en couche mince traditionnelles, ont une bonne tenue en cyclage et des capacités spécifiques relativement élevées.

II.4 Voie nouvelle : de la microélectronique vers la biologie.

On a bien vu pour les microbatteries 3D, que la problématique de la croissance des électrodes était une des clés de la réussite de ces systèmes, les techniques de dépôt traditionnelles ne semblant plus adaptées à ces architectures complexes. Utiliser des systèmes biologiques pour la croissance et l'assemblage de nanostructures est la dernière voie novatrice apparue ces dernières années⁹⁷. Un exemple particulièrement marquant a vu le jour récemment : un réseau de virus M13 génétiquement modifiés afin qu'ils soient porteurs de groupements fonctionnels ayant une affinité pour le cobalt, peut servir de matrice (en anglais *template*) à la fabrication de microplots de Co_3O_4 utilisé comme électrode négative. La fabrication de ces plots, associée à des techniques plus traditionnelles de lithographie a permis de confectionner des systèmes à une échelle très petite, délivrant des capacités, pour l'instant relativement faibles, inférieures au μAh ⁹⁸. Il s'agit là d'une voie prometteuse d'auto-assemblage et de croissance à une très petite échelle, et on ne devrait pas tarder à voir apparaître des dispositifs complets puisque des recherches du même groupe sur les matériaux d'électrodes positives et sur l'amélioration des techniques de *biotemplating* sont en cours.

III L'industrie des microbatteries

A partir des années 1990, une multitude de brevets ont commencé à apparaître, portant sur la confection de microbatteries entières ou seulement sur des techniques de dépôt de matériaux en vue d'applications pour ces systèmes. Encore une fois, le groupe de Bates et Dudney a été un des plus actifs dans le sens où il a pris en compte tous les aspects en vue d'une pré-industrialisation du produit :

- la structure de la batterie et les différentes couches qui la composent ont été protégées par un brevet dès 1994⁹⁹. Ici, l'électrolyte en question est $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$.

- en 1996 un brevet protège à la fois la fabrication par sputteron du LIPON et son utilisation¹⁰⁰.
- enfin, l'aspect encapsulation, visant à protéger les matériaux électroactifs de l'air et de l'humidité, a également été breveté¹⁰¹.

Mais breveter des procédés est une chose, passer à une production de masse en est une autre, si bien qu'au début des années 2000, un système viable pour le marché était encore loin d'exister. Bernd Neudecker, un des pionniers de la recherche académique sur le sujet au sein du laboratoire d'Oak Ridge et responsable chez Infinite Power Solutions, pose ainsi le problème :

*« Beaucoup de personnes ont essayé [de résoudre les problèmes] et, quand ils arrivent dans le milieu, ils se rendent compte combien il est difficile de réaliser une microbatterie... Cela semble simple en lisant les brevets, mais évidemment toutes les astuces ne sont pas données ; elles sont gardées secrètes. »*¹⁰²

Il est clair à la lecture des brevets concernant ces systèmes, que le souci majeur n'était pas tant un problème lié aux divers matériaux ou encore au design des cellules, mais bien le passage à une industrialisation à grande échelle. Adapter des conditions de dépôt pour passer de la réalisation d'une microbatterie à l'échelle d'un laboratoire à la fabrication en série d'une multitude de cellules n'est pas une chose facile. Par exemple, quel choix faire entre un masque mécanique provoquant un effet d'ombrage lors du dépôt de la couche et des étapes de lithographie plus coûteuses et rallongeant les temps de fabrication ? Tout dépendra du modèle développé : par exemple, pour des cellules inférieures au mm², des étapes de lithographie seront nécessaires.

Depuis le début des années 2000, plusieurs entreprises se sont exclusivement tournées vers la fabrication et la commercialisation de ces systèmes. Le marché est principalement dominé par les compagnies américaines qui ont le plus souvent des liens très forts avec les laboratoires académiques ayant développé ce genre de système. Ainsi les entreprises américaines Planar Energy Devices, Cymbet Corp., Infinite Power Solutions et Oak Ridge Micro-Energy exploitent les brevets sortis par le laboratoire national d'Oak Ridge énoncés précédemment^{99,100,101}.

Ces entreprises ne sont pourtant pas les seules dans le paysage mondial des microbatteries ; d'autres, comme l'entreprise Excellatron sont très actives et exploitent leurs

propre portefeuille de brevets. Ainsi cette entreprise fournit des microbatteries utilisant Sn_3N_4 en électrode négative, évitant l'utilisation de lithium. Le reste de la batterie est relativement classique, avec LiMn_2O_4 ou LiCoO_2 en électrode positive et le LiPON en électrolyte. Le succès des microbatteries développées par cette entreprise tient dans leur grande capacité délivrée de l'ordre de 1mAh, avec un taux de charge pouvant atteindre 20C à 20°C, et une rétention de capacité de 80% après 2000 cycles. De nombreux brevets protègent les systèmes complets, notamment les matériaux utilisés et surtout le procédé basse température développé ($< 300^\circ\text{C}$) pour déposer les différentes couches sur des polymères de type kapton[®]. Mais cette entreprise s'est aussi attelée à déposer des brevets dans des domaines clés pour le développement et la production de microbatteries : pour améliorer les temps de dépôt du LiPON ou de l'électrode positive, ils ont mis au point des techniques améliorées de PECVD (acronyme anglais de *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) ; l'encapsulation a également été particulièrement étudiée, notamment pour qu'il soit résistant à de très "hautes" température de l'ordre de 260°C (*solder reflow*)¹⁰³; enfin plusieurs études sur des matériaux de type $\text{Sn}:\text{Li}_3\text{N}$ ou encore des alliages Li-métal pour améliorer les matériaux d'électrode négative, ont été réalisées.

Les entreprises américaines semblent avoir pris une longueur d'avance dans le domaine, même si le marché n'est qu'émergent. Le Tableau 2 présente l'état des lieux du secteur de la microbatterie et avance quelques tendances pour le futur sur les trois marchés qui semblent les plus actifs.

Si le Japon est un pionnier en matière de microbatteries et plus généralement d'accumulateurs électrochimiques de technologie Li-ion, ses entreprises ne semblent pas avoir pris le tournant du développement industriel de ces microsources. Pourtant la recherche académique reste forte sur le sujet. En Europe, le retard est conséquent à tous les niveaux, mais certaines entreprises tentent de le combler en investissant, via des partenariats avec des institutions bien implantées dans le domaine des microbatteries (en France, HEF et ST Microelectronics avec l'ICMCB de Bordeaux ou encore le CEA,...).

	Marché européen	Marché américain	Marché Japonais
Historique	Marché récent	Forte présence historique	Pionnier sur les μ batteries
Culture	Présence moyenne dans le domaine du stockage de l'énergie (recherche)	Forte présence dans le domaine du stockage de l'énergie (industrie) et aussi sur les microbatteries	Forte présence dans le domaine du stockage de l'énergie (industrie)
Acteurs principaux	ST microelectronics, HEF, Varta	Oak Ridge Micro-Energy, Infinite Power Solutions, Cymbet, ...	Hitachi Co
Tendance	Développement actif depuis quelques années. Passage de la recherche académique à l'industrialisation. Positionnement sur les μ batterie 3D	Industrialisation déjà amorcée. Développement important attendu, avec positionnement en tant que leader	Peu ou pas d'efforts d'industrialisation
Offre	Moyenne - émergente	Très forte	Faible
Demande	Forte	Forte	Très forte (applications pour l'industrie de la microélectronique)
Sources avantages concurrentiels	Positionnement sur le marché des microbatteries 3D et de l'innovation en général	Avance prise depuis le début des années 2000 – Liens entreprises - recherche académique	Forte culture stockage énergie (accumulateur Li-ion) et présence des leaders de la microélectronique
Faiblesses	Retard pris ces dernières années	Beaucoup d'entreprises sur le même marché	Pas de pré-industrialisation

Tableau 2: analyse comparée des trois marchés leaders dans le domaine des microbatteries.

Il n'est pas encore très facile de comparer les différents produits que l'on trouve sur le marché, notamment parce que toutes ces entreprises se déclarent être les leaders dans le domaine. Aujourd'hui, ce marché semble avoir une marge de progression énorme : par exemple, malgré la période de récession financière qui a marqué les Etats-Unis en 2008 et 2009, gelant une partie des investissements des entreprises américaines, Infinite Power Solutions peut se targuer d'avoir lancé la deuxième phase de son plan d'extension en

décembre 2008 avec l'arrivée d'investisseurs privés à hauteur de 13 millions de dollars, démontrant s'il le fallait, le potentiel (tout au moins financier) de ces systèmes¹⁰⁴.

Produire ? Pour qui, pour quoi ? Le paragraphe suivant dresse un rapide un bilan non exhaustif des applications possibles des microbatteries.

IV Applications potentielles

La gamme d'application pour les microbatteries est très étendue, et dérive des avantages de ces systèmes en comparaison des batteries massives conventionnelles : (1) grâce à leur empilement de couches sous forme tout-solide, et notamment l'électrolyte, les microbatteries ne sont pas dangereuses, et ce dans n'importe quelle condition d'utilisation. (2) Elles peuvent être fabriquées dans une gamme très large de tailles et de formes, sur une multitude de substrats différents, et ainsi s'adapter aux pré-requis de chaque application. De plus, à l'inverse des batteries conventionnelles, le coût d'une microbatterie diminue lorsque sa taille diminue. (3) Enfin, comme évoqué précédemment, les microbatteries Li-ion peuvent être chauffées jusque 280°C sans perte significative de performance, et de cette façon s'intégrer sur circuit imprimé en électronique.

Ainsi on trouvera **des applications dans des domaines aussi variés que les produits médicaux implantables, les produits de la microélectronique ou encore pour des applications militaires**, principalement en tant que source d'énergie pour systèmes de taille micrométrique.

Une des applications les plus simples, et aussi celle qui à terme peut s'avérer la plus rentable, est d'utiliser les microbatteries comme source d'énergie pour des systèmes issus de la microélectronique. Prenons l'exemple d'un micro-contrôleur. Un micro-contrôleur est un circuit intégré qui possède toutes les caractéristiques et les composants d'un microprocesseur : un processeur CPU, des mémoires mortes (ROM) ou vives (RAM) ainsi que des périphériques comme des horloges en temps réel (*Real Time Clock*). Dans bien des applications, il est utile de posséder une source d'énergie, qui permet de sauver des données dans la RAM et par exemple de faire fonctionner l'horloge en cas de coupure électrique. Les microbatteries peuvent donc être des alternatives aux traditionnelles piles bouton ou supercapacités qui ont en plus le désavantage d'être plus volumineux.

Dans le domaine médical, Albano et al.¹⁰⁵ ont réussi à intégrer complètement une microbatterie sur un système microélectromécanique (MEMS acronyme de l'anglais Micro-ElectroMechanical Systems), destiné à être implanté dans un œil pour contrôler la pression intra-oculaire durant le traitement d'un glaucome, et ce pendant deux ans.

De manière générale, les microsystèmes souffrent d'une double limitation en terme de capacités nécessaires, et de taille des sources d'énergies embarquées (il n'est pas rare que la masse de la source d'énergie embarquée dépasse de 10 fois l'ensemble des masses des autres composants du système¹⁰⁶). Des systèmes autonomes pour des applications environnementales (multi-capteur¹⁰⁶), biologiques (coccinelle cyborg¹⁰⁷) ou encore médicales (systèmes d'enregistrement de signaux neuronaux^{108,109}) avaient déjà été réalisés mais à l'échelle macroscopique. Le défi est ici bien plus difficile à relever.

Pour pouvoir être implantés sur ce système MEMS, les pré-requis en termes de taille sont impressionnants : la batterie doit avoir une surface de quelques mm². Si l'on ajoute une durée de vie de 2 ans et une certaine facilité d'intégration, le challenge était de taille. Pour autant, en utilisant une batterie Zn-AgO déposé par dépôt physique en phase vapeur (PVD acronyme anglais de *Physical Vapor Deposition*) dont la taille ne dépasse pas 6mm² (1,86mm × 2,82mm), on obtient une capacité de 1,1μAh, soit une vingtaine de μAh/cm² avec une tension de travail de 1,5V. Certes ces valeurs sont encore en dessous de ce qui est requis pour faire fonctionner le MEMS en question, mais de nouveaux tests seront réalisés avec des batteries Li-ion⁷³, des batteries commerciales ou encore, dans un futur plus éloigné, des batteries 3D¹¹⁰.

On voit ici tout le potentiel qui est celui de ces sources d'énergie pour microsystèmes. Si quelques applications sont déjà trouvées, il est certain qu'avec une amélioration des performances générales (puissance, énergie délivrée, tenue en cyclage,...) conjointement à un développement toujours aussi important de la microélectronique, ce nombre d'applications va exploser dans les prochaines années.

Chapitre 4 Contexte de l'étude

Il a déjà été évoqué dans le Chapitre 2 l'intérêt d'une observation *in situ* d'une batterie en cours de cyclage électrochimique dans un MET : ce dernier constitue l'outil de caractérisation de choix pour les matériaux de batteries et l'aspect *in situ* de l'expérimentation révèle la réalité des phénomènes. De manière très simplifiée, pour réussir cette expérience, il convient de disposer d'un échantillon de très petite taille afin d'être transparent aux électrons, et qui comprenne au minimum les 3 composantes d'une batterie, à savoir les électrodes positives et négatives ainsi que la partie électrolyte. Il "suffira" alors d'imposer un courant sur cet échantillon pour réaliser le cyclage électrochimique.

Enoncé comme cela, le défi semble plutôt simple. Pourtant, il est de taille puisqu'un MET n'a pas été initialement développé dans cette optique. La préparation de l'échantillon, au vu des tailles requises, posera également problème et demandera une réflexion poussée. Ci-dessous sont repris les différents obstacles technologiques qu'il faut franchir pour arriver à l'observation *in situ* d'une batterie en cours de cyclage.

I Problèmes intrinsèques à l'appareillage :

Dans le MET, il règne un vide poussé qui limite l'utilisation de liquide (on pense alors évidemment à l'électrolyte), tout au moins si aucune modification n'est apportée sur le porte-objet. La solution, déjà évoquée auparavant étant d'utiliser des batteries tout-solide, la première étape **consiste à développer des microbatteries tout-solide**.

Le MET impose également d'utiliser des échantillons de taille réduite (espace disponible inférieur à ~3mm) et dont au moins une des dimensions permet de transmettre les électrons (une épaisseur inférieure à 100nm est requise pour faire de la haute-résolution). La grandeur caractéristique de taille nanométrique devra être une des directions (x ou y) perpendiculaires à l'axe de l'empilement des couches (z) comme on peut le voir sur la Figure 4. A ce stade là, une simple microbatterie dans ses dimensions classiques ne permet pas d'être directement observée au MET puisqu'elle ne dispose pas d'une dimension à l'échelle de la centaine de nanomètre. La deuxième étape **consiste à extraire un échantillon (lame mince) d'une microbatterie tout-solide** pour atteindre les dimensions indiquées sur la Figure 4 via une technique qui laissera un échantillon utilisable électrochimiquement (pas de court-circuit par

exemple) et ne détériorera pas de manière excessive l'empilement des couches (délamination) ou même les couches par elles mêmes (réaction entre un solvant et un matériau, ou changements structuraux par application d'une contrainte mécanique par exemple).

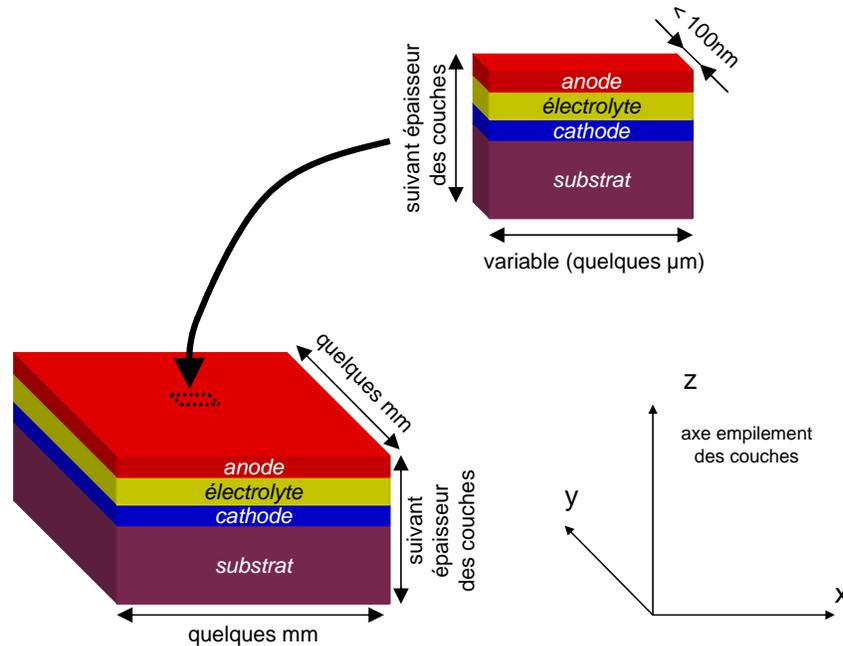


Figure 4: extraction d'un échantillon coupe transverse d'une microbatterie tout-solide : taille requise pour l'observation en MET. Les schémas ne sont pas à l'échelle.

La réalisation d'un cyclage électrochimique nécessite obligatoirement d'amener à l'échantillon un courant généré par une unité de cyclage située à l'extérieur. Cela pose au moins deux difficultés : **l'intégration d'un système de fils électriques jusqu'à l'intérieur du MET**, qui permettraient d'acheminer le courant et la réalisation de **la connexion entre ces fils et l'échantillon**, au regard de la taille de l'échantillon mis en jeu. Les pistes évoquées au Chapitre 2 (cf. p.20), menant à l'utilisation de porte-objets modifiés, type TEM-STM, ont été d'emblée envisagées.

II Problèmes intrinsèques aux microbatteries tout-solide utilisées.

Les restrictions imposées par le MET ont défini un peu mieux le type de batteries qui sera utilisé : la nécessité de développer des microbatteries tout-solide a été clairement mise en évidence. Après l'étude bibliographique du Chapitre 3, on peut constater qu'il existe un grand nombre de configurations (choix des matériaux) possible. La seule restriction va finalement concerner la réactivité des matériaux : par exemple, l'utilisation

d'une microbatterie Li-ion, avec un matériau d'insertion en électrode négative en lieu et place du lithium métallique, est recommandée. Ensuite, la confection d'un empilement utilisant des matériaux connus a été choisie, utilisant LiCoO_2 en électrode positive, une phase $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ en électrolyte et SnO en électrode négative. Cette microbatterie, entièrement fabriquée par PLD, a fait ses preuves en cyclage^{111,112}. L'objectif de cette étude n'est pas de développer un système ultra-performant et compétitif, mais, pour passer aux étapes suivantes, de disposer rapidement d'une cellule ayant une bonne tenue mécanique et des propriétés électrochimiques intéressantes (les mécanismes liés à l'insertion et la désinsertion du lithium dans LiCoO_2 sont bien connus et serviront en quelque sorte de référence lors de l'observation ; l'irréversibilité lors de la première insertion du lithium dans SnO et la variation volumique seront des phénomènes intéressants à mettre en évidence dans un premier temps).

Le dernier problème majeur concerne **le courant qu'il faudra délivrer pour réaliser le cyclage électrochimique**. Les densités de courant admises par des microbatteries Li-ion sont généralement situées entre 10 et $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Suivant la taille de l'échantillon, il faudra probablement être capable d'imposer (ou de mesurer suivant la technique employée) des courants de l'ordre du picoampère ou au mieux du nanoampère.

Dans cette partie, nous nous sommes appliqués à définir les enjeux et le contexte global d'une telle étude. Plus qu'une technique de caractérisation nouvelle pour les microbatteries, ce projet est une étude préliminaire visant à terme, à réaliser des expériences *in situ* dans un MET, toujours plus proches de la réalité, en utilisant, pourquoi pas un jour, des électrolytes liquides.

- ¹ B.C.H. Steele, *Fast Ion Transport in Solids*, W. Van Gool, éditeur, 103-109. North-Holland Amsterdam (1973)
- ² M. Armand, *Fast Ion Transport in Solids*, W. Van Gool, éditeur, 665-673. North-Holland Amsterdam (1973)
- ³ D.W. Murphy et P.A. Christian, *Science* 205 (1979) 651-656
- ⁴ K. Mizushima, P.C. Jones, P.C. Wiseman et J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783-789
- ⁵ M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* 18 (1983) 461-472
- ⁶ T. Nagaura, K. Towaza, *Prog. Batteries Solar Cells* 9 (1990) 209
- ⁷ I. Saadoune, C. Delmas, *J. Mater. Chem.* 6(2) (1996) 193
- ⁸ W. Li, J.C. Currie, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2773
- ⁹ R. Stoyanova, E. Zhecheva, L. Zarkova, *Solid State Ionics* 73 (1994) 233
- ¹⁰ S. Waki, K. Dokko, T. Itoh, M. Nishizawa, T. Abe, I. Uchida, *J. Solid State Electrochem.*, 4 (2000) 205
- ¹¹ T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 30 (2001) 744
- ¹² N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 199 (2003) 171-174
- ¹³ N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 146 (1-2) (2005) 636-639
- ¹⁴ M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. Picciotto, P.G. Bruce et J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 179
- ¹⁵ J.-M. Tarascon et M. Armand, *Nature* 414 (2001) 359
- ¹⁶ L. Dupont, M. Hervieu, G. Rousse, C. Masquelier, M.R. Palacin, Y. Chabre, J.-M. Tarascon, *J. Solid State Chem.*, 155 (2000) 394-408
- ¹⁷ P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature*, 407 (2000) 496-499
- ¹⁸ A. Débart, L. Dupont, R. Patrice, J.-M. Tarascon, *Solid State Sci.*, 8 (2006) 640-651
- ¹⁹ T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1) (1998) 1-4
- ²⁰ L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Yue Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5520-5529
- ²¹ G. Chen, W. Song, T.J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (6) (2006) 295-298
- ²² D.E. Newbury, D.B. Williams, *Acta Materialia* 48(1) (2000) 323-346
- ²³ W. Roberts, B. Lethinen, K.E. Easterling, *Acta Metallurgica* 24, 8 (1976) 745-758
- ²⁴ J.Z. Zhang, X.D. He, H. Tang, S.Y. Du, *Mater. Sci. Eng.*, A485, 1-2 (2008) 115-118
- ²⁵ F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudoin, J.M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E.de Beer, P. Notten, *J. Power Sources* 76 (1998) 19-29
- ²⁶ F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudoin, J.M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E.de Beer, P. Notten, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 918-921
- ²⁷ T. Nagase, Y. Umakoshi, N. Sumida, *Materials Science & Engineering*, A323 (2002) 218-225
- ²⁸ Z.Q. Liu, H. Hashimoto, M. Song, K. Mitsuishi, K. Furuya, *Acta Materialia*, 52 (2004) 1669-1674
- ²⁹ K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita et S. Iijima, *Nature Nanotechnology*, 2 (2007) 358-360
- ³⁰ C. Jin, K. Suenaga et S. Iijima, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 17-21
- ³¹ J.F. Creemer, S. Helveg, G.H. Hovelings, S. Ullmann, A.M. Molenbroek, P.M. Sarro, H.W. Zandbergen, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 993-998
- ³² P.A. Crozier, R. Wang, R. Shorma, *Ultramicroscopy*, 108 (11) (2008) 1432-1440
- ³³ M.J. Williamson, R.M. Tromp, P.M. Vereecken, R. Hull, F.M. Ross, *Nature Materials* 2 (2003) 532-536
- ³⁴ www.vactechmag@com, *Vacuum Technology & Coating*, Octobre 2007.
- ³⁵ www.mindbranch.com/Nanotechnology-Thin-Film-R49-359, "Nanotechnology and Thin Film Lithium and Lithium Ion Battery Market Opportunities, Strategies, and Forecasts, 2006 to 2012."
- ³⁶ B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr et J.D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3203
- ³⁷ J.L. Souquet, Michel Duclot, *Solid State Ionics* 148 (2002) 375.
- ³⁸ C.C Liang, J. Epstein, et G.H. Boyle, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1452.
- ³⁹ K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, et T.Kudo, *Solid State Ionics* 9&10 (1983) 14445.
- ⁴⁰ J.B. Bates, N.J. Dudney, C.F. Luck, B.C. Sales, R.A. Zuhr et J.D. Robertson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 929
- ⁴¹ J. Kawamura, « Thin Film Batteries » dans *Solid State Ionics for Batteries*, ed. T. Minami, Springer-Verlag, Tokyo (2005), 64-72.
- ⁴² K. Kanehori, Y. Ito, F. Kirino, K. Miyauchi, T. Kudo, *Solid State Ionics*, 18-19 (1986) 818
- ⁴³ F. Kirino, Y. Ito, K. Miyauchi, T. Kudo, *Nippon Kagakukaishi* (en Japonais), (1986) 445
- ⁴⁴ M. Balkanski, C. Julien, J.Y. Emery, *J. Power Sources*, 26 (1989) 615
- ⁴⁵ G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, *Mater. Sci. Eng.*, B3 (1989) 19
- ⁴⁶ R. Creus, J. Sarradin, R. Astier, A. Pradel, M. Ribes, *Mater. Sci. Eng.*, B3 (1989) 109

- ⁴⁷ H. Ohtsuka, J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 35 (1989) 201
- ⁴⁸ H. Ohtsuka, S. Okada, J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 40(1) (1990) 964
- ⁴⁹ B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, J.D. Roberston, J.B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 4148
- ⁵⁰ B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, J.D. Roberston, J.B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 4160
- ⁵¹ J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, *J. Power Sources*, 54 (1995) 58-62
- ⁵² B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, J.B. Bates, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 27
- ⁵³ Y.S. Park, S.H. Lee, B.I. Lee, S.K. Joo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) 58
- ⁵⁴ R. Baskaran, N. Kuwata, O. Kamishima, J. Kawamura, S. Selvasekarapandian, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 636-643
- ⁵⁵ J.R. Akridge et H. Vourlis, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 1082
- ⁵⁶ J.R. Akridge et H. Vourlis, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 841
- ⁵⁷ S.D. Jones, J.R. Akridge, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 628
- ⁵⁸ S.D. Jones, J.R. Akridge et F.K. Shokoohi, *Solid State Ionics* 69 (1994) 357
- ⁵⁹ M. Antaya, J.R. Dahn, J.S. Preston, E. Rossen et J.N. Reimers, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 575
- ⁶⁰ P. Fragnaud, T. Brousse et D.M. Schleich, *J. Power Sources* 63 (1996) 187
- ⁶¹ G. Wei, T.E. Haas, R.B. Goldner, *Solid State Ionics* 58, 1-2 (1992) 115
- ⁶² C. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. van der Put et J. Schoonman, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 765
- ⁶³ K.A. Striebel, C.Z. Deng, S.J. Wen, E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1821
- ⁶⁴ J.G. Zhang, J.M. McGraw, J. Turner et D.Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1630
- ⁶⁵ C. Liquan et J. Schoonman, *Solid State Ionics* 67, 1-2 (1993) 17
- ⁶⁶ P. Fragnaud, R. Nagarajan, D.M. Schleich, D. Vujic, *J. Power Sources* 54 (1995) 362
- ⁶⁷ B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr et J.D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3203
- ⁶⁸ N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, S. Young, J. D. Robertson, H. P. Jun, and S. A. Hackney, *J. Electrochem.Soc.*, 146 (1999) 2455
- ⁶⁹ J. B. Bates, D. Lubben, N. J. Dudney, and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) L149
- ⁷⁰ R. Goldner, T.Y. Liu, S. Slaven, A. Gerouki, P. Zerigian, T.E. Haas, F.O. Arntz et S. Jones, *Thin Film Solid Ionic Devices and Materials*, edité par J.B. Bates, Proceedings Volume 95-22, p. 173, Pennington, New Jersey.
- ⁷¹ M. Baba, N. Kumagai, H. Kobayashi, O. Nakano, et K. Nishidate, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2 (1999) 320.
- ⁷² M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K Ohta, K. Nishidate, S. Kobama, H. Groult, D. Devilliers, et B. Kaplan, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 798
- ⁷³ B.J. Neudecker, N.J. Dudney, et J.B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 517
- ⁷⁴ Y. Iriyama, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, K. Kikushi, *Electrochemistry Communications*, 8 (2008) 1287-1291
- ⁷⁵ C. Yada, Y. Iriyama, T. Abe, K. Kikuchi, Z. Ogumi, A Novel All-Solid-State Thin-Film- Type Lithium-Ion Battery with In-Situ Prepared Positive and Negative Electrode Materials, *Electrochemistry Communications* (2008), doi: [10.1016/j.elecom.2008.12.004](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.12.004)
- ⁷⁶ W. Greatbatch, J.H. Lee, W. Mathias, M. Eldridge, J.R. Moser, A.A. Schneider, *IEEE trans. bio-medic.eng.* 18 (1971) 317
- ⁷⁷ W.Y. Liu, Z.W. Fu, Q.Z. Qin, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (1) (2008) A8-A13
- ⁷⁸ Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2371-2376
- ⁷⁹ J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun, S.A. Hackney, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 59.
- ⁸⁰ A. Patil, V. Patil, D.W. Shin, J.-W. Choi, D.S. Paik, S.J. Yoon, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1913-1942
- ⁸¹ E. Jeong, C. Hong, Y. Tak, S.C. Nam, S. Cho, *J. Power Sources* 159 (2006) 223-226
- ⁸² Y. Iriyama, K. Nishimoto, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, K. Kikuchi, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (5) (2006) A821-A825.
- ⁸³ <http://www.superlion.eu/project.shtml>
- ⁸⁴ D. Golodnitsky, M. Nathan, V. Yufit, E. Strauss, K. Freedman, L. Burstein, A. Gladkich, E. Peled, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2811-2819
- ⁸⁵ D. Golodnitsky, V. Yufit, M. Nathan, I. Shechtman, T. Ripenbein, E. Strauss, S. Menkin, E. Peled, *J. Power Sources* 153 (2006) 281
- ⁸⁶ K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, et Y. Fujita, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 5 (1996) 1607
- ⁸⁷ C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, *Solid State Ionics* 81 (1995) 167
- ⁸⁸ H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto, A.R. West, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 315
- ⁸⁹ H. Shigemura, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Kobayashi, A.R. West, R. Kanno, S. Morimoto, S. Nasu, M. Tabushi, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A730

-
- ⁹⁰ Y.E. Eli, W.F. Howard Jr., S.H. Lu, S. Mukerjee, J. Mcbreen, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 1238
- ⁹¹ S. Patoux, L. Sannier, H. Lignier, Y. Reynier, C. Bourbon, S. Jouanneau, F. Le Cras, S. Martinet, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4137-4145
- ⁹² M. Mohamedi, M. Makino, K. Dokko, T. Itoh, I. Uchida, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 79
- ⁹³ A. Caballero, L. Hernan, M. Melero, J. Morales, R. Moreno, B. Ferrari, *J. Power Sources*, 162 (2006) 606-613
- ⁹⁴ H. Xia, S.B. Tang, L. Lu, Y.S. Meng et G. Ceder, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1120-1126
- ⁹⁵ K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3-4 (2000) 178-179
- ⁹⁶ J. Wolfenstine, J. Allen, *J. Power Sources*, 142, 1-2 (2005) 389-390
- ⁹⁷ K.T. Nam, D.-W. P.J. Yoo, C.-Y. Chiang, N. Meethong, P.T. Hammond, Y.-M. Chiang, A.M. Belcher, *Science*, 312 (2006) 885-888
- ⁹⁸ K.T. Nam, R. Wartena, P.J. Yoo, F.-W. Liao, Y.J. Lee, Y.-M. Chiang, P.T. Hammond et A.M. Belcher, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 45 (2008) 17227-17231
- ⁹⁹ J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, C.F. Luck, Patent US5338625 (1994)
- ¹⁰⁰ J.B. Bates et N.J. Dudney, Patent US5512147 (1996)
- ¹⁰¹ J.B. Bates, N.J. Dudney, K. Weatherspoon US5561004(A) (1996)
- ¹⁰² Traduit de l'anglais ; <http://earth2tech.com/2008/12/07/infinite-brings-thin-film-batteries-closer-to-mass-market>
- ¹⁰³ J.-G. Zhang US7204862 (2007)
- ¹⁰⁴ <http://www.infinitepowersolutions.com>
- ¹⁰⁵ F. Albano, Y.S. Lin, D. Blaauw, D.M. Sylvester, K.D. Wise, A.M. Sastry, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 1524
- ¹⁰⁶ D.F. Lemmerhirt, K.D. Wise, *Proceedings de l'IEEE* 94 (6) (2006) 1138-1159
- ¹⁰⁷ H. Sato, C.W. Berry, B.E. Casey, G. Lavella, Y. Yao, J.M. VandenBrooks, M.M. Maharbiz, 21^e conference internationale de l'IEEE sur les MEMS, 13-17 janvier 2008, 164-167.
- ¹⁰⁸ A. Nieder, *J. Neurosci. Meth.*, 101 (2) (2000) 157-164
- ¹⁰⁹ I. Obeid, M.A.L. Nicolelis, P.D. Wolf, *J. Neurosci. Meth.*, 133 (1/2) (2004) 33-38
- ¹¹⁰ J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White, *Chem. Rev.*, 104 (10) (2004) 4463
- ¹¹¹ N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori, N. Sata, *Electrochem. Com.*, 6 (2004) 417-421
- ¹¹² N. Kuwata, R. Kumar, K. Toribami, T. Suzuki, T. Hattori, J. Kawamura, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2827-2832

**Partie B Synthèse et caractérisation de couches minces
d'électrodes positives, négatives et d'électrolytes par
PLD : vers la fabrication d'un dispositif tout complet.**

La nécessité d'obtenir rapidement une microbatterie viable d'un point de vue électrochimique nous a incités à choisir et à développer des matériaux de microbatterie connus. C'est pourquoi un matériau largement étudié en couche mince sera dans un premier temps utilisé en électrode positive : LiCoO_2 . De manière à augmenter les énergies des microbatteries, une phase $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ayant un potentiel d'intercalation élevé est également étudiée, tout d'abord sous la forme de poudre puis sous la forme de film.

L'électrolyte développé dans un premier temps est $\text{Li}_{3,4}\text{Vi}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$, puis face à ses propriétés électrochimiques limitées, le LiPON, autre matériau électrolytique largement utilisé a été synthétisé.

Un seul matériau d'électrode négative a été utilisé tout au long de la présente étude, l'oxyde d'étain SnO . Après une réaction de conversion, l'insertion du lithium dans ce matériau est associée à la formation successive de nombreuses phases (des alliages Li-Sn), dont l'étude structurale pourrait être intéressante à réaliser. De plus l'expansion volumique qui accompagne la formation de ces alliages pourrait être un phénomène particulièrement spectaculaire à mettre en évidence.

Nous nous attacherons à étudier chacun de ces matériaux un par un, puis les systèmes complets mettant en jeu certains de ces matériaux. Ces microbatteries seront alors prêtes à être étudiées en MET, pour la réalisation du cyclage *in situ* d'une microbatterie en cours de cyclage.

La fabrication des systèmes complets a été réalisée entièrement par ablation laser pulsé au sein du laboratoire du Pr. Kawamura à l'université de Tohoku (Japon) au cours d'un séjour de deux mois financé par le JSPS (*Japan Society for the Promotion of Science*). En effet, nous ne disposons pas entièrement du matériel nécessaire pour réaliser les microbatteries qui seront décrites dans cette partie. Malheureusement, il était difficile, au regard de la distance séparant les deux laboratoires, de disposer d'un accès permanent au laser qui servira à déposer les matériaux des systèmes complets (Nd:YAG à $\lambda = 266\text{nm}$). La conséquence est que tous les films ne sont pas déposés avec le même laser : nous disposons au LRCS d'un laser excimer fonctionnant à $\lambda = 248\text{nm}$, et le laboratoire du Pr. Kawamura dispose, en plus du Nd :YAG à 266nm , d'un laser excimer à $\lambda = 193\text{nm}$ sur une chambre différente. Heureusement la plupart du temps, nous nous sommes rendus compte qu'il était relativement aisé de passer d'un laser à un autre, avec des propriétés électrochimiques relativement similaires (comme par exemple pour LiCoO_2 en passant de l'excimer 248nm au YAG 266nm). Lorsque cela était possible, le laser YAG a été privilégié.

Il sera clairement précisé quel laser a été utilisé pour chaque matériau.

Chapitre 1 Matériaux d'électrode positive : LiCoO_2 et $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$

I LiCoO_2 : un matériau d'intercalation de choix pour les microbatteries

Depuis la découverte de la réaction d'intercalation du lithium dans les oxydes de métaux de transition au début des années 80 par Mizushima et al.¹, LiCoO_2 est certainement le matériau d'électrode positive le plus étudié et le plus utilisé. Ce n'est qu'à partir de 1990 que des dépôts de LiCoO_2 ont commencé à apparaître, utilisant tout l'attirail de techniques de dépôt existant : spin-coating à partir d'un sol-gel^{2,3}, par rf-magnétron sputtering^{4,5} ou également par PLD^{6,7,8}. Il a donc été décidé d'utiliser LiCoO_2 comme un des matériaux d'électrode positive des microbatteries qui seront utilisées dans la suite de l'étude. La totalité des microbatteries qui serviront à l'étude par MET contiennent du LiCoO_2 , c'est donc pourquoi ce matériau sera étudié en détail.

I.1 Description cristallographique

LiCoO_2 peut cristalliser dans deux types de structures, suivant la température de synthèse utilisée : on parlera dès lors d'une phase haute-température (LiCoO_2 -HT) et d'une phase basse-température (LiCoO_2 -BT), dérivant toutes les deux d'un empilement compact cubique à faces centrées d'oxygène.

La phase LiCoO_2 -HT (pouvant être obtenue à différentes températures suivant les conditions de synthèse) est isostructurale au composé $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et cristallise dans une maille rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). On la décrit le plus souvent comme une maille hexagonale de paramètres⁹ $a = 2,81498(2) \text{ \AA}$ et $c = 14,0542(1) \text{ \AA}$ donnant un rapport caractéristique c/a de 4,99 (Figure 5). Le lithium et le cobalt s'ordonnent alternativement le long de l'axe c dans des couches bien distinctes, ce qui procure à la structure son caractère lamellaire (Figure 6). Le lithium occupe les sites octaédriques entre ces feuillets, ainsi les ions ont une diffusion aisée dans le plan (a,b), mais beaucoup plus difficile dans le plan (a,c).

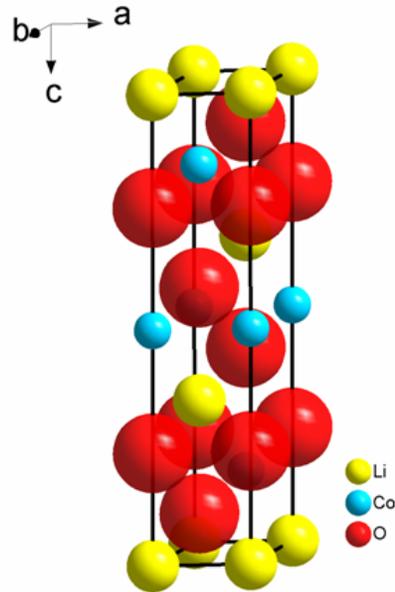


Figure 5: maille hexagonale de la phase haute température de LiCoO_2 (rayons ioniques préservés)

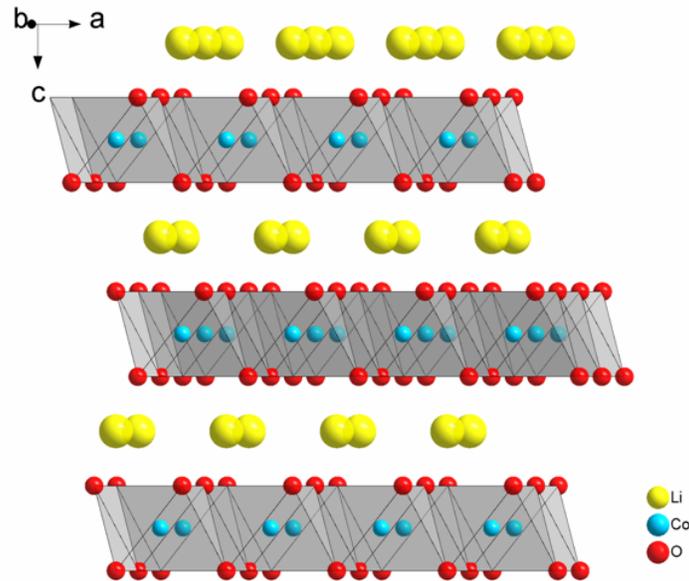


Figure 6: Représentation structurale de LiCoO_2 selon l'axe b (légèrement desaxé) montrant l'empilement lamellaire des feuillets de CoO_2 , entre lesquels s'intercalent les ions lithium (le rayon ionique des éléments n'est pas préservé ici)

Pour aller plus loin, lors de la désintercalation du lithium, une structure de type CdCl_2 est obtenue. Malheureusement ces oxydes lamellaires ne sont pas stables dans leur état délithié, du fait de la très forte électronégativité de l'oxygène qui rend la liaison métal-oxygène très ionique, en comparaison avec le caractère covalent que l'on peut avoir avec un chalcogène (TiS_2 par exemple). La charge négative que l'on retrouve sur les feuillets CoO_2 provoque des

interactions répulsives qui ne peuvent être compensées qu'avec la présence d'une charge positive d'un cation intercalé.

LiCoO_2 peut également adopter une structure dite Basse Température (BT), où le cobalt et le lithium sont localisés dans les sites 16c et 16d du groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}m$ (maille cubique ; $a = 7,994\text{\AA}$). Cette phase est une succession de plans $\text{Li}_{0,33}\text{Co}_{0,66} / \text{O} / \text{Li}_{0,66}\text{Co}_{0,33} / \text{O}$ perpendiculaires à la direction [111] du système cubique¹⁰. Elle ne sera pas obtenue dans notre étude.

I.2 Croissance des dépôts de LiCoO_2 et caractérisation physique

I.2.a Synthèse de la cible

Les dépôts de LiCoO_2 ont été réalisés par ablation laser pulsé avec un laser KrF à $\lambda = 248\text{nm}$. La cible utilisée pour les dépôts a été réalisée à partir d'un mélange stœchiométrique d'acétate de lithium $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ et d'acétate de cobalt tétrahydraté $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, broyé puis recuit 72h à 850°C sous air. La poudre a alors été pastillée (pression uniaxiale) puis compactée thermiquement à 1000°C pendant 24h. Ceci permet d'atteindre une compacité de 78%. Il a déjà été observé une perte d'oxygène ou de lithium, c'est pourquoi la pastille a été recouverte d'une fine quantité de poudre sacrificielle du même produit pendant la durée du traitement thermique. Aucune impureté n'a été observée sur la cible par diffraction des rayons X (Figure 7). Les paramètres de maille affinés obtenus sont $a = 2,8132(2)\text{\AA}$ et $c = 14,0412(8)\text{\AA}$.

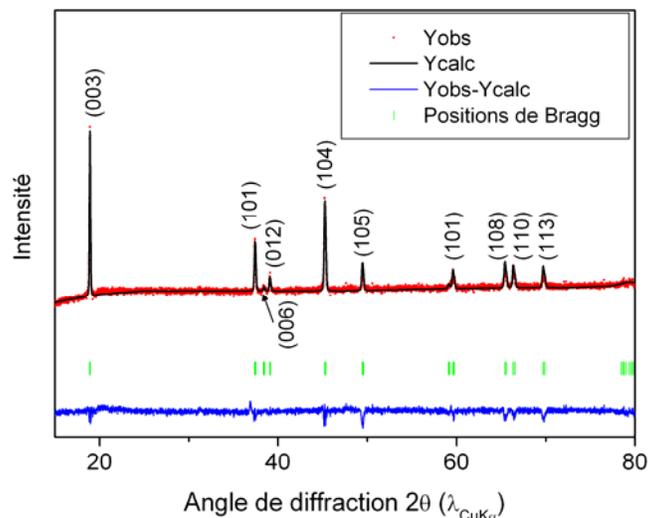


Figure 7: affinement d'un diagramme de diffraction des rayons X d'une cible de LiCoO_2 obtenue à partir d'un mélange stœchiométrique d'acétate de lithium et d'acétate de cobalt (850°C pendant 72h) puis pastillée et enfin compactée thermiquement à 1000°C pendant 24h. L'affinement est également présenté ainsi que la différence entre le diagramme observé et les valeurs calculées. Les bâtonnets sous les courbes correspondent aux positions de Bragg calculées.

I.2.b Paramètres de dépôt optimisés

La première étape a été d'optimiser les paramètres de dépôt pour obtenir un film ayant les meilleures propriétés électrochimiques. Les caractérisations électrochimiques seront donc prépondérantes pour le choix des paramètres de dépôt (cf. paragraphe I.4). Mais avant toute chose, les films ont été caractérisés par diffraction des rayons X, Raman et MET afin d'obtenir des informations indispensables d'un point de vue structural et morphologique.

Les premiers tests ont été réalisés en s'appuyant sur des résultats préliminaires obtenus au laboratoire lors de la thèse de F. Sauvage¹¹ sur un laser excimer KrF ($\lambda = 248\text{nm}$). En effet, on rencontre dans la littérature un nombre important de couches minces de LiCoO_2 avec des conditions de dépôt en PLD parfois assez différentes. Si les tendances sont souvent les mêmes, vu les problèmes de reproductibilité de cette technique de dépôt, il est plus approprié de se baser sur des études qui ont été faites dans la même chambre de dépôt.

Un des grands avantages de la technique PLD est qu'elle permet généralement, une fois les paramètres optimisés, d'obtenir des films dont la composition est très proche de celle de la cible, si cette dernière ne contient pas trop d'éléments volatiles. C'est évidemment le cas pour la plupart des matériaux de notre étude, de par leur caractère lithié : suivant les conditions utilisées, les couches minces auront probablement tendance à être légèrement sous-stœchiométriques en lithium par rapport à la cible. Une des solutions à ce problème consiste dans l'utilisation d'un rapport Li/Co supérieur à 1 dans la cible pour compenser la perte de lithium^{12,13}. Comme les résultats en terme d'électrochimie ne sont pas fortement améliorés avec cette solution, nous avons préféré partir d'une cible stœchiométrique, et ajuster au mieux les paramètres pour obtenir la meilleure signature électrochimique (cf. paragraphe I.4). La température et la pression d'oxygène se sont révélées comme les paramètres les plus importants à contrôler. Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres optimisés :

P(O₂)	Ts	D_{c-s}	Fréquence	Energie	Temps de dépôt	Substrat
2.10 ⁻¹ mbar	500°C	4cm	5-10Hz	180mJ	30-60min	Verre, Si, Acier

Tableau 3: Paramètres de croissance par PLD des couches minces de LiCoO_2 avec un laser excimer KrF ($\lambda = 248\text{nm}$).

Les paramètres de Fréquence (5 et 10Hz) et de temps (30min et 60min) affectent seulement l'épaisseur : aucune différence significative n'a été observée en termes de cristallinité ou d'orientation des couches. Les substrats utilisés sont fonction de la technique

de caractérisation utilisée. Ces paramètres permettent d'obtenir des films dont l'épaisseur varie entre 150 et 450nm.

I.2.c Caractérisation par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman

La Figure 8 présente les diagrammes de diffraction des rayons X typiques pour des films de LiCoO_2 déposés sur verre (a) et sur acier 316 (b) dans les conditions évoquées dans le Tableau 3 ($t = 60\text{min}$ et $f = 10\text{Hz}$). Ces diffractogrammes sont représentatifs des films déposés dans ces conditions : seuls deux pics attribuables à LiCoO_2 sont visibles à $2\theta = 18,88^\circ$ et $38,39^\circ$ pour le verre et un seul à $2\theta = 18,88^\circ$ pour l'acier. La seule présence de ces deux pics ne permet pas de choisir entre la phase basse- température et la phase haute-température.

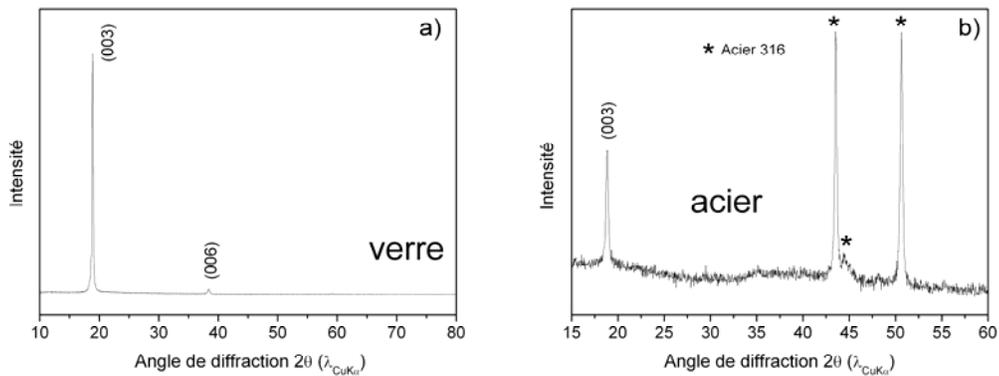


Figure 8: Diagramme de diffraction des rayons X pour un film mince de LiCoO_2 déposé sur a) un substrat de verre (60min et 10Hz) et b) un substrat d'acier 316. L'indexation indiquée sur la figure correspond au groupe d'espace R-3m, caractéristique de la phase LiCoO_2 -HT. Cette indexation a été rendue possible au regard des résultats de spectroscopie Raman (Figure 9).

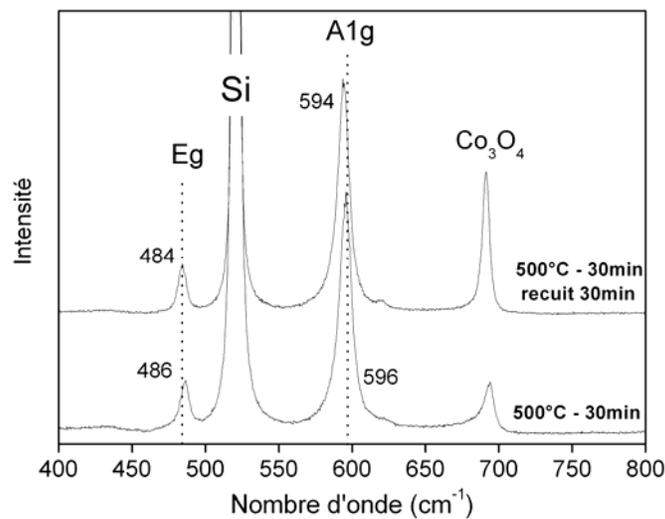


Figure 9: spectres Raman d'un film de LiCoO_2 déposé sur Si dans les conditions du Tableau 3, avant et après un recuit de 30 min à 600°C .

La spectroscopie Raman permet de différencier facilement les deux phases : il est en effet attendu 4 bandes pour la forme BT (autour de 445, 478, 583 et 603 cm^{-1}), et seulement 2 pour la forme HT¹⁴. Les spectres Raman de la Figure 9 mettent clairement en évidence deux bandes autour de 485 cm^{-1} (mode de torsion Co-O-Co E_g) et autour de 596 cm^{-1} (mode d'étirement Co-O A_{1g}), caractéristiques de LiCoO_2 -HT dans les mêmes conditions de dépôt que le film de la Figure 8, ou ayant subi un recuit supplémentaire de 30 min.

Au vu des résultats Raman, le diffractogramme de la Figure 8 peut être indexé avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$, puisque les mesures sont venues confirmer la prépondérance de la phase HT dans le film. La réflexion autour de 18,88° (quel que soit le substrat) correspond donc aux plans (003) et celle autour de 38,39° (pour le verre) aux plans (006). La présence de la réflexion (003) pour ces films indique, dans les limites de la sensibilité de l'appareil, que la majorité des grains est alignée avec ses plans (003) parallèles au substrat, c'est-à-dire que tous les grains ont leur axe c normal au plan du substrat. Cette orientation préférentielle selon la direction [003] est indépendante du substrat même si ici les films sont moins bien cristallisés sur acier (Figure 8.b).

Par ailleurs, si aucune trace d'impuretés de type oxyde de cobalt n'a été détectée aux rayons X, la spectroscopie Raman montre bien la présence de Co_3O_4 (bande caractéristique autour de 690 cm^{-1}), confirmant une probable sous-stœchiométrie en lithium des films déposés. On peut aussi remarquer que le recuit de films de LiCoO_2 n'apparaît pas comme étant utile puisqu'il augmente la quantité de Co_3O_4 présent. C'est pourquoi, par la suite, aucun post-traitement thermique ne sera reproduit.

Pour obtenir des informations plus précises sur la structure et la morphologie de ces films, ces derniers ont été étudiés en MET.

I.3 Caractérisation en MET des couches de LiCoO_2

I.3.a Dépôt de LiCoO_2 sur Si

Un échantillon provenant d'un film déposé sur Si dans les conditions du Tableau 3 ($t = 60$ min, $f = 10\text{Hz}$) a été extrait et aminci par faisceau d'ions focalisé (FIB ; cette technique sera largement utilisée au cours de ce travail et est présentée dans la Partie C de ce mémoire), afin d'obtenir une lame suffisamment mince pour être étudiée en MET.

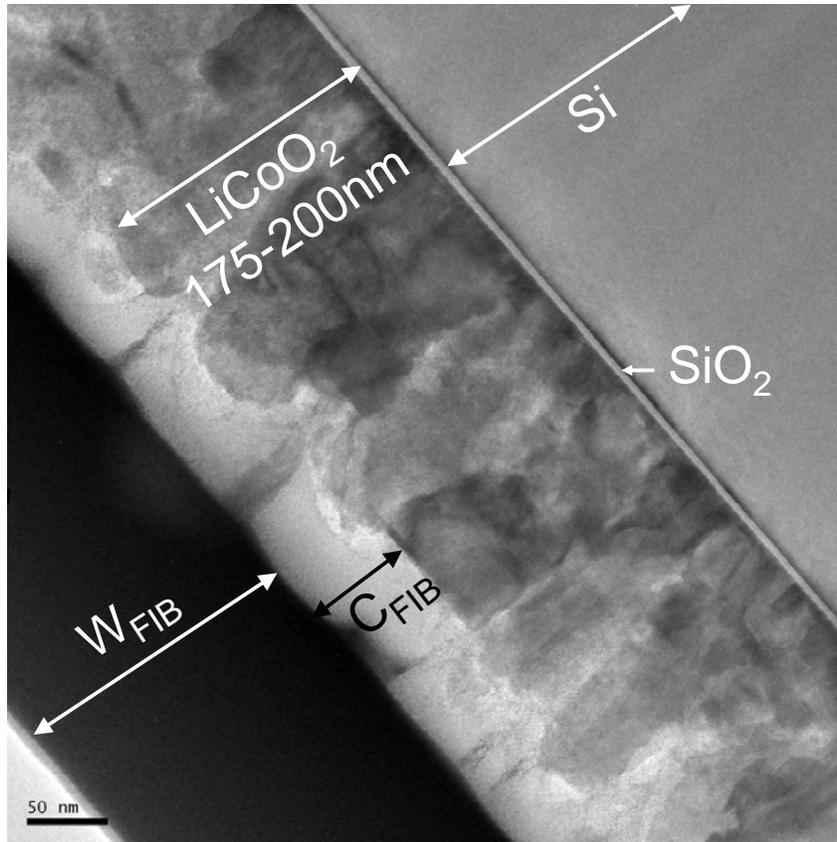


Figure 10: image d'une coupe transverse (FIB) d'une couche mince de LiCoO_2 déposée sur un substrat de Si (recouvert d'une fine couche de SiO_2). W_{FIB} et C_{FIB} représentent respectivement des couches de tungstène et de carbone déposées avant le début de l'extraction dans le FIB pour protéger l'échantillon.

La Figure 10 montre une image de la coupe transverse obtenue. Les ions gallium utilisés pendant la découpe pouvant créer des dommages importants dans la couche d'intérêt (implantation ionique, phénomène d'amorphisation, ...cf. description de la technique partie C), deux couches protectrices sont préalablement déposées, une de carbone (C_{FIB}) et une de tungstène (W_{FIB}). Suivant la rugosité de la surface, l'épaisseur du film de LiCoO_2 varie entre 175nm et 200nm. Le film semble être légèrement poreux, mais cette porosité est difficile à quantifier.

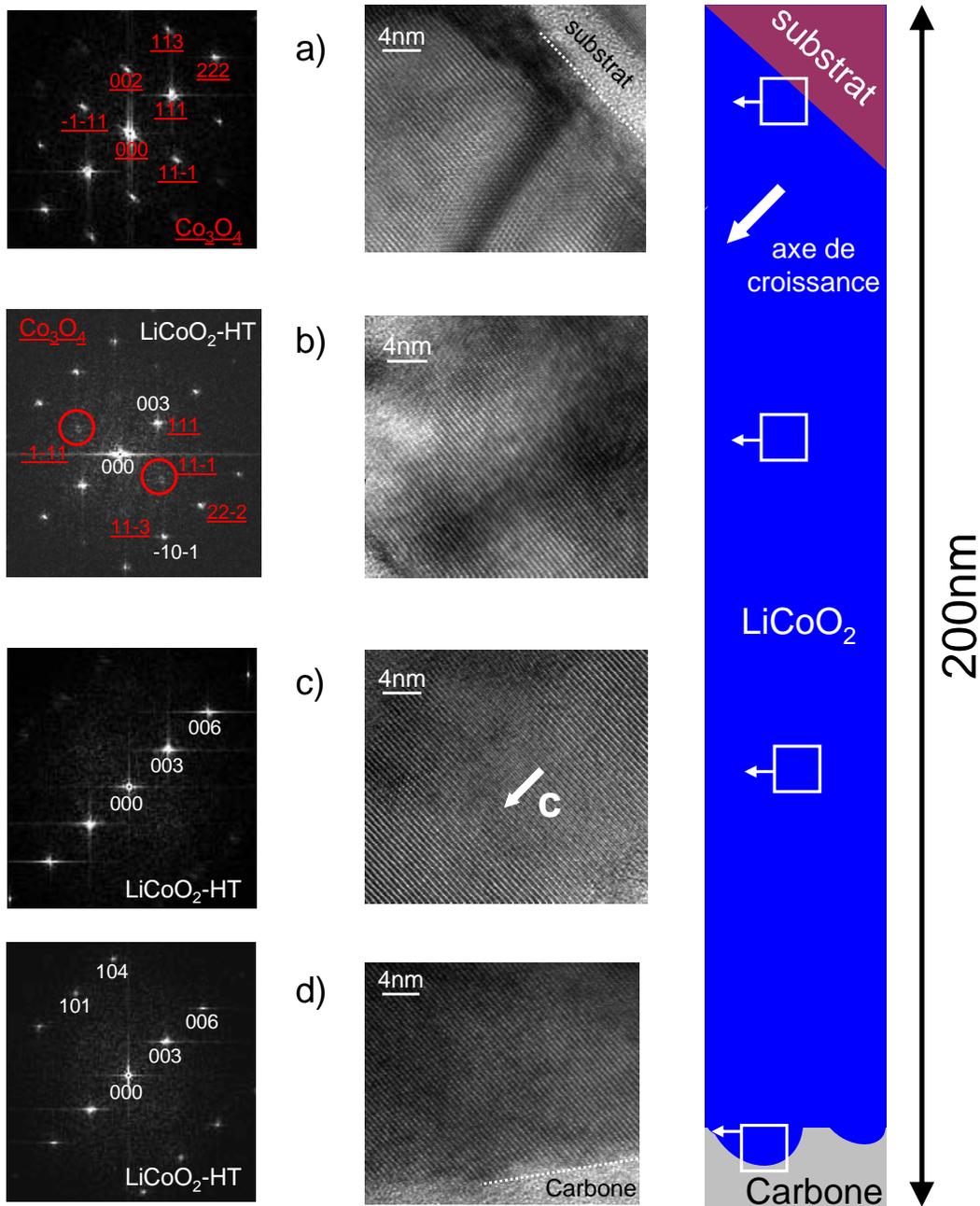


Figure 11: au centre sont représentées des images de microscopie électronique en transmission haute résolution dont la localisation dans l'épaisseur de la couche est indiquée sur le schéma de droite. Sur la gauche sont représentées les transformées de Fourier rapides correspondantes où les indexations concernent soit la phase $\text{LiCoO}_2\text{-HT}$ soit la phase Co_3O_4 .

La Figure 11 montre des images Haute-Résolution (au centre) à différents endroits dans l'épaisseur de la couche de LiCoO_2 . Pour chaque image, la transformée de Fourier rapide (FFT) correspondante est représentée à gauche. A première vue, l'imagerie HR ne met pas en évidence de différences significatives selon l'épaisseur de la couche : une orientation préférentielle est clairement visible puisque des plans parallèles à la surface du substrat sont

présents, que ce soit lors des premiers stades de croissance (Figure 11.a) ou bien dans la partie la plus proche de la surface (Figure 11.d). Au regard des résultats obtenus par diffraction des rayons X, il est légitime de penser que ces plans appartiennent tous à la famille $\{00l\}$ avec $l = 3n$, n étant un entier. A l'inverse, les transformées de Fourier présentent des différences évidentes, notamment si l'on compare celles obtenues sur la partie la plus proche du substrat avec celles de la partie la plus éloignée (a et d).

Pour la partie la plus proche du substrat (Figure 11.a), il est impossible d'indexer la transformée de Fourier dans la maille rhomboédrique de $\text{LiCoO}_2\text{-HT}$ de groupe d'espace $R\bar{3}m$ comme il avait été envisagé dans un premier temps. Les spectres Raman de la Figure 9 indiquent clairement la présence d'impuretés de Co_3O_4 , et il est fort probable que les spots puissent correspondre à cette phase. Co_3O_4 cristallise dans une maille cubique de groupe $Fd\bar{3}m$ ($a = 8,083 \text{ \AA}$), qui permet effectivement d'indexer la transformée de Fourier de la Figure 11.a.

Si on poursuit l'observation le long de l'épaisseur de la couche (Figure 11.b), on distingue deux réseaux de spots sur la FFT : un très intense, et un moins intense (spots encerclés en rouge), imbriqués l'un dans l'autre.

Le réseau le plus intense est facilement indéxable comme étant la phase $\text{LiCoO}_2\text{-HT}$. Mais si l'on considère le réseau complet de spots, regroupant les spots les plus intenses et ceux de moindre intensité, on peut indexer celui-ci comme étant la phase Co_3O_4 de la même manière que sur la Figure 11.a. Les spots de forte intensité sont donc indexables avec les deux phases. En effet, les distances inter-réticulaires de certains plans des deux phases sont très proches, et cela rend difficile leur distinction : par exemple la distance inter-réticulaire des plans (003) de $\text{LiCoO}_2\text{-HT}$ et des plans (111) de Co_3O_4 est d'environ $4,67 \text{ \AA}$.

Les relations d'orientation définie et reproductible des deux réseaux de spots de la phase $\text{LiCoO}_2\text{-HT}$ et Co_3O_4 est preuve d'un caractère topotactique entre les deux phases.

Plus le film est épais, moins la phase Co_3O_4 est présente. C'est pour cela que sur les Figure 11.c) et Figure 11.d), seule la phase lamellaire $\text{LiCoO}_2\text{-HT}$ est présente, toujours caractérisée par son orientation préférentielle selon la direction [003]. Il semble donc que les impuretés de Co_3O_4 , qui avaient été déjà mises en évidence par spectroscopie Raman, soient plus fréquentes dans les parties plus proches du substrat, au début de la croissance du film.

Une réactivité du lithium de LiCoO_2 avec SiO_2 présent en surface du Si (Figure 10), pourrait expliquer la concentration du Co_3O_4 dans les parties proches du substrat. La température élevée de dépôt (500°C) peut engendrer une diffusion des éléments, notamment du Li, pour former par exemple des phases de type Li_2SiO_3 .

Lorsque la couche croît, la phase Co_3O_4 a bien tendance à disparaître, ce qui appuie l'hypothèse précédente. Celle-ci est également renforcée par le fait qu'un recuit d'une demi-heure à 500°C augmente significativement la concentration en Co_3O_4 comme le montre l'évolution du signal en spectroscopie Raman (Figure 9).

L'hypothèse la plus souvent avancée en ablation laser est une perte de Li (élément léger) lors du transport de matière sous forme de plasma. Elle n'est pourtant pas satisfaisante ici puisqu'alors la répartition du Co_3O_4 dans la couche devrait être plus homogène.

I.3.b Dépôt de LiCoO_2 sur acier

Une lame mince provenant d'un film déposé sur acier 316 dans les conditions du Tableau 3 ($t = 60\text{min}$, $f = 10\text{Hz}$) a été préparée par FIB de la même façon que pour le dépôt sur Si.

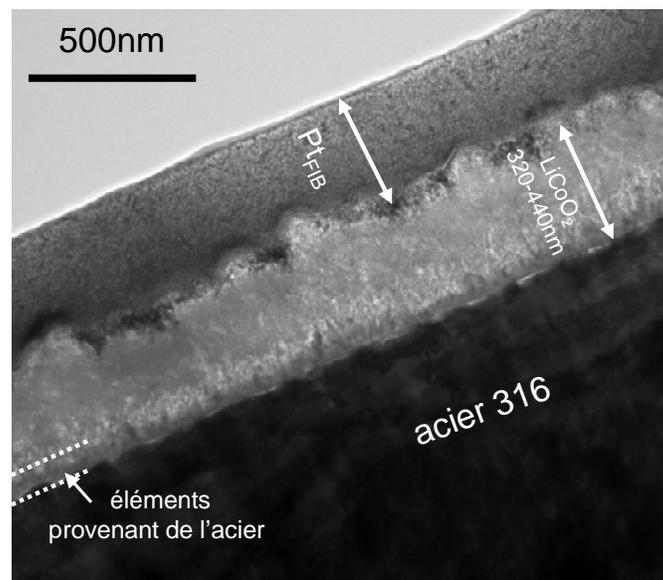


Figure 12: image de MET d'une coupe transverse (FIB) d'une couche mince de LiCoO_2 déposée sur un substrat d'acier d'acier 316 poli. Pt_{FIB} représente une couche de platine déposée avant le début de l'extraction dans le FIB pour protéger.

Plusieurs constatations s'imposent à partir de l'image MET de cette couche présentée en Figure 12 : tout d'abord, malgré des conditions indentiques, la couche est plus épaisse ici (de 320 à 440nm) qu'elle ne l'était sur Si, montrant encore les problèmes de reproductibilité de la technique d'ablation laser (il est fort peu probable que la nature du substrat entre en

considération ici). Par contre le film est beaucoup plus rugueux, tout comme la surface du substrat, et il est cette fois ci probable qu'un lien de cause à effet existe entre ces deux observations. Les deux lignes pointillées indiquent une couche plus sombre au sein de la couche de LiCoO_2 , assez fine (moins de 50nm), proche du substrat, et qui contient les éléments caractéristiques de l'acier (Fe, Ni, Cr), prouvant ainsi que la température de dépôt est suffisante pour initier une diffusion des éléments entre les couches. *A contrario*, la présence de Co_3O_4 n'a pas pu être mise en évidence.

L'effet le plus frappant vient finalement de l'orientation cristallographique des cristallites. Si le diagramme de diffraction des RX montre une orientation préférentielle évidente selon la direction [003], certaines parties du film présentent une orientation plus aléatoire, comme le montrent l'image HR (Figure 13.a) et la FFT correspondante (Figure 13.b) d'une partie de la couche. On retrouve en effet des cristallites ayant une orientation très différente sur l'image HR, ce qui est confirmé par la FFT, où l'on retrouve aussi bien les plans (003) mais également (101). La couche est aussi globalement bien moins cristallisée qu'elle ne l'était sur le silicium, ce qui confirme les mesures par diffraction des RX.

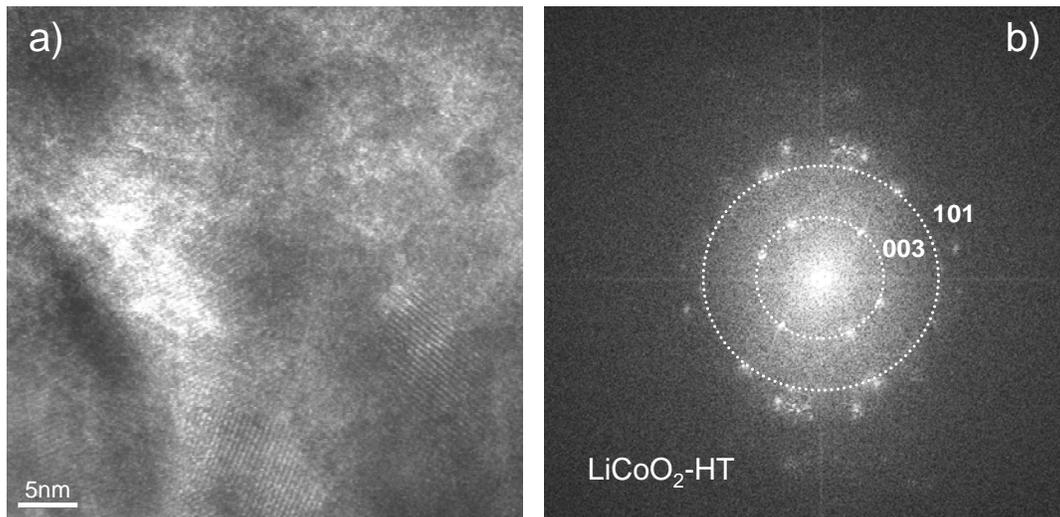


Figure 13: a) image MET-HR d'une couche de LiCoO_2 déposée sur un substrat d'acier 316 poli. b) Transformée de Fourier rapide correspondante.

La nature du substrat a donc ici clairement influencé la morphologie, la cristallinité des films de LiCoO_2 , ainsi que l'orientation cristallographique des grains.

I.4 Caractérisation électrochimique des couches de LiCoO_2

I.4.a Rappels bibliographiques

Les films déposés par PLD dans les conditions données dans le Tableau 3 sont donc bien orientés selon la direction [003], même si l'effet est plus notoire sur le silicium. Il a déjà été publié que la structure particulière en lamelles de LiCoO_2 , conjuguée à cette orientation des plans de diffusion parallèlement au substrat pouvait avoir une influence considérable sur les performances électrochimiques des couches considérées, en modifiant la cinétique de diffusion des ions Lithium dans la couche et le transfert de charge à l'interface LiCoO_2 / électrolyte (qu'il soit liquide ou solide) ^{5,12, 15, 16, 17, 18}.

La Figure 14 illustre le mécanisme d'intercalation du lithium dans une couche de LiCoO_2 dont l'orientation préférentielle est [003], et la Figure 15 schématise ce même mécanisme pour des grains orientés [104] que l'on retrouve en grande quantité dans des couches ne présentant pas d'orientation préférentielle.

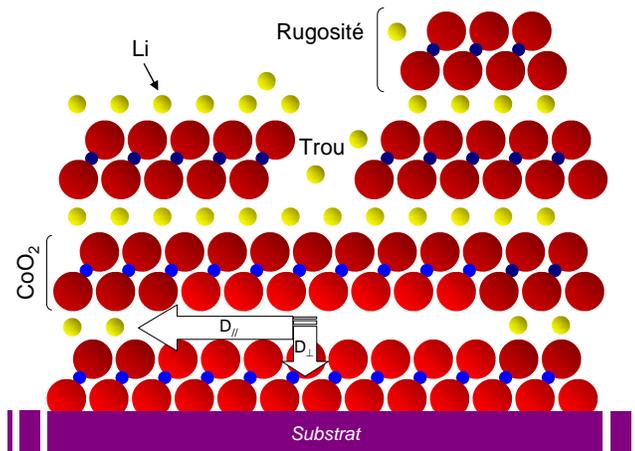


Figure 14: Intercalation et diffusion du Lithium dans une couche de LiCoO_2 orientée préférentiellement selon l'axe c .⁵

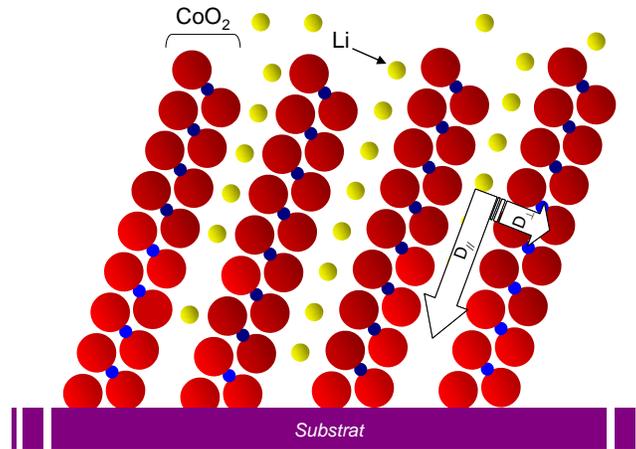


Figure 15: Diffusion du Lithium dans un plan (104) présent lorsque l'orientation du film de LiCoO_2 est aléatoire⁵

Un alignement parallèle des plans de diffusion du lithium par rapport au substrat (comme c'est le cas pour nos films, Figure 14) n'est à priori pas favorable à la diffusion des ions dans la couche : les mécanismes d'intercalation-désintercalation du lithium sont rendus difficiles et la relaxation du potentiel est lente, la diffusion se faisant majoritairement par les joints de grain. On se rend compte de la difficulté d'intercaler le lithium dans la totalité du film, et donc de la difficulté de retirer l'entière capacité (on peut calculer le pourcentage d'utilisation du film, c'est-à-dire le pourcentage du film en volume, réellement concerné par l'intercalation du lithium). La différence est évidente pour des films n'ayant pas une orientation préférentielle (Figure 15) : pour des grains orientés selon [104], la diffusion du lithium ne se fait plus majoritairement par les joints de grain, et de ce fait il serait possible d'utiliser une plus grande partie du film, exacerbant ainsi les performances électrochimiques (notamment la capacité délivrée, mais aussi la puissance).

D'après Bates et al.⁵, l'épaisseur de la couche semble avoir une influence importante sur l'orientation du film : une étude assez complète sur LiCoO_2 déposé par rf magnetron sputtering a montré que pour des épaisseurs supérieures à $1\mu\text{m}$, il était possible d'obtenir plus de 90% de grains orientés selon [101] et [104] et moins de 10% selon [003]. Lorsque l'épaisseur décroît, les grains s'orientent de plus en plus selon [003] (100% de grains orientés selon cette direction pour des films d'environ 50nm d'épaisseur). L'orientation des films est contrôlée par la possibilité de minimiser l'énergie de tension volumique, qui gouverne pour des films épais, ou bien de minimiser l'énergie surfacique, qui gouverne pour des films plus minces. Pour réduire cette tension volumique, les grains auront tendance à s'orienter selon les plans (hkl) présentant l'énergie de tension volumique la plus faible. Hart et Bates ont calculé, grâce à un modèle de la maille de LiCoO_2 , que l'énergie de tension volumique des plans (003)

était très grande devant celles des plans (104) et (101), confirmant une orientation non préférentielle pour des films épais. Iriyama et al.¹² ont fait le même constat que Bates, puisque pour des couches déposées par PLD, l'orientation préférentielle selon [003] diminue lorsque l'épaisseur des films augmente. Si la tendance est la même, les valeurs sont quant à elles différentes puisqu'à 250 nm les grains sont encore majoritairement orientés selon [003]. Il semble, d'après la littérature, que la PLD permette (peut-être à cause des énergies utilisées) d'obtenir des films orientés [003] ayant une épaisseur plus importante qu'avec des films déposés par sputtering (pour lesquels une orientation aléatoire est le plus souvent obtenue).

I.4.b Voltampérométrie cyclique

Les tests électrochimiques vont être réalisés sur des films déposés sur acier 316, qui ont une orientation préférentielle selon la direction [003] moins importante que ceux déposés sur Si. Des défauts en surface, de type porosité, trou, rugosité, ou crevasse peuvent améliorer l'intercalation du lithium entre les feuillets, comme le montre la Figure 11 et comme l'illustre la Figure 14. Ceci a déjà été observé pour des films extrêmement orientés déposés sur des substrats d'acier inoxydable polis⁶.

Une feuille de lithium est utilisée en électrode négative et un mélange $\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DMC}$ (1: 1 en vol.) en tant qu'électrolyte. Afin de vérifier la signature électrochimique de la couche déposée, des mesures de voltampérométrie cyclique entre 3,5 et 4,2 V vs. Li^+/Li^0 ont été réalisées à une vitesse de balayage de 0,1mV/s (Figure 16).

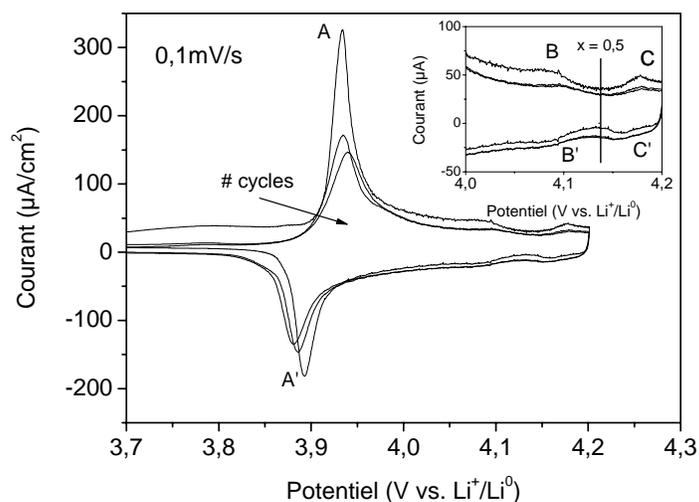


Figure 16: voltampérométrie cyclique ($v = 0,1\text{mV/s}$) réalisée sur un film de LiCoO_2 déposé sur acier dans les conditions du Tableau 3 ($f = 10\text{Hz}$, $t = 1\text{h}$)

Cette technique permet d'identifier rapidement, par le positionnement des pics d'oxydo-réduction, la nature de la couche étudiée. Trois pics redox sont clairement visibles lors des 3 cycles présentés sur la courbe. Le couple A/A' autour de 3,9V vs. Li^+/Li^0 est attribué à la transition de phase du premier ordre entre deux différentes phases hexagonales dans la gamme $0,94 \geq x \geq 0,75$ de Li_xCoO_2 , que l'on appelle la région de co-existence des deux phases¹⁹. Ces pics sont relativement fins (largeur à mi-hauteur de 24mV pour A et de 28mV pour A') et la polarisation n'est que de 41mV. Au-delà de 4V vs. Li^+/Li^0 , un mécanisme monophasique d'intercalation / désintercalation du lithium a lieu : les pics B/B' (vers 4,09V vs. Li^+/Li^0) correspondent à une transition d'une phase hexagonale vers une phase monoclinique, puis de nouveau vers une phase hexagonale (C/C' autour de 4,17V vs. Li^+/Li^0). Ces mesures confirment que les couches obtenues dans ces conditions correspondent bien à LiCoO_2 -HT (pour la phase BT, le couple A/A' est situé à un potentiel moins élevé et la polarisation est nettement plus importante).

I.4.c Profil de charge-décharge en mode galvanostatique

Afin de caractériser les capacités et la tenue en cyclage des couches de LiCoO_2 déposées dans les conditions du Tableau 3, des mesures en mode galvanostatique ont été réalisées. La Figure 17 et la Figure 18 présentent respectivement le 2^e cycle et le 100^e cycle d'un film de 175nm d'épaisseur sous l'action d'un courant de 50 μA , soit une densité de courant de 38 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (le régime associé est d'environ 1,5C, soit un lithium inséré en 40min).

La Figure 17 montre clairement qu'il est possible de retirer approximativement 100% de la capacité théorique lors de la 2^e décharge, comme l'indique le pourcentage d'utilisation de LiCoO_2 sur cette même figure. Ce pourcentage a été évalué en approximant plusieurs paramètres tels que la surface d'échange de l'électrode (surface macrométrique du substrat 1,328 cm^2) ou encore l'épaisseur de la couche (film supposé homogène sur la surface du substrat, $e = 0,175\mu\text{m}$) et en supposant que le film ait une densité optimale théorique de 5,05 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Malgré toutes ces limitations, ces résultats viennent contredire les nombreuses publications que nous avons évoquées avant, où des films extrêmement orientés ne proposaient qu'entre 25 et 60% d'utilisation de LiCoO_2 ¹². Ces résultats rejoignent plutôt ceux que l'on peut retrouver dans d'autres études, qui ne mettent pas en avant une trop grande différence de performances électrochimiques entre des films orientés ou non^{11,20}. Cela peut s'expliquer par la morphologie de surface des films déposés sur acier poli qui présentent des

défauts importants, de type craquelures, rugosité, facilitant la diffusion du lithium dans la couche, surtout en présence d'un électrolyte liquide.

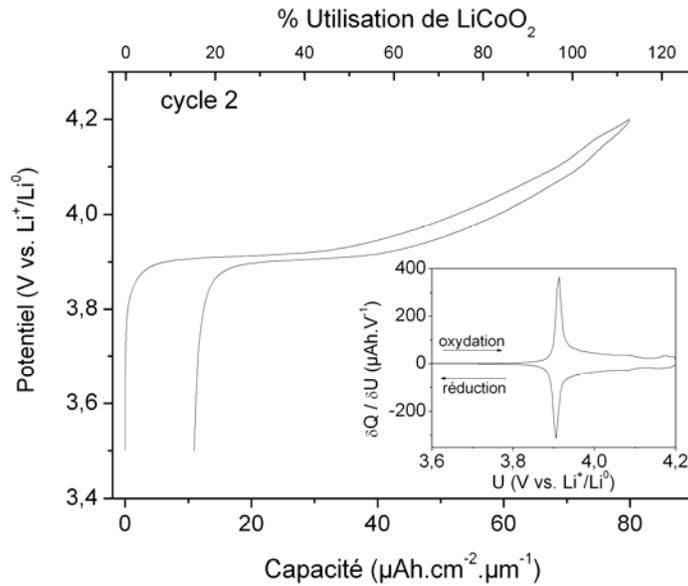


Figure 17: Courbe d'intercalation / désintercalation (2^e cycle de charge / décharge) de lithium pour un film de LiCoO_2 de 175nm d'épaisseur, en mode galvanostatique avec une densité de courant de $38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (régime associé 1,5C). Le voltamogramme en médaillon correspond à la courbe dérivée de la capacité (en μAh) par rapport au potentiel.

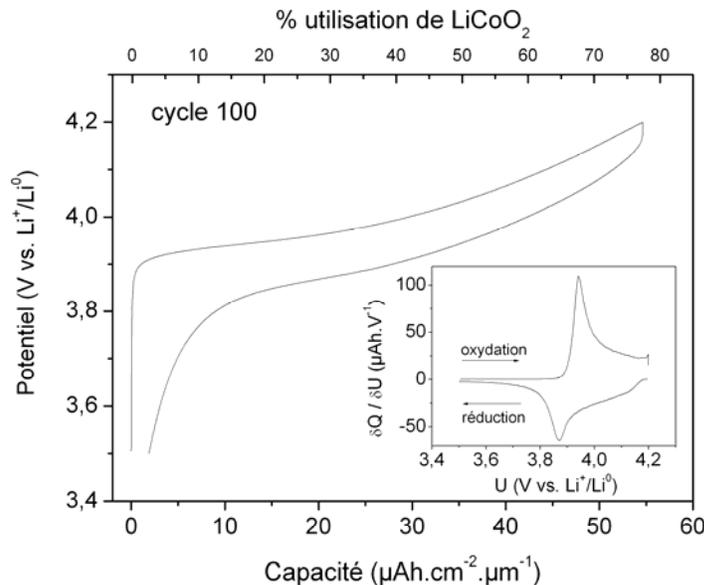


Figure 18: Courbe d'intercalation / désintercalation (100^e cycle de charge / décharge) de lithium pour un film de LiCoO_2 de 175nm d'épaisseur, en mode galvanostatique avec une densité de courant de $38\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (régime associé 1,5C). Le voltamogramme en insert correspond à la courbe dérivée de la capacité (en μAh) par rapport au potentiel.

La courbe dérivée de la capacité par rapport au potentiel met en évidence le mécanisme d'intercalation-désintercalation comme il a pu être décrit à partir du voltamogramme de la

Figure 16 : les deux pics redox de la transition de phase hexagonale sont bien présents autour de 3,91V vs. Li^+/Li^0 (seulement 7mV de polarisation), ainsi que les pics entre 4 et 4,2V vs. Li^+/Li^0 correspondant au passage de la phase hexagonale vers une phase monoclinique et inversement. A noter que la capacité irréversible, entre la charge et la décharge est encore très importante au 2^e cycle (plus de $10\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) et peut être attribuée à une dégradation de l'électrolyte (création d'une SEI).

Après 100 cycles, la capacité diminue nettement, puisque le film ne délivre plus qu'environ $50\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ en décharge, soit environ 75% de l'utilisation de LiCoO_2 . Ceci peut être en partie expliqué par une polarisation beaucoup plus importante après 100 cycles, puisqu'elle atteint 70mV, empêchant ainsi de parvenir à la transition monoclinique. La Figure 19 montre l'évolution de la capacité délivrée en fonction du nombre de cycles.

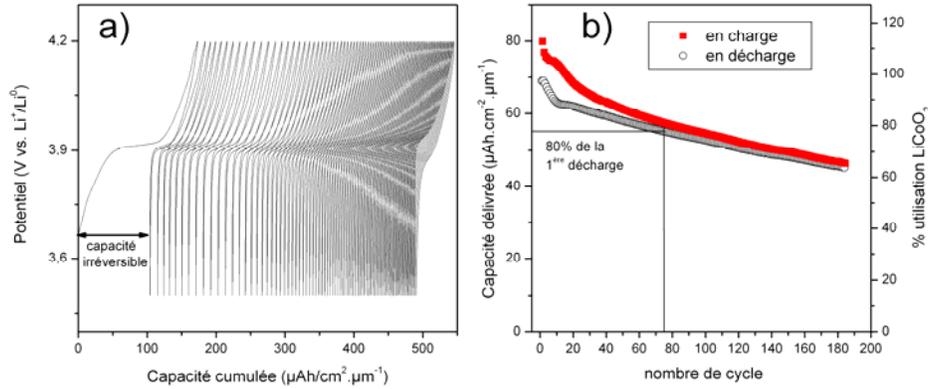


Figure 19: a) courbes de charge / décharge en mode galvanostatique ($j = 38\mu\text{A}/\text{cm}^2$) d'un film de LiCoO_2 . La capacité représentée en abscisse est la capacité cumulée. b) évolution des capacités délivrées en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles.

La perte de capacité est assez importante tout au long du cyclage du film (environ 1% par cycle sur les 9 premiers cycles puis entre 0,15 et 0,25% pour les suivants). La chute en capacité a d'abord été expliquée par des complications liées aux diverses transformations structurales ayant lieu lors de l'intercalation du lithium dans la couche de LiCoO_2 , notamment des complications associées à la distorsion monoclinique entre 4 et 4,2 V vs. Li^+/Li^0 . Le passage d'une maille hexagonale à une maille monoclinique et les changements de paramètres qui l'accompagnent (phase monoclinique : $a = 4,90\text{\AA}$, $b = 2,81\text{\AA}$, $c = 5,05\text{\AA}$ & $\beta = 108,3\text{\AA}$; phase hexagonale : $a = 2,82\text{\AA}$ & $b = 14,08\text{\AA}$)²¹ provoqueraient des contraintes mécaniques dans la couche, affectant sévèrement la tenue en capacité. Pour autant, Kim et al.²² ont montré que la tenue en capacité était également drastiquement affectée, même en arrêtant l'intercalation avant ces transformations de phases (à 4V vs. Li^+/Li^0), montrant que la seule

dégradation liée aux changements structuraux ne suffisait pas à expliquer cette chute de la capacité. Plus probablement, une augmentation de l'impédance de la cellule, que ce soit de la résistance de transfert de charge ou celle liée à la conduction des électrons (effet d'amorphisation du film), est attendue au fur et à mesure des cycles charge / décharge. Pour autant, après 75 cycles, la capacité est d'environ 80% de celle délivrée à la première (et deuxième) décharge, et montre que ces films ont des performances suffisantes, notamment dans le cadre de notre étude.

A noter que les films de LiCoO_2 seront déposés à l'aide d'un laser Nd :YAG ($\lambda = 266\text{nm}$) dans les microbatteries. Les dépôts de LiCoO_2 avec un tel laser ont déjà été rapportés par le groupe du Pr. Kawamura^{23,24}. Les performances électrochimiques sont relativement similaires. Ce laser permet, pour des temps de dépôt équivalents, d'obtenir des épaisseurs de film supérieures : ainsi les couches de LiCoO_2 pourront atteindre des épaisseurs jusqu'à 700 nm, ce qui aura tendance à diminuer encore l'orientation préférentielle de LiCoO_2 suivant la direction [003]. Ci-dessous sont reprises les conditions de dépôt de ce matériau avec un laser Nd :YAG.

P(O ₂)	T _s	D _{c-s}	Energie	Temps de dépôt
2.10^{-1}mbar	500°C	5cm	0,6W	60min

Tableau 4: Paramètres de croissance par PLD des couches minces de LiCoO_2 avec un laser Nd :YAG ($\lambda = 266\text{nm}$) qui sera utilisé pour les dépôts de ce matériau dans les microbatteries (p.122).

Des films orientés selon la direction [003], déposés sur un autre substrat (Pt / Cr / SiO_2 par exemple comme le seront les couches de LiCoO_2 dans les microbatteries étudiées par la suite) pourraient avoir des capacités moins importantes, la diffusion du lithium pouvant être limitée par l'orientation des grains et l'absence de défauts de surface. Cependant, dans le cas des microbatteries, faut-il vraiment s'inquiéter de l'orientation et des performances électrochimiques de LiCoO_2 ? Pas vraiment si l'on considère que, quoi qu'il arrive, les performances de ces systèmes seront limitées par leur résistance élevée, due à la faible conductivité ionique de la partie électrolytique et à la résistance de transfert de charge élevée des interfaces solide-solide, entre les électrodes et l'électrolyte. Ainsi, les films obtenus ont des performances suffisantes au regard de ce que nous souhaitons obtenir (une microbatterie préparée dans un laps de temps assez restreint et ayant des propriétés électrochimiques correctes) et les conditions de dépôt sont validées pour la suite.

Les films de LiCoO_2 constitueront les films de choix pour les microbatteries fabriquées ultérieurement, notamment lors des caractérisations par microscopie. Il était donc important de les décrire précisément. Il a également été envisagé d'utiliser la phase spinelle $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ comme électrode positive de microbatteries. Dans un premier temps, cette phase a été étudiée sous sa forme massive. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

II $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$: matériau d'électrodes positives à haut potentiel pour microbatterie – étude préliminaire sur le matériau massif

Pour pallier les problèmes de stabilité de LiMn_2O_4 au cours des cycles successifs de charge-décharge, une des méthodes consiste à substituer une partie du manganèse par un autre métal de transition, tel que Ni^{25} , Cr^{26} , Co^{27} , Fe^{28} , Cu^{29} ... Au début, ces matériaux n'étaient d'ailleurs étudiés qu'en vue d'une amélioration de la rétention de capacité, et seule la capacité spécifique du couple $\text{Mn}^{+IV}/\text{Mn}^{+III}$ était considérée. Mais en plus de fournir une meilleure stabilité structurale, ces matériaux offrent un potentiel d'insertion du lithium élevé, proche des 5V vs. Li^+/Li^0 , conséquence directe de la présence du métal de transition substitué^{30,31}. Parmi tous ces nouveaux matériaux qui sont apparus comme électrodes positives potentielles, les oxydes mixtes Ni-Mn de type $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ sont vite apparus comme les plus attractifs, et notamment la phase spinelle $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, de par sa stabilité sur des cycles répétés mais aussi pour sa capacité relativement élevée, avec près de 147mAh/g, correspondant à l'oxydation à 4,7-4,75V vs. Li^+/Li^0 du nickel (II) en nickel (III), puis en nickel (IV)³¹. L'intérêt supplémentaire de cette composition par rapport à d'autres oxydes mixtes Ni-Mn est que le manganèse reste majoritairement dans un état d'oxydation +IV, évitant les problèmes engendrés par la distorsion de Jahn-Teller du Mn^{+III} qui constituait un problème récurrent pour la tenue en capacité de LiMn_2O_4 .

Ce matériau, qui a été assez largement étudié sous sa forme massive pour ces propriétés électrochimiques, reste encore minoritairement étudié en couche mince^{32,33,34}. Son intégration dans une microbatterie pourrait permettre, au regard du potentiel de ses mécanismes électrochimiques, d'augmenter les énergies de ces microsources d'énergie. Après avoir étudié le matériau sous sa forme massive, pour mieux comprendre son fonctionnement, nous nous

attacherons à déposer ce matériau sous forme de films. Qui plus est, le dépôt d'électrodes sous forme de films minces est parfait pour étudier les propriétés intrinsèques, dont certaines ne sont pas encore très bien comprises pour ce matériau du fait de l'absence de liants ou d'additifs nécessaires à l'augmentation de la conductivité électrique du matériau, comme c'est le cas pour le matériau sous sa forme massive.

II.1 Description cristallographique – rappels bibliographiques

$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ cristallise dans une maille cubique pouvant adopter deux types de groupes d'espace, $P4_332$ ou $Fd\bar{3}m$.

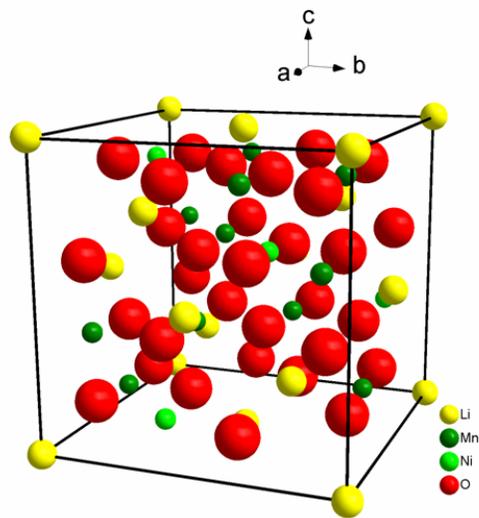


Figure 20: représentation structurale de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ cristallisant dans le groupe d'espace $P4_332$

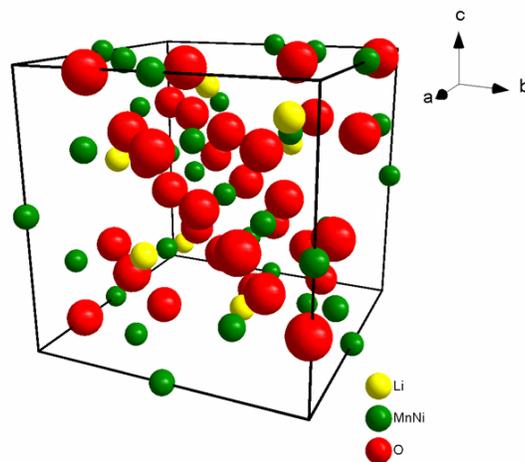


Figure 21: représentation structurale de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ cristallisant dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$

Les structures spinelles d'oxyde de métaux de transition adoptent un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (Figure 21) où les ions lithium occupent les sites tétraédriques 8a et les éléments des métaux de transition, les sites octaédriques 16d. Pour autant, sous certaines conditions de synthèse, il est possible, à cause du ratio particulier Ni:Mn, proche de 1:3, de voir les cations s'ordonner selon 2 sites octaédriques distincts, 4b pour les ions nickel et 12d pour les ions manganèse. La maille cubique peut alors adopter le groupe d'espace $P4_332$ (Figure 20). Cette phase ordonnée $P4_332$ présente par rapport à la phase $Fd\bar{3}m$, une surstructure caractérisée par la présence des réflexions supplémentaires (110), (210), (211), (221), etc.

La phase $P4_332$ est stabilisée à basse température alors que la phase $Fd\bar{3}m$ prédomine pour des températures supérieures à $700-730^\circ\text{C}$ ³⁵. La controverse existe toujours concernant les mécanismes de transformation de la phase ordonnée $P4_332$ vers la phase désordonnée $Fd\bar{3}m$, même si une corrélation avec une perte d'oxygène dans cette gamme de température, occasionnant un réarrangement atomique, a été avancée³⁶. Le comportement électrochimique de ces deux phases a été étudié et révèle des différences importantes notamment concernant leur comportement à haut potentiel (lié aux réactions d'oxydoréduction du nickel) : ainsi la phase $P4_332$ présentera un pseudo-plateau à un potentiel moyen de 4,7V vs. Li^+/Li^0 alors que la phase $Fd\bar{3}m$ présentera deux plateaux bien distincts à 4,65 et 4,75V vs. Li^+/Li^0 ³⁷. De plus, la phase haute température présente de meilleures performances en termes de tenue en capacité, surtout à des régimes élevés (supérieurs à 3Li/h)³⁷.

La transition $P4_332 - Fd\bar{3}m$ semble en plus être réversible, c'est-à-dire qu'il est possible d'obtenir une phase pure $P4_332$ en refroidissant lentement un matériau obtenu à des températures élevées (supérieures à 700°C) ou bien en chauffant simplement à des températures inférieures à 700°C (typiquement 600°C). Le matériau obtenu à haute température, lui, semble être toujours le mélange de plusieurs phases, notamment d'impuretés attribuées à une phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ³⁰, indiquant que la phase spinelle principale est déficitaire en Ni (le paramètre de maille a donc légèrement tendance à augmenter). De plus, les études par diffraction des neutrons, réalisées ces dernières années, montrent que la phase haute température est composée systématiquement d'un mélange de la phase $Fd\bar{3}m$ majoritaire et de la phase $P4_332$ minoritaire, preuve que les traitements thermiques utilisés (température, durée, rampe de chauffe ou de refroidissement) ne sont pas suffisants pour induire un désordre complet. Patoux et al.³⁸ ont ainsi mis en évidence, par affinement Rietveld de diagrammes de diffraction des neutrons, qu'une poudre calcinée à 900°C contient $\sim 70\%$ de spinelle $Fd\bar{3}m$

($a = 8,174(1) \text{ \AA}$), $\sim 27\%$ de $P4_332$ ($a = 8,165(3) \text{ \AA}$) et $\sim 3\%$ de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ cristallisant dans le groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}m$ ($a = 4,15(3) \text{ \AA}$). Enfin, notons que les déficiences en oxygène, occasionnées lors de la création du désordre dans la structure, provoquent la présence de Mn^{+III} (théoriquement absent pour $x = 0,5$ selon la formule $\text{LiMn}_{1+x}^{+IV}\text{Mn}_{1-2x}^{+III}\text{Ni}_x^{+II}\text{O}_4$), entraînant une contribution électrochimique autour de 4V vs. Li^+/Li^0 , plus ou moins forte selon la quantité de manganèse dans l'état d'oxydation $+III$ ³⁸.

Dorénavant, les phases obtenues à haute température seront notées " $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ " puisque la stœchiométrie de la phase spinelle n'est pas à priori conservée (au moins en oxygène et en Nickel).

II.2 Synthèse de la phase $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$

II.2.a Synthèse par réaction à l'état-solide – caractérisations par diffraction des rayons X et électrochimique

Une première voie de synthèse par réaction à l'état solide a été envisagée en mélangeant de manière stœchiométrique MnO_2 , NiO et LiOH afin d'obtenir un ratio Mn:Ni:Li proche de 3:1:2. Après un broyage manuel dans un mortier en agate, le mélange des poudres est transféré dans une cellule de broyage, et subit un broyage mécanique de 2h (600 rot/min ; 6 billes d'acier ; des pauses de 5 min sont effectuées toutes les 30 min). Une partie du mélange est perdue (effet collant autour des billes ou sur les bords de la cellule) et afin de minimiser la présence d'impuretés (fer, acier, ...), il est décidé de n'utiliser par la suite que la poudre facilement récupérable (environ 8g).

Le mélange obtenu est ensuite mis au four et calciné à 800°C pendant 24h sous air.

La Figure 22 représente l'affinement d'un diagramme de diffraction des rayons X pour la poudre dont la synthèse est décrite ci-dessus. La majeure partie des pics peut être indexée dans une phase spinelle ayant un paramètre de maille affiné $a = 8,2282(7) \text{ \AA}$. Malheureusement, il est impossible de distinguer aux rayons X les deux phases $P4_332$ et $\text{Fd}\bar{3}m$, à cause de la similarité des facteurs de dispersion du Ni et du Mn et parce que les réflexions supplémentaires propres à la phase basse température sont très peu intenses et quasiment impossible à mettre en évidence. Pour les différencier, on pourra utiliser la diffraction des électrons ou celle des neutrons, comme nous l'avons déjà rapporté dans les rappels bibliographiques (technique pour laquelle la longueur de dispersion cohérente du Ni et du Mn est différente, à savoir respectivement $10,3 \text{ fm}$ et $-3,73 \text{ fm}$ ³⁸).

Plusieurs pics ne peuvent être attribués à la phase spinelle. Ainsi, ceux présents à des angles de diffraction de $37,4^\circ$ ou $43,5^\circ$ sont caractéristiques d'une phase d'oxyde de nickel lithié de type $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$: en effet, la présence d'une telle impureté se caractérise quasiment toujours par un pic à la gauche de la raie (400) de la phase spinelle, et par un autre moins intense que le premier à la gauche de la raie (222). Par rapport à la littérature (et également par rapport aux phases préparées en solution alcoolique, comme nous le verrons par la suite), ces pics sont ici très intenses, et on peut supposer que le mélange est particulièrement inhomogène, malgré les diverses étapes de broyage réalisées. La forte quantité de nickel utilisée dans ces impuretés entraîne une sous-stœchiométrie en Ni dans la phase spinelle, d'où un paramètre de maille qui augmente pour cette dernière, et qui a tendance à se rapprocher de celui de LiMn_2O_4 . L'impureté présente autour de $2\theta = 33^\circ$ n'a pu être identifiée mais elle est assez rarement rencontrée dans la littérature sur ces phases spinelles Ni-Mn. On peut supposer qu'elle est la conséquence d'une impureté à base de fer ou d'un autre élément provenant de la cellule de broyage.

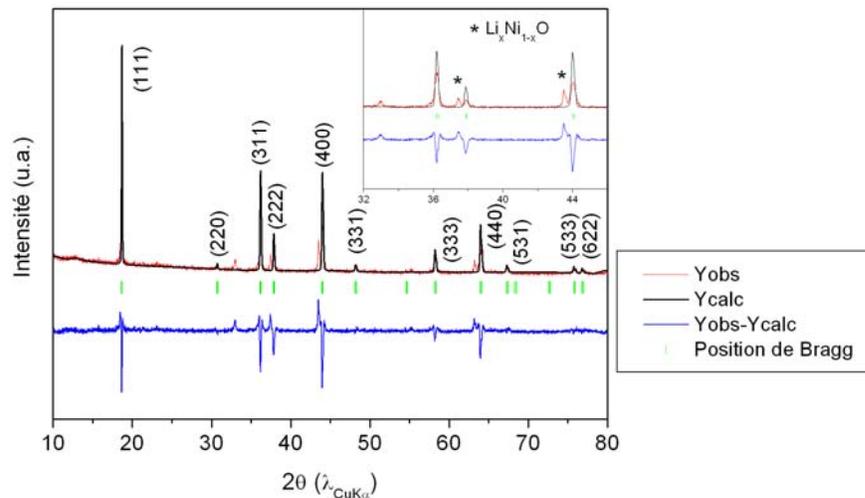


Figure 22: affinement d'un diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de " $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ " obtenue à partir d'un mélange stœchiométrique de MnO_2 , NiO et de LiOH à 800°C pendant 24h, après un broyage mécanique de 2h. L'affinement est également présenté ainsi que la différence entre le diagramme observé et les valeurs calculées. Les bâtonnets sous les courbes correspondent aux positions de Bragg calculées.

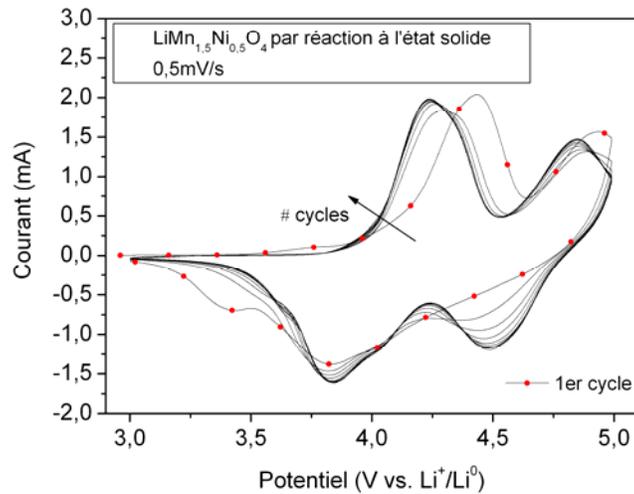


Figure 23: voltampérométrie cyclique ($v = 0,5\text{mV/s}$) réalisée sur une poudre de "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄" obtenue par réaction à l'état solide.

Les propriétés électrochimiques de cette poudre ont été testées en voltampérométrie cyclique ($v = 0,5\text{mV/s}$). Les électrodes ont été mises en forme par la méthode NMP (cf. annexe) et l'électrolyte utilisé est un mélange LiPF₆ + EC:DMC (1:1 en vol.). La signature électrochimique du matériau n'est absolument pas habituelle : la contribution à haut potentiel ($> 4,5\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^0$) ne présente pas les deux plateaux rapprochés autour de $4,7\text{V vs Li}^+/\text{Li}^0$, qui sont attendus pour les réactions d'oxydoréduction des couples Ni^{+IV} / Ni^{+III}, et de plus, la contribution autour de $4\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ est bien plus importante que celle observée dans la littérature. Cette dernière contribution est à tel point importante qu'elle semble plus grande que celle apportée par le nickel. Le manganèse à l'état +III est donc supposé en très grande quantité dans le matériau. La faible activité électrochimique à haut potentiel peut, quant à elle, être expliquée par le fait qu'une grande partie du nickel a été utilisée pour la formation de la phase impure de type Li_xNi_{1-x}O. Enfin, on peut noter que la polarisation est globalement très importante.

Tous ces résultats ne sont pas satisfaisants, ce qui nous a amené à changer de voie de synthèse, en optant pour une préparation en solution alcoolique à partir d'un mélange de nitrates de manganèse, lithium et nickel.

II.2.b Synthèse en solution alcoolique – caractérisation par diffraction des rayons X

La Figure 24 répertorie les diverses étapes nécessaires à la synthèse en solution alcoolique du matériau haute température "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄".

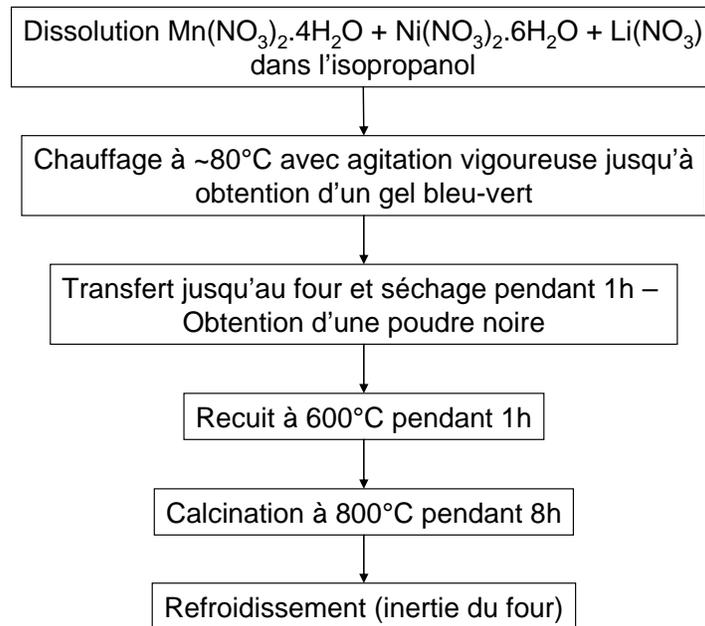


Figure 24: préparation en solution de la phase " $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ".

Des quantités stœchiométriques de nitrate de manganèse, de nitrate de nickel et de nitrate de lithium sont placées dans un bécher de manière à obtenir un ratio Mn:Ni:Li équivalent à 3:1:2. La première étape consiste à dissoudre ces précurseurs dans environ 100 mL d'isopropanol. La solution réduit progressivement en chauffant le mélange à 80°C, pendant qu'une agitation vigoureuse est effectuée. Après environ 4h, on obtient l'équivalent d'un gel (pâte très visqueuse) de couleur bleu-vert. Ce gel est aussitôt placé dans un four (ou une étuve) à 100°C pour évaporer au maximum les restes d'alcool. Après une heure la température est portée à 600°C pendant 1h. Une fois sèche, la poudre reste agglomérée et peut même former une croûte en surface. Une étape de broyage manuelle dans un mortier permet alors d'obtenir une poudre assez pulvérulente. Cette poudre est ensuite calcinée à 800°C pendant 8h puis ramenée à température ambiante. Le four utilisé ne dispose pas d'un système de régulation de la température, ce qui implique que ni la montée ni la descente ne sont linéaires. La montée du four peut être estimée à ± 10 °C/min et la descente dépend de l'inertie du four (et il est simplement arrêté).

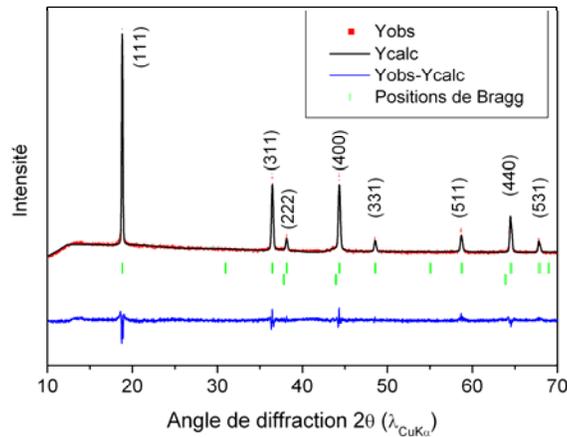


Figure 25: affinement d'un diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de " $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ " obtenue par la calcination à 800°C (8h) d'un gel issu d'un mélange stœchiométrique de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Li}(\text{NO}_3)$. L'affinement est également présenté ainsi que la différence entre le diagramme observé et les valeurs calculées. Les bâtonnets sous les courbes correspondent aux positions de Bragg calculées pour les groupes d'espace Fd-3m ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ en haut) et Fm-3m ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ en bas).

La Figure 25 présente un diagramme de diffraction des rayons X, caractéristique de la phase " $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ " obtenue à haute température par la méthode en solution alcoolique présentée Figure 24. Cette méthode permet nettement d'améliorer la pureté du matériau synthétisé comparé à celui obtenu par réaction à l'état solide (Figure 22) : seul un pic très peu intense peut être associé à une phase de type $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ à gauche du pic (400) de la phase spinelle, à $2\theta \approx 43,5^\circ$.

Les autres pics présents, caractéristiques de la phase spinelle, peuvent donc être indexés soit avec la phase $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, soit avec la phase $\text{P4}_3\text{32}$. Le paramètre a de la maille obtenu par affinement, est égal à $8,1702(2) \text{ \AA}$, ce qui est du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la littérature (par affinement Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons)³⁸.

Pour essayer de comprendre l'évolution structurale du matériau en fonction de la température, une étude par diffraction des rayons X en température a été entreprise.

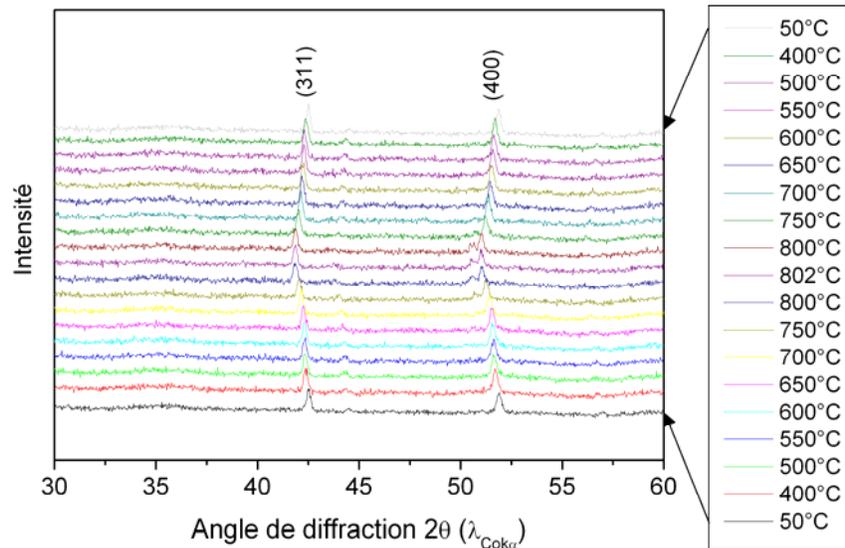


Figure 26: évolution en température des diagrammes de diffraction des rayons X entre 50 et 800°C réalisés avec une anti-cathode de cobalt.

La Figure 26 présente divers diagrammes de diffraction des rayons X réalisés à différentes températures et sous air, permettant de suivre en continu l'évolution des raies (311) et (400) avec l'augmentation puis le refroidissement de la température. Comme attendu, cette technique ne permet pas d'obtenir des informations très précises sur la nature des phases, compte tenu des remarques qui ont été faites précédemment sur la diffraction des rayons X de ce matériau. On peut tout au plus mettre en avant l'apparition marquée d'un pic lié à une impureté de type $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ à gauche du pic (400) de la phase spinelle lorsque la température augmente : ce pic apparaît nettement lors de la mesure réalisée à 750°C et son intensité augmente jusque 800°C. Il est également intéressant de remarquer que cette phase disparaît progressivement lorsque la température diminue : en dessous de 700°C, la présence de ce pic n'est plus évidente (dans les limites de la sensibilité de l'appareillage, qui est moins bonne ici, à cause de la présence du four). Cela vient confirmer que le nickel formant à haute température la phase impure de type $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ peut très bien être réincorporé dans la phase spinelle, indice supplémentaire en faveur de la réversibilité de la transformation de phase $\overline{\text{Fd}}\overline{3}\text{m-P4}_3\text{32}$.

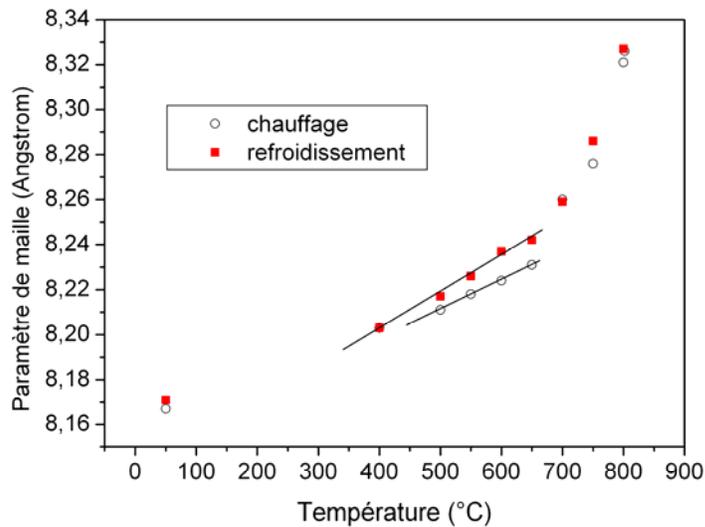


Figure 27: évolution du paramètre de maille " $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ " en fonction de la température.

Les paramètres de maille des divers diagrammes de diffraction des rayons X présentés à la Figure 26 sont regroupés ici, Figure 27. Le paramètre de maille croît continuellement entre 50 et 650°C à cause de l'expansion volumique liée à l'augmentation de la température, puis après 650°C, l'augmentation est plus drastique et peut être attribuée au changement de phase évoqué auparavant. Ici encore, la réversibilité de l'évolution structurale du matériau en fonction de la température est visible et très nette.

Puisque la diffraction des rayons X ne peut ici être utile pour la caractérisation de ce matériau, il a été décidé de s'appuyer sur la MET.

II.3 Etude en MET de la phase synthétisée en solution

La Figure 28 présente une image de microscopie électronique en transmission d'une poudre de " $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ " synthétisée par la méthode en solution alcoolique. Les particules n'ont pas de forme bien définie, et leur taille varie de 200 à 400 nm. L'image en médaillon correspond à un grandissement d'une des particules, montrant un caractère cristallisé prononcé.

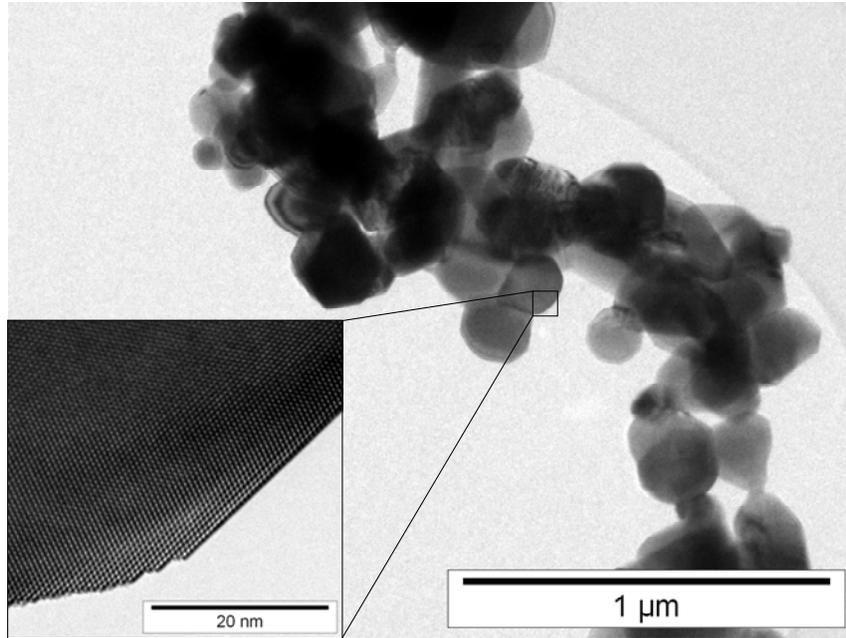


Figure 28: images de microscopie électronique en transmission de particules de " $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ". L'image en insert correspond à un grandissement de la zone indiquée sur l'image en basse résolution.

La Figure 29 montre un cliché de diffraction en aire sélectionnée, réalisé sur la particule que l'on retrouve en médaillon sur la Figure 28. Ce cliché peut être dans un premier temps, aisément indexé en utilisant la maille spinelle. Pour autant, so on augmente le contraste (ici en prenant le négatif de l'image), il est possible de mettre en évidence un spot de très faible intensité, ce spot correspond au plan (110) qui ne peut s'indexer qu'en utilisant la maille cubique de groupe d'espace $P4_332$, montrant ainsi qu'une partie de la cristallite commence à s'ordonner. Ceci complète les résultats obtenus par diffractions des neutrons³⁸, qui révèlent que la phase synthétisée à haute température est en fait un mélange d'une phase impure de type $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, de la phase désordonnée majoritaire $\text{Fd}\bar{3}m$, et de la phase ordonnée $P4_332$. La différence ici est le caractère local de l'information obtenue par MET, qui prouve que les deux phases sont bien présentes au sein de la même cristallite

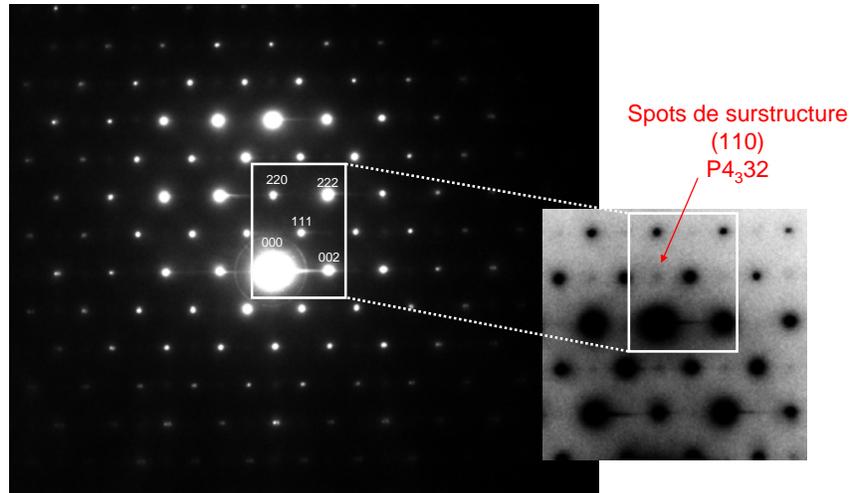


Figure 29: cliché de diffraction en aire sélectionnée d'une particule de " $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ". L'indexation a été réalisée en utilisant les paramètres de maille de la phase spinelle $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ désordonnée de groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. L'image de droite représente le négatif du cliché de diffraction, qui permet de mettre en évidence des spots supplémentaires de faible intensité, caractéristiques de la structure $\text{P4}_3\text{32}$. [Les spots correspondants aux plans $(00l)$ avec $l \neq 4n$ devraient être éteints mais apparaissent à cause d'un effet de double diffraction].

De plus rien n'indique si la présence de la phase $\text{P4}_3\text{32}$ est la conséquence d'une mise en ordre partielle lors de l'étape de refroidissement où s'il s'agit d'une transformation incomplète de la phase $\text{P4}_3\text{32}$ vers la phase $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ lors de l'étape de traitement thermique à 800°C .

II.4 Caractérisation électrochimique de la phase synthétisée en solution

Les électrodes ont été mises en forme par la méthode "NMP" (cf. annexes) puis elles ont été introduites dans une pile bouton, avec une feuille de lithium (en large excès) en électrode négative, et un mélange $\text{LiPF}_6 + \text{EC}:\text{DMC}$ (1:1 en vol.) en tant qu'électrolyte.

Dans la littérature, le matériau multiphasique que nous avons obtenu après calcination à 800°C est celui qui est le plus souvent étudié pour ses meilleures performances électrochimiques³⁶ : celles-ci seraient dues à la présence de $\text{Mn}^{+\text{III}}$, consécutive à la perte en oxygène, qui augmenterait la conductivité électronique, améliorant considérablement la tenue en cyclage³⁹. La conséquence directe sur les propriétés électrochimiques est une activité redox autour de $4\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ due à l'oxydation de Mn^{3+} en Mn^{4+} (et inversement pour la réduction) comme on peut le voir sur la Figure 30, présentant un exemple de charge/décharge en mode galvanostatique à un régime de $\text{C}/5$ (1 Li en 5h). A noter que cette contribution n'est pas présente pour un matériau purement ordonné, à cause de l'absence de $\text{Mn}^{+\text{III}}$.

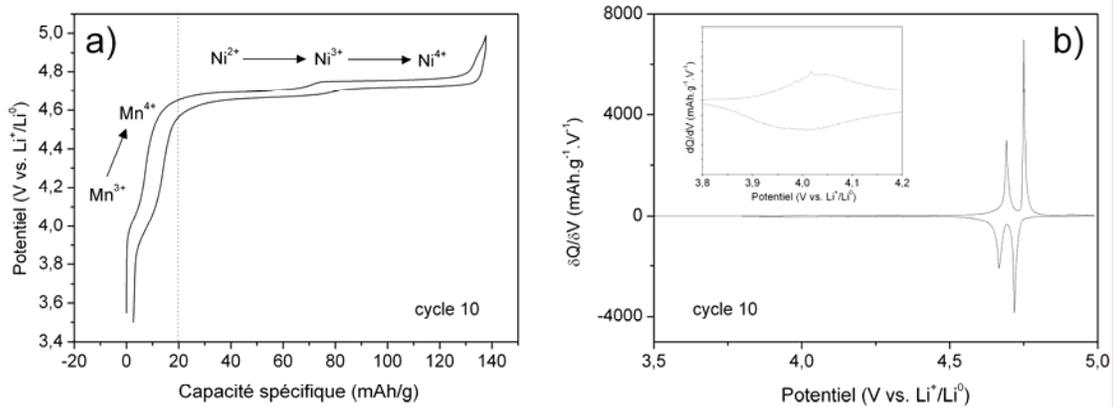


Figure 30: a) exemple caractéristique de cycle de charge / décharge (10^{e} cycle) obtenu en mode galvanostatique (régime C/5, 1Li pour 5h) pour "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄" synthétisé par voie sol-gel (mise en forme de l'électrode NMP). b) courbe dérivée correspondant au 10^{e} cycle d'insertion / extraction de lithium dans "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄". La courbe en insert est un grandissement de la zone 3,8-4,2V vs. Li⁺/Li⁰.

La contribution de l'activité redox du couple Mn^{IV}/Mn^{III} est visible à la fois sur la courbe de charge-décharge, où de manière générale environ 20mAh/g peuvent lui être attribués, mais également sur la courbe dérivée, où 2 pics larges et peu intenses sont visibles autour de 4V vs. Li⁺/Li⁰. Les phénomènes redox encore présents sont attribués aux couples Ni^{III}/Ni^{II} et Ni^{IV}/Ni^{III}, respectivement à des potentiels d'environ 4,69 et 4,75 V vs. Li⁺/Li⁰.

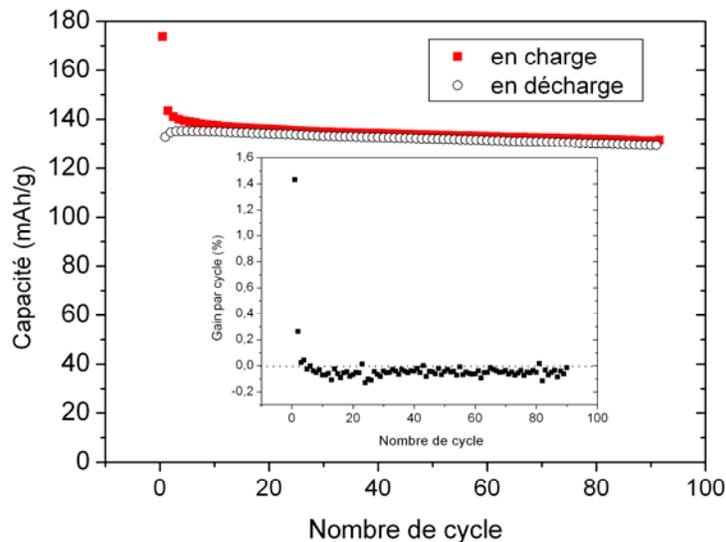


Figure 31: évolution de la capacité spécifique en charge et en décharge de "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄" (voie sol-gel) en fonction du nombre de cycles. La figure en médaillon correspond au % de gain en capacité par cycle.

Nous avons décidé de synthétiser le matériau comprenant la phase désordonnée Fd $\bar{3}m$ parce qu'il était attendu d'excellentes électrochimiques ainsi qu'une bonne tenue en cyclage.

En effet, comme le montre la Figure 31, la rétention de capacité est très bonne : la capacité en décharge atteint son maximum lors du 3^e cycle avec 135 mAh/g (92% de Q_{th}) et est encore de 130 mAh/g (88,6% de Q_{th}) après 80 cycles. La figure en médaillon (Figure 31) présente le gain en % de la capacité spécifique au fil des cycles de charge-décharge. En moyenne, la capacité diminue de 0,05% par cycle, ce qui est une valeur assez faible.

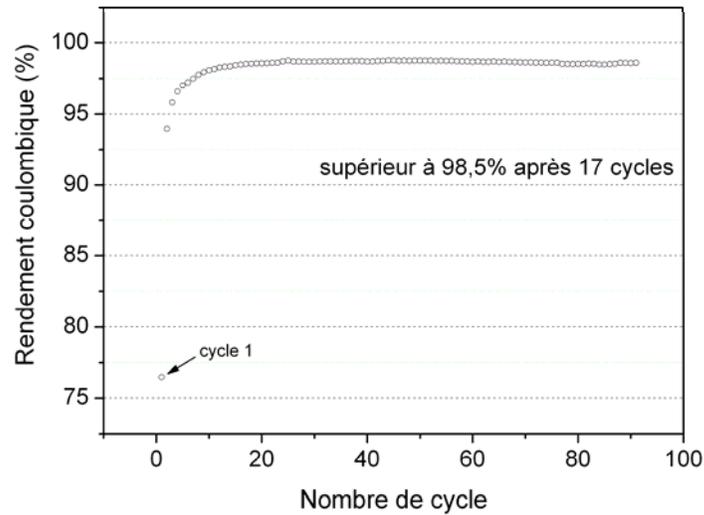


Figure 32: évolution du rendement coulombique fonction du nombre de cycles.

Le rendement coulombique est particulièrement faible lors du premier cycle, puisqu'il n'atteint que 77 %, comme l'atteste la Figure 32. Cette extra-capacité peut être logiquement attribuée à la création de la SEI et à la dégradation de l'électrolyte, particulièrement sévère à des potentiels supérieurs à 4,5 V vs Li^+/Li^0 . Il faut attendre une quinzaine de cycles pour que la capacité irréversible se stabilise autour de 2 mAh/g et le rendement coulombique autour de 98,5 %, ce qui reste une valeur relativement importante, même si on pouvait s'attendre à un phénomène de décomposition plus important. Kovacheva et al.⁴⁰ ont émis l'hypothèse que la présence du nickel pouvait augmenter la nucléophilie de l'oxyde, avec pour conséquence la création d'une couche de passivation à la surface des particules.

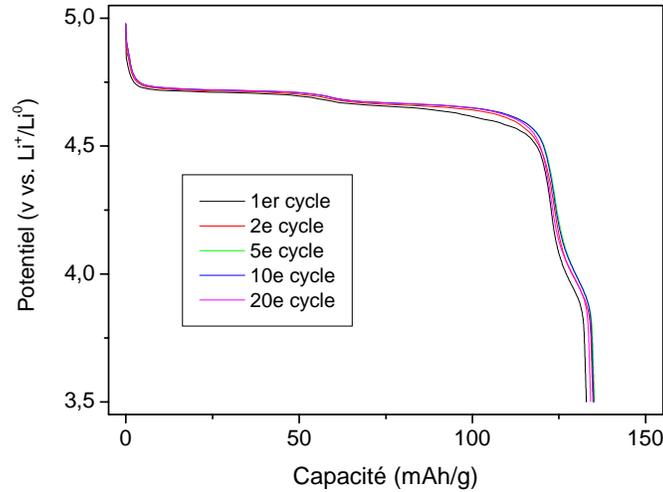


Figure 33: courbes de décharge des cycles 1, 2, 5, 10 et 20 de la phase "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄". Le régime associé est de 1 Li pour 5h (C/5)

La Figure 33 confirme la bonne tenue en cyclage, en présentant quelques décharges. On remarque d'emblée que la contribution des réactions d'oxydoréduction dues au couple Mn^{+IV}/Mn^{+III} est sensiblement la même au cours de ces cycles répétés de charge-décharge et que les potentiels d'insertion du lithium n'évoluent pas trop.

Afin de compléter l'étude sur la phase LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄, des films ont été déposés par PLD, en utilisant la poudre synthétisée en solution alcoolique.

III Synthèse de couches minces de LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄

III.1 Conditions de dépôt

La poudre "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄" a été utilisée comme cible pour les dépôts par PLD. La mise en forme de la cible a été réalisée par pression à froid uniaxiale, puis par un recuit en deux temps, tout d'abord 2h à 600°C puis 8h à 800°C. Aucun changement notable n'a été relevé par analyse par diffraction des rayons X. Une compacité de 72% est obtenue.

Les films suivants ont été déposés sur des substrats de SiO₂ recouvert de deux couches de Cr et de Pt afin de rendre possible la caractérisation électrochimique et, également, une éventuelle intégration de ce matériau dans des microbatteries.

P(O ₂)	Ts	D _{c-s}	Energie	Temps de dépôt	Substrat
variable	600°C	5cm	0,6W	5h	Pt/Cr/verre

Tableau 5: paramètres optimisés pour le dépôt de "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄". La pression d'oxygène est le paramètre déterminant.

Le Tableau 5 reprend les conditions de dépôt qui seront utilisées pour les films lors de la suite de l'étude avec le laser Nd :YAG ($\lambda = 266\text{nm}$). La pression d'oxygène influe largement la composition, la structure des films et donc les performances électrochimiques. Les vitesses de dépôt sont très faibles, c'est pourquoi les temps sont si longs.

III.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

La Figure 34 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de quatre films déposés dans les conditions reportées Tableau 5, et pour des pressions d'oxygène de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, $5 \cdot 10^{-1}$ mbar et 1 mbar. Les diffractogrammes obtenus n'ont pas été normalisés, ce qui peut expliquer que le signal du Pt soit exacerbé pour certains films, notamment celui déposé à $\text{PO}_2 = 5 \cdot 10^{-1}$ mbar, qui présente une porosité importante, comme on le constatera dans l'étude MET du paragraphe suivant.

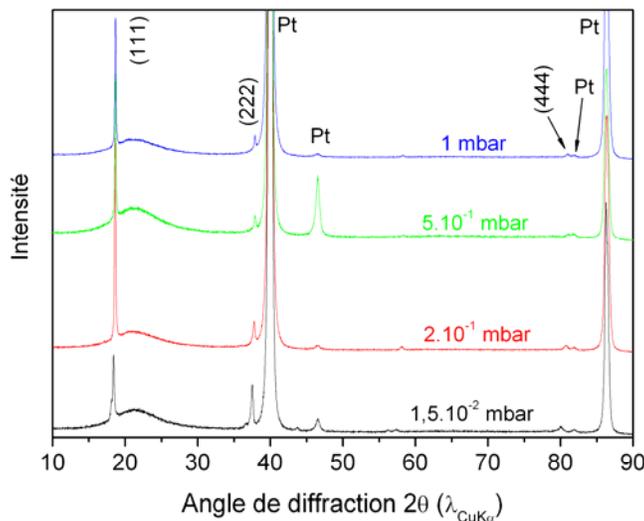


Figure 34: diagramme de diffraction des rayons X de différents films de "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄" déposé sur un substrat de verre recouvert d'un film de Pt.

Les pics de diffraction des films obtenus peuvent être indexés en se basant sur celui de la poudre (Figure 25). Une fois de plus, il est impossible de distinguer si la phase obtenue est la phase ordonnée $P4_32$ ou bien la phase désordonnée $Fd\bar{3}m$, même si cela ne remet pas en

cause l'indexation. Seuls les pics (111), (222) et (444) sont présents, indiquant une forte orientation selon la direction [111]. Sur certains films, un pic de diffraction des plans (333) ou (511) est parfois visible (particulièrement évident pour $PO_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ mbar autour de $2\theta = 58^\circ$). Globalement les films sont bien cristallisés, et cette orientation préférentielle selon la direction [111] est similaire à ce qui est obtenu pour $LiMn_2O_4$, et représentatif de ce qui est trouvé dans la littérature³⁴.

L'intensité des pics et leur position varient d'un film à l'autre de manière importante, indiquant bien que la structure, voire la composition des films, est affectée par la pression d'oxygène.

	Position pic (111)	Position pic (222)	Paramètre de maille affiné
$PO_2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar	18,443°	37,387°	8,322(8) Å
$PO_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ mbar	18,622°	37,759°	8,247(4) Å
$PO_2 = 5 \cdot 10^{-1}$ mbar	18,658°	37,835°	8,231(6) Å
$PO_2 = 1$ mbar	18,664°	37,847°	8,228(7) Å
LMNO voie solide	18,663°	37,846°	8,2282(7) Å
LMNO solution	18,797°	38,125°	8,1702(2) Å

Tableau 6 : récapitulatif des positions des réflexions (111) et (222) et paramètre de maille affiné pour les quatre films déposés dans des conditions de pression différentes, et pour les poudres synthétisées par réaction à l'état solide ou en solution.

Le Tableau 6 rapporte les angles de diffraction 2θ des pics (111) et (222), et le paramètre de maille affiné des films précédents, mais aussi des phases synthétisées sous forme de poudre, par réaction à l'état solide ou en solution alcoolique, qui sont données comme référence. Globalement, on constate que les paramètres de maille sont plus élevés pour les films que pour les poudres. On peut en effet s'attendre à ce que le nombre de déficiences en oxygène soit très élevé, entraînant une augmentation de la présence de Mn^{+III} , dont le rayon ionique plus grand par rapport à celui de Mn^{+IV} peut expliquer l'augmentation de la taille de la maille. Un déficit en Li, élément très volatil, est aussi attendu. Il a déjà été rapporté par Arrebola et al.⁴¹ des poudres montrant un déficit important en Li, ayant une distribution cationique inhabituelle, et dont le paramètre de maille est assez élevé (typiquement entre 8,2 et 8,25 Å). Les résultats obtenus pour des pressions d'oxygène plus élevées sont en ce sens cohérents, puisqu'ils coïncident avec une diminution du paramètre de maille, les pertes

d'oxygène étant probablement moins importantes. Ainsi, en augmentant de plus d'un ordre de grandeur la pression d'oxygène de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar à $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, le paramètre de maille diminue de façon très importante, passant de 8,3225(8) Å à 8,247(4) Å. Cette diminution se poursuit lorsque la pression est augmentée à nouveau, mais elle est de moins en moins importante, et atteint la valeur de 8,228(7) Å à la pression de 1 mbar. Il est difficile d'examiner des valeurs de pressions plus hautes puisque la morphologie de surface se dégrade sérieusement à partir de 1 mbar, et que la rugosité devient notamment très importante.

A noter que le film déposé à $PO_2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar présente un ratio d'intensité 111/222 très différent des autres films, et des pics supplémentaires à $2\theta = 37^\circ$ et $2\theta = 43,5^\circ$ qui peuvent être difficilement attribués, mais qui sont très proches de la phase de type " $Li_xNi_{1-x}O$ " visible Figure 22.

Tous les films déposés semblent, en tout cas, être très éloignés de la stoechiométrie attendue. Des informations supplémentaires sur la composition (ICP) devront être obtenues pour compléter les résultats de la diffraction des rayons X. Si une déficience conjuguée en Li et en O est confirmée, un enrichissement de la cible avec Li_2O , comme cela a déjà été réalisé sur $LiMn_2O_4$ ⁴², pourra être envisagé, de manière à se rapprocher de la stoechiométrie voulue.

III.3 Etude par MET

Les coupes transverses ont été obtenues par FIB, comme précédemment pour $LiCoO_2$. Seuls les films déposés à des pressions d'oxygène de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et $5 \cdot 10^{-1}$ mbar ont pu être étudiés en MET. En effet, nous avons décidé, par gain de temps, de ne pas extraire par FIB d'échantillons d'un film déposé à 1 mbar car la morphologie de surface semblait très mauvaise, et la coupe transverse du film à $2 \cdot 10^{-1}$ mbar a été endommagée.

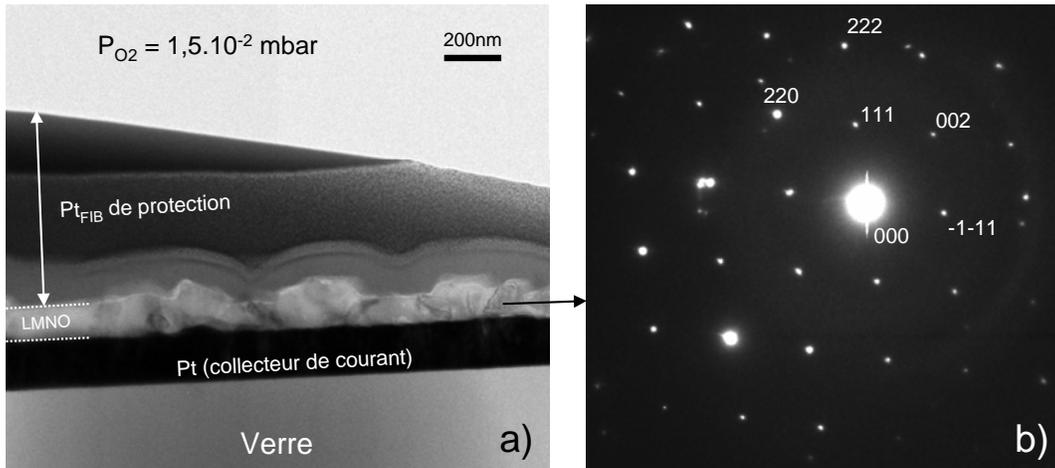
III.3.a $P_{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar

Figure 35: a) image MET d'une coupe transverse d'une couche mince de " $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ " déposée à la pression de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar. b) cliché de diffraction des électrons correspondant à ce film. L'indexation a été réalisée en utilisant le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

On distingue sur la Figure 35.a) la couche déposée (dénotee LMNO) des autres couches correspondant au substrat de verre et au collecteur de courant en Pt (la couche de Cr entre ces deux couches n'est pas visible à ce grandissement). Les différentes couches au dessus du film de LMNO sont du Pt déposé dans le FIB avant extraction de l'échantillon.

Le film est dense, mais particulièrement rugueux. Son épaisseur est d'environ 150 nm (± 30 nm). Une analyse EDS à différents endroits de la couche a montré que le film était très inhomogène en composition (tout au moins pour le rapport Mn/Ni qui varie selon l'endroit de 60/40 à 90/10). Malgré tout, la diffraction des électrons (Figure 35.b) montre clairement que le film cristallise dans une maille cubique adoptant un groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, et qu'aucune phase de type rock-salt " $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ " n'est présente. Malheureusement le caractère local de la MET fait qu'il est possible que nous n'ayons pas réussi à mettre en évidence une telle phase.

A noter que le spot (002) est dû à un effet de double diffraction.

III.3.b $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-1}$ mbar

Le film préparé à la pression de $5 \cdot 10^{-1}$ mbar possède une morphologie tout à fait particulière, comme on peut le constater sur la Figure 36.

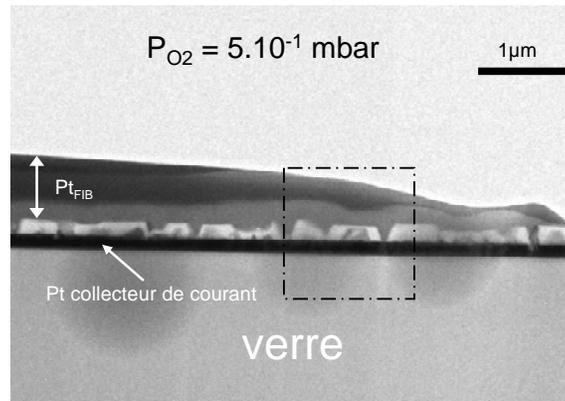


Figure 36: a) image MET d'une coupe transverse d'un film de "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄" déposé à la pression de $5 \cdot 10^{-1}$ mbar. Le rectangle en pointillé correspond à l'image MET présentée Figure 37.a.

Encore une fois, on distingue le film déposé des autres couches (Pt_{FIB}). Celui-ci n'est pas dense et est composé, en grande majorité, de particules semi-hexagonales de 200 à 400 nm de long et d'environ 180 nm de haut. La porosité de ce film a fortement exacerbé le signal RX du Pt, comme on peut le constater sur la Figure 34. On remarque également que la plupart de ces particules semi-hexagonales possèdent chacune deux zones de contraste différent, une plus sombre située au cœur et une claire sur les parties extérieures. Une image MET à plus fort grandissement a donc été prise sur une de ces particules (Figure 37.a).

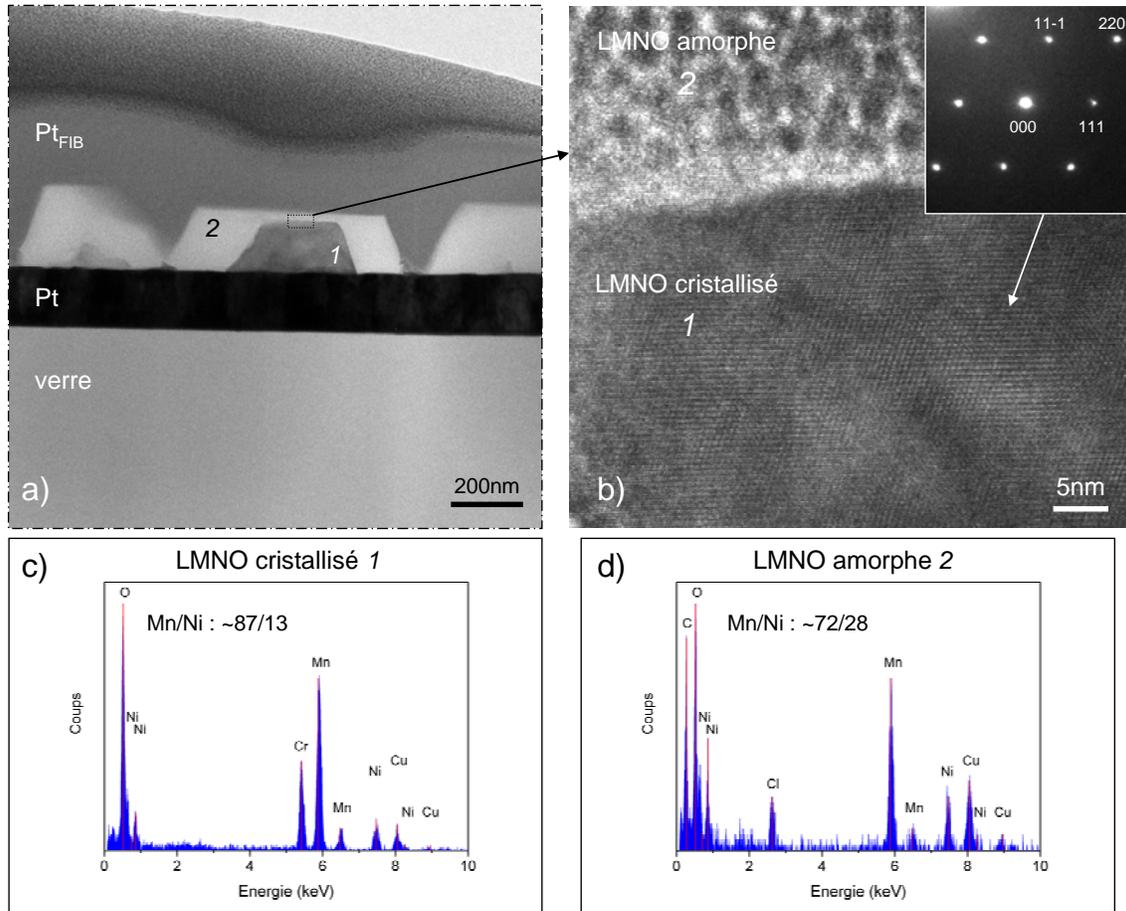


Figure 37: a) image TEM montrant les particules semi hexagonales d'une couche mince de "LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄" déposée à PO₂ = 5.10⁻¹ mbar. b) Image à plus fort grossissement de l'interface entre la zone cristallisée (1) et la zone amorphe (2). Le cliché de diffraction des électrons de la partie cristallisée est présenté en médaillon. c) et d) spectres EDS des parties cristallisées et amorphes, respectivement.

Les deux zones de contraste différent apparaissent de manière évidente ici. A noter que ce phénomène est récurrent sur toute la longueur de la coupe transverse, et ne constitue donc pas un phénomène isolé, même si de nombreuses particules ne présentent pas de parties internes aussi marquées. Le cœur de la particule a exactement la même forme que la partie extérieure. Une image à plus fort grossissement de l'interface entre ces deux zones (Figure 37.b) permet de voir que la zone sombre (1) est très bien cristallisée alors que la zone claire (2) est amorphe. En médaillon est donné un cliché de diffraction des électrons correspondant à la partie cristallisée (1). Les spots peuvent facilement être indexés avec les paramètres de la maille spinelle, et aucun spot supplémentaire comme celui correspondant à la réflexion (110), caractéristique de la phase P4₃2, n'est observé. Une analyse EDS, réalisée en STEM sur ces deux zones, montre tout d'abord que l'on retrouve bien les éléments Ni et Mn. Le ratio Mn/Ni n'est pourtant pas constant : si dans la partie amorphe (Figure 37.d) ce ratio est proche de 3/1, la partie cristallisée présente un déficit en Ni (Figure 37.c) et ce ratio est le plus souvent

proche de 85/15. De plus, une quantité importante de Cr est détectée uniquement dans cette zone (ratio Cr/Mn/Ni = 30/60/10). Cet élément aurait migré de la couche d'accroche en Cr située entre la couche de Pt (collecteur de courant) et le substrat de verre, sous l'effet conjugué de la température et des temps de dépôt très longs qui sont utilisés. Étonnamment, on n'en trouve que dans cette partie, et ce phénomène ne se présente que pour cette couche. Des phases spinelles Ni-Mn-Cr ont déjà été rapportées (sous forme de poudre)^{43,44}. Le Cr(III) possède alors une activité électrochimique à haut potentiel ($\sim 4,95$ V vs. Li^+/Li^0). Il restera donc à vérifier en électrochimie, si une contribution du Cr est visible (p.92).

Dans certaines parties, une faible quantité de Cl est visible, sans que son origine puisse être identifiée. Le caractère aléatoire de la présence de cet élément fait penser qu'il s'agit d'une impureté, apparue au moment de l'extraction FIB.

La présence de deux phases distinctes, une amorphe et une autre cristallisée, ayant des compositions différentes, est totalement inhabituelle. L'hypothèse que ce phénomène ait été induit par l'extraction et l'amincissement par FIB doit être écartée. Si un phénomène d'amorphisation est parfois observé au niveau des couches supérieures de l'échantillon, il semble peu probable que la partie amorphe ait une telle forme (identique à la partie cristallisée). Il semble plus que l'apparition d'une telle morphologie soit due aux mécanismes de croissance ayant eu lieu dans le film. Le fait que le Cr soit exclusivement présent dans les parties cristallisées laisse supposer qu'il ait pu initier la cristallisation à partir d'une particule complètement amorphe. Cette solution n'est pourtant pas entièrement satisfaisante, car il est difficile d'imaginer que, dans telles conditions de température (500°C), le film ne puisse être initialement cristallisé.

Une autre zone dans les films déposés à cette pression est particulièrement intéressante : entre toutes ces particules semi-hexagonales, on retrouve une zone cristallisée, généralement peu épaisse (20-40 nm), comme on peut le constater sur la Figure 38.a).

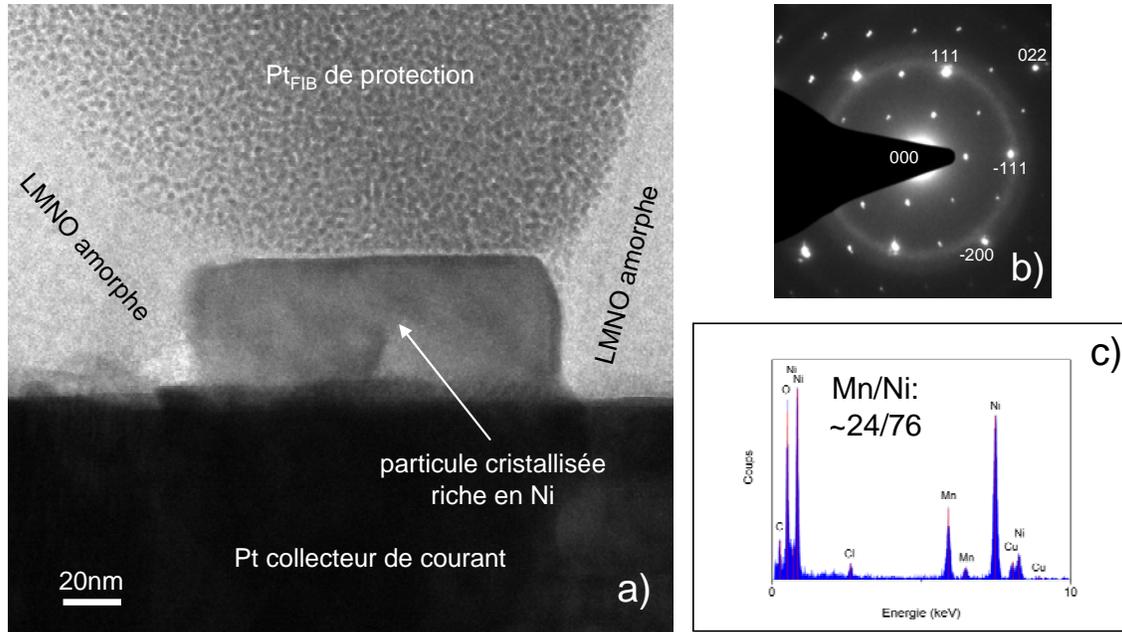


Figure 38: a) image MET d'une particule cristallisée située entre deux grains de forme semi hexagonale, dont on distingue les parties amorphes de part et d'autre. b) Cliché de diffraction correspondant. L'indexation est réalisée avec le groupe d'espace $fm-3m$. c) Spectre EDS de cette particule.

Cette particule cristallisée est bien située entre deux parties amorphes, que l'on voit de part et d'autre, comme s'il s'agissait d'un joint de grain, même si les mécanismes à l'origine de sa croissance sont encore difficile à comprendre. De plus, cette particule n'est pas recouverte de partie amorphe, et c'est donc le Pt déposé dans le FIB que l'on retrouve sur la partie supérieure. Une analyse EDS a montré que cette particule est très riche en Ni : le ratio Mn/Ni atteint $\sim 24/76$ (proche d'un Mn pour trois Ni), et devant l'impossibilité d'avoir une phase spinelle ayant une telle composition, nous nous sommes tournés, pour l'indexation du cliché de diffraction, vers une phase Rock-Salt " $Li_{0,2}Ni_{0,6}Mn_{0,2}O$ ", présentant un paramètre de maille proche de $4,2 \text{ \AA}$. Seuls les spots de diffraction des électrons les plus intenses correspondent parfaitement à cette maille, et les spots supplémentaires que l'on observe peuvent être attribués à un début de mise en ordre. Cette phase n'est en tout cas pas présente de manière importante dans la couche, et ne devrait pas tellement influencer la signature électrochimique du matériau déposé.

III.4 Caractérisation électrochimique

Les films déposés sur un substrat de Pt/Cr/verre, ont été testés en voltampérométrie cyclique face au lithium, dans un électrolyte composé d'un mélange $LiPF_6 + EC:DMC$ (1:1 en vol.).

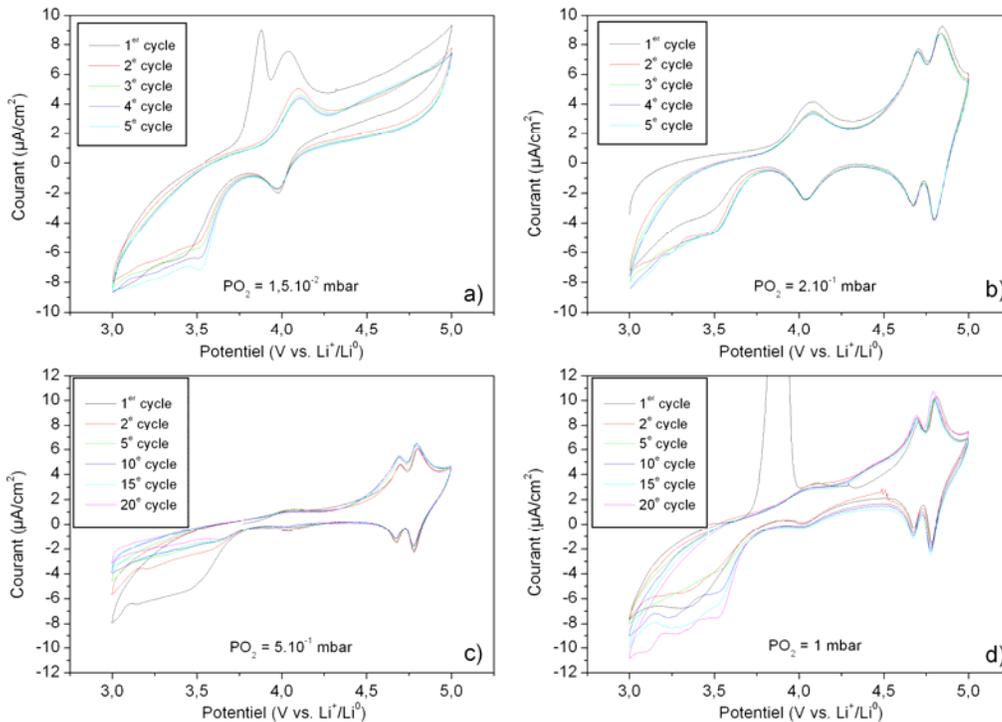


Figure 39: courbes de voltampérométrie cyclique ($v = 0,5\text{mV/s}$) de films de " $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ " déposés sous différentes pressions d'oxygène.

La Figure 39 regroupe les courbes de voltampérométrie cyclique typiques de quatre films déposés dans les conditions du Tableau 5, avec des pressions d'oxygène différentes. La vitesse de balayage a été fixée à $0,5\text{mV/s}$ et la gamme de potentiel est de 3 à 5V vs. Li^+/Li^0 . La vitesse de balayage peut être un facteur important, car plus elle est lente, plus la décomposition électrolytique au-delà de $4,5\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ peut être exacerbée.

L'étude sur le matériau massif a permis d'identifier la signature électrochimique de la phase " $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ " (cf. Figure 30) avec deux paires de pics rapprochés à haut potentiel ($\sim 4,7\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^0$) dus aux réactions d'oxydoréduction du nickel et une paire de pics moins intenses autour de $4\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^0$, conséquence de la présence de Mn^{+III} dans le matériau. Si les films déposés à $\text{PO}_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ mbar, $5 \cdot 10^{-1}$ mbar et 1 mbar présentent des similitudes, il n'en est pas de même pour celui obtenu à des pressions inférieures ($\text{PO}_2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar) qui apparaît différent : ce dernier, contrairement aux 3 autres, ne présente pas les deux paires de pics à haut-potentiel, et seule la contribution autour de $4\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ est visible.

Les trois autres films présentent une signature correspondant à ce qui est attendu. On notera tout de même que la contribution autour de $4\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ est plus importante à $\text{PO}_2 =$

2.10^{-1} mbar, et diminue lorsque la pression d'oxygène augmente, ce qui montre l'importance de ce paramètre, la quantité de Mn^{+III} étant proportionnelle aux vacances d'oxygène dans la structure.

Tous les films présentent une activité en réduction en dessous de 3,5V vs Li^+/Li^0 , correspondant probablement à la réduction d'un élément provenant soit du substrat, soit de la cellule utilisée. De la même manière, les films à $1,5.10^{-2}$ mbar et 1 mbar présentent un pic d'oxydation supplémentaire au 1^{er} cycle à 3,85V vs. Li^+/Li^0 . Ces pics non réversibles ne peuvent être attribués à la phase " $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$ " et seront considérés comme des artefacts.

Il a été constaté lors de l'étude par diffraction des rayons X, que le paramètre de maille était relativement élevé par rapport à la poudre, indiquant toujours que la déficience en oxygène était importante. Le dépôt par PLD d'oxyde nécessite souvent de maintenir un environnement oxydant, en utilisant des pressions partielles d'oxygène relativement élevées afin de stabiliser la structure cristalline désirée. Or, ici, même à des pressions partielles relativement élevées, comme c'est le cas à 1 mbar, la structure présente toujours un paramètre de maille élevée, et la contribution autour de 4V reste très importante (comparée à celle obtenue en poudre).

A l'inverse, aucune contribution du Cr n'est observée pour le film déposée à une pression d'oxygène de 5.10^{-1} mbar, montrant que, soit celui-ci est inactif, soit la partie cristallisée présente dans ces films ne participe pas aux réactions d'oxydoréduction. Pourtant, comme nous l'avons déjà montré pour $LiCoO_2$, l'interaction entre le substrat et les couches est à prendre en compte et semble avoir une influence sur la qualité et probablement les performances des films.

L'étude de ce matériau ne peut être considérée comme complète puisque nous n'avons pas encore pu mesurer, par exemple, la tenue en cyclage de ces films. Ce matériau ne sera donc pas pour l'instant, utilisé dans les microbatteries qui seront développées par la suite.

Après avoir étudié les matériaux d'électrodes positives, la prochaine partie sera consacrée à la 2^e couche indispensable à la confection d'un système complet, à savoir la partie électrolytique. Deux matériaux vont être développés : un mélange d'oxyde $Li_2O-V_2O_5-SiO_2$ et une phase plus classique, le LiPON.

Chapitre 2 Matériaux d'électrolyte

I $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Les systèmes $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{XO}_4$ ($X = \text{P, As, V}$) sont étudiés depuis de très nombreuses années pour leurs propriétés de conduction ionique^{45,46,47}. Ces systèmes présentent toutefois des différences notoires ; c'est ainsi que Khorassani et West⁴⁸ ont montré que les solutions solides à base de vanadate de type $40.\text{LiSiO}_4\text{-}60.\text{Li}_3\text{VO}_4$ ($\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$) possédaient une valeur de conductivité ionique à température ambiante plus élevée d'un ordre de grandeur : $1.10^{-5}\text{S.cm}^{-1}$ pour les vanadates contre $2.10^{-6}\text{S.cm}^{-1}$ pour les systèmes à base de phosphates et d'arsénates (même composition $40.\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-}60\text{Li}_3\text{XO}_4$ avec $X = \text{P}$ ou As).

Logiquement, plusieurs équipes se sont essayées à déposer cette phase sous forme de couche mince. Ohtsuka et Yamaki⁴⁹ ont ainsi déposé la phase $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ par magnétron sputtering. Les films préparés à température ambiante ont leurs plans (001) de la maille orthorombique (type $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$) orientés parallèlement au substrat, bien que la cristallinité soit assez faible. Cette orientation préférentielle tend à diminuer avec l'augmentation de la température du substrat même si la cristallinité augmente. Ohtsuka et Yamaki rapportent d'ailleurs que ce sont les phases recuites à $500\text{-}600^\circ\text{C}$ qui ont la conductivité ionique la plus élevée ($1.10^{-6}\text{S.cm}^{-1}$ à T_{amb}). Ils ont également intégré cet électrolyte solide dans des systèmes complets avec le lithium en électrode négative et divers matériaux en électrode positive (MoO_{3-x} , MnO_{2-x} , WO_{3-x})⁵⁰ ; d'autres groupes l'ont utilisé dans des microbatteries Li-ion^{23,24}, mais en déposant ces films à température ambiante par PLD. La conductivité ionique est alors inférieure, de l'ordre de 10^{-7}S.cm^{-1} , mais le dépôt de ces films sur l'électrode positive nécessite des températures basses pour limiter l'interdiffusion des éléments chimiques entre les couches composant la microbatterie.

Yada et al. ont plus récemment réussi à déposer la phase $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ par ablation laser, en obtenant des valeurs de conductivité ionique similaires ($1,3.10^{-7}\text{S.cm}^{-1}$) avec une conductivité électrique toujours négligeable⁵¹. Le plus étonnant est qu'ils utilisent ces films comme matériau d'électrode négative, en s'appuyant sur sa décomposition électrochimique au cours de la réduction, mise en évidence lors de l'évaluation de la fenêtre de stabilité électrochimique du matériau : une contribution électrochimique est ainsi visible en réduction autour de $1,7\text{V}$ vs. Li^+/Li^0 , le phénomène étant réversible lors de l'oxydation.

Par analyse XPS sur des films n'ayant subi aucun traitement électrochimique et sur des films maintenus à 1V vs. Li^+/Li^0 pendant 72h, Yada et al. ont montré que la charge due au lithium inséré était compensée par la réduction du vanadium : alors que le nombre d'oxydations du silicium reste constant à +4, celui du vanadium passe de +4,5 à +2,5.

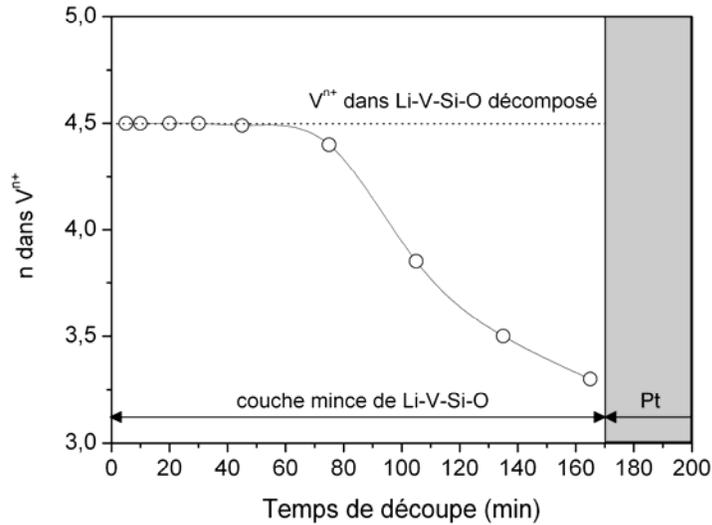


Figure 40: profil en profondeur issu de l'analyse XPS des pics d'énergie de liaison V2p du vanadium montrant l'évolution de l'état d'oxydation du vanadium dans l'épaisseur d'une couche mince de LVSO partiellement décomposé (maintenu 72h à 1V vs. Li^+/Li^0). Source : Yada et al.⁵¹

De plus, le phénomène de décomposition est plus intense dans la zone proche du collecteur de courant de Pt (profil de profondeur par XPS cf. Figure 40), alors que la majeure partie du film agit bien comme un conducteur ionique.

Ces dernières remarques sont à prendre en compte pour la suite de l'étude, puisque ces phénomènes électrochimiques pourront affecter les performances des microbatteries.

I.1 Description cristallographique

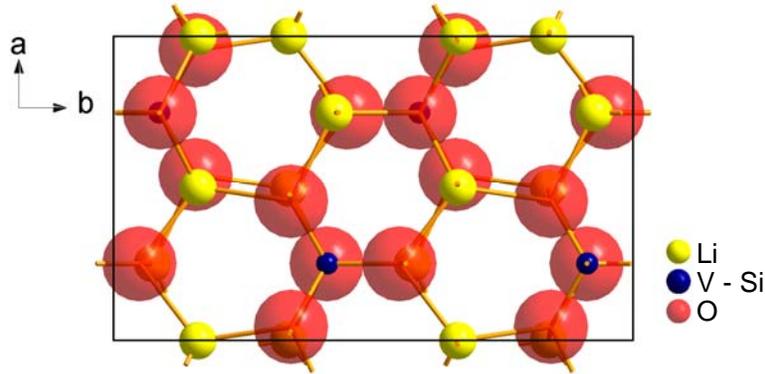


Figure 41: représentation structurale de $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ cristallisant dans une maille orthorhombique adoptant le groupe d'espace Pmnb.

La Figure 41 montre la représentation structurale de la phase $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ suivant la direction c. Ce matériau cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pmnb.

I.2 Synthèse de la cible et des films

I.2.a Préparation de la cible

Le matériau sous forme de poudre est synthétisé par réaction à l'état solide. Un mélange stœchiométrique de SiO_2 , V_2O_5 et Li_2CO_3 est réalisé de manière à obtenir la phase $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$. Ce mélange est placé 14 h dans un four à 700°C (rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en chauffage) afin de transformer complètement Li_2CO_3 en Li_2O . La réaction à l'état solide a lieu à 1000°C pendant 20h (rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et refroidissement après arrêt du four). La poudre est ensuite broyée dans un mortier en agate puis pastillée. La cible préparée de cette façon est recuite 24h à 700°C afin d'augmenter sa densité : on passe ainsi d'environ 30% à près de 50% de compacité, ce qui reste tout de même assez faible.

La Figure 42 présente le diagramme de diffraction des rayons X de la cible de $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ synthétisée dans les conditions évoquées au paragraphe précédent.

Une phase pure est obtenue, isostructurale à $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, adoptant le groupe d'espace Pmnb, avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,2383(3) \text{ \AA}$, $b = 10,7984(4) \text{ \AA}$ et $c = 5,0756(2) \text{ \AA}$ et un volume $V = 381,89(6) \text{ \AA}^3$, ce qui est en accord avec la littérature⁴⁸.

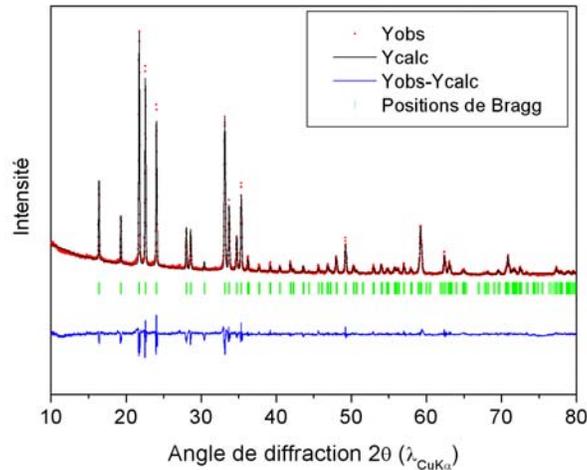


Figure 42: diagramme de diffraction des rayons X d'une cible de " $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ " obtenue par réaction à l'état solide entre SiO_2 , V_2O_5 et Li_2CO_3 . L'affinement est également présenté, ainsi que la différence entre le diagramme observé et les valeurs calculées. Les bâtonnets sous la courbe correspondent aux positions de Bragg.

La composition de la cible est déterminée par plasma couplé par induction et est proche de $\text{Li}_2\text{V}_{0,47}\text{Si}_{0,53}\text{O}_{3,2}$ (Li :V : Si = 67% :15,4% : 17,6%). La déficience en lithium et vanadium est probablement due à une évaporation pendant les divers traitements thermiques. La phase sera désormais dénotée " $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ " ou encore LVSO.

1.2.b Dépôt des couches minces

Les couches sont déposées au moyen d'un laser Nd:YAG de longueur d'onde $\lambda = 266\text{nm}$. Les paramètres de dépôt optimisés sont présentés dans le Tableau 7.

$\text{P}(\text{O}_2)$	T_s	D_{c-s}	Energie	Temps de dépôt	Substrat
$1,3 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$	T_{amb}	5cm	40-50mJ	3h	SiO_2

Tableau 7: paramètres optimisés pour le dépôt de films de " $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ " à l'aide d'un laser YAG fonctionnant à la longueur d'onde $\lambda = 266\text{nm}$

A noter que les films sont déposés à température ambiante et sur du verre pour les besoins de la caractérisation. Ils sont ensuite amenés à être déposés sur le matériau d'électrode positive lors de la fabrication des microbatteries.

La Figure 43 présente le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique pour un film déposé à température ambiante (autour de 25°C) et dans les conditions exposées dans le Tableau 7. Contrairement à Ohtsuka et al.⁴⁹ qui avaient préparé des films présentant un pic de diffraction des plans (002), les couches sont ici totalement amorphes lorsqu'elles sont

déposées à la température ambiante. La bosse observée autour de $2\theta = 20^\circ$ est caractéristique du verre.

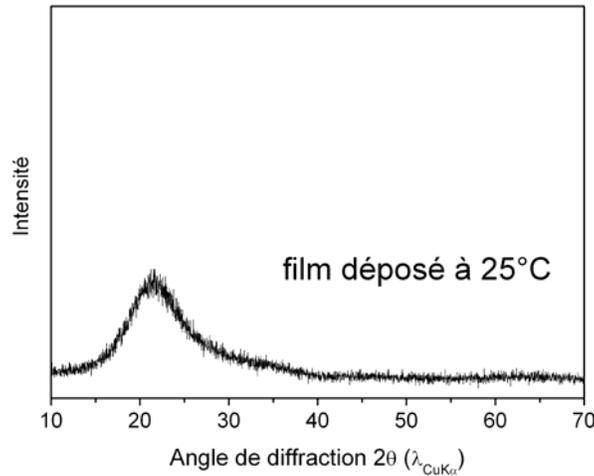


Figure 43: diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'un film de " $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ " déposé dans les conditions proposées dans le Tableau 7

La composition des films est étudiée par plasma couplé par induction : $\text{Li}_{2,2}\text{V}_{0,54}\text{Si}_{0,46}\text{O}_{3,4}$ (Li : V : Si = 69% : 16,8% : 14,3%). Cette composition est relativement proche de celle obtenue pour la cible.

I.2.c Morphologie de surface des couches minces d'électrolyte : cas de LVSO

Le principal problème rencontré lors du dépôt de couches minces de matériau d'électrolyte est l'éventuelle présence de gouttelettes à la surface (Figure 44.a).

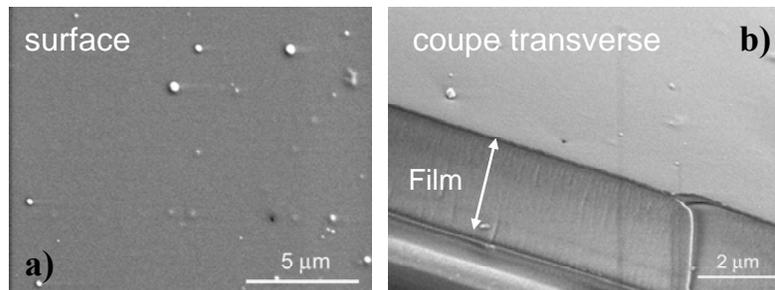


Figure 44: a) image MEB de la surface d'un film de LVSO déposé d'après les conditions du Tableau 7. b) image MEB en coupe transverse du même film.

Il est souvent fait une corrélation entre ce problème et le spectre d'absorption optique du matériau composant la cible. Il est alors nécessaire de regarder l'absorption du matériau à la longueur d'onde émise par le laser. Les phénomènes ne sont pas encore bien compris mais plusieurs mécanismes sont généralement admis qui mènent au dépôt de particules de taille micrométrique sur un substrat^{52,53} : (1) l'ébullition sub-surfacique, (2) l'expulsion d'une

couche liquide par l'onde de choc consécutive à la détente de la plume (3) et l'exfoliation. Les deux premiers phénomènes aboutissent plus ou moins au même résultat, c'est-à-dire à l'apparition de particules sphériques condensées (du type de celles observées Figure 44.a). La seule différence est la direction des forces d'expulsion des matières liquides. Dans le cas (1), si l'absorption du matériau n'est pas très élevée, alors le rayonnement pénètre profondément dans la cible et crée une zone fondue sous la surface. Si cette zone fond avant que la partie en surface n'atteigne la phase vapeur, on a alors éjection, les forces allant de la cible vers la surface. Dans le cas (2), le phénomène est similaire, mais l'éjection se fait via les forces induites par la détente consécutive à la création de la plume (de la surface vers le cœur de la cible). Le cas (3) est plutôt le résultat de l'expulsion de défauts à la surface de la cible. Les défauts sont le plus souvent solides et de forme aléatoire (forme plus angulaire, visuellement très différente des particules fondues de forme arrondie).

Ces phénomènes sont quasiment absents si le matériau absorbe bien à la longueur d'onde émise par le laser. La surface n'a que deux possibilités pour se refroidir, la détente plasma ou le rayonnement au sein du matériau : la pénétration étant moins importante, il n'existe pas de zone fondue sous la surface, alors qu'en même temps la création du plasma est favorisée.

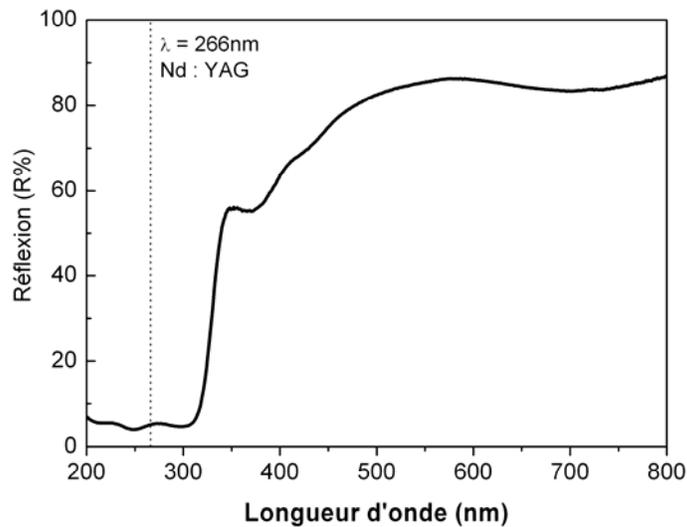


Figure 45: spectre de réflexion UV-visible d'une cible de la phase " $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ ".

On constate sur la Figure 45 que LVSIO absorbe une grande partie du rayonnement à $\lambda = 266$ nm. En termes d'énergie, la bande interdite de LVSIO est évaluée à 4,01eV d'après le spectre de réflexion UV-visible. On peut ainsi estimer que pour LVSIO il est possible d'obtenir des couches minces ayant une bonne morphologie de surface dès lors que sont utilisés des lasers émettant des photons d'énergie supérieure à 4,01eV : Nd:YAG ($\lambda =$

266nm) $E= 4,66\text{eV}$, laser excimer KrF ($\lambda = 248\text{nm}$) $E = 4,99\text{eV}$ ou bien encore laser excimer ArF ($\lambda = 193\text{nm}$) $E= 6,42\text{eV}$.

A noter que des résultats similaires en termes de morphologie de surface ont été obtenus avec un laser excimère KrF, mais que le laser YAG à $\lambda = 266\text{nm}$ a été favorisé pour des raisons pratiques, comme nous le verrons lors de la fabrication des systèmes complets (cf. p.122).

Un film dense est obtenu, avec une morphologie de surface de bonne qualité : il reste tout de même quelques particules sphériques en surface, mais leur nombre est suffisamment faible pour que ces films puissent être utilisés de manière généralisé par la suite. En effet, il n'est pas toujours évident d'obtenir une telle qualité de dépôt avec d'autres matériaux (Li_3PO_4 , ...) dont l'énergie de bande interdite est bien plus élevée⁵².

La Figure 44.b) permet de se faire une idée de l'épaisseur des films déposés dans ces conditions. Ici l'épaisseur atteinte est de $2,6\mu\text{m}$. Lors de la fabrication des systèmes complets, nous nous interrogerons sur la nécessité d'avoir, pour les couches minces d'électrolytes, des épaisseurs importantes, supérieures à $1\mu\text{m}$ pour minimiser le risque de court-circuit. Il est beaucoup plus difficile de contrôler l'épaisseur d'un film lorsque les temps de dépôt sont longs (supérieurs à 1h). La vitesse de dépôt peut varier plus ou moins, d'un film à l'autre (conditions légèrement différentes, détérioration du hublot affectant l'énergie, ou encore aspect de la cible,...), et la différence se fait ressentir plus intensément lorsque le temps de dépôt est plus long. Ainsi, l'épaisseur de ces dépôts pourra varier, mais restera généralement comprise entre $1,5$ et $3\mu\text{m}$.

I.3 Conductivité ionique de la phase "Li_{3,4}V_{0,6}Si_{0,4}O₄"

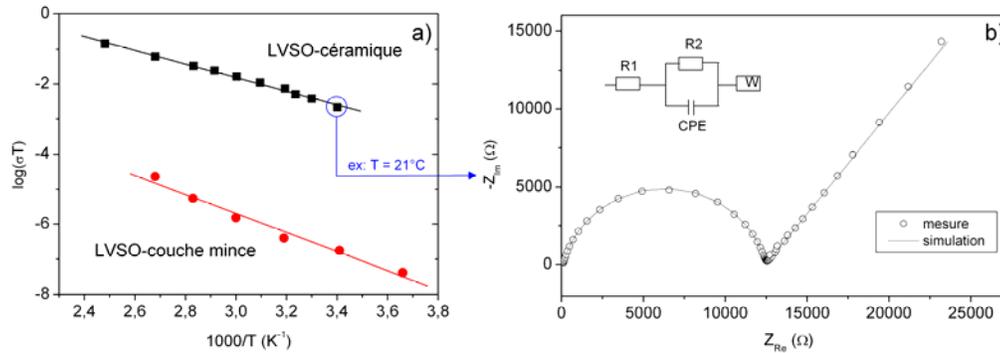


Figure 46: a) représentation d'Arrhenius de l'évolution en fonction de la température du logarithme de σT pour les phases "Li_{3,4}V_{0,6}Si_{0,4}O₄" sous forme de poudre compactée (même préparation que pour une cible PLD du même matériau) et de couche mince. b) représentation du diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist de la poudre de "Li_{3,4}V_{0,6}Si_{0,4}O₄" à une température de 21°C (en médaillon est donné le circuit équivalent utilisé pour l'ensemble des mesures).

A titre d'exemple, la représentation de Nyquist du diagramme d'impédance de "Li_{3,4}V_{0,6}Si_{0,4}O₄" sous sa forme céramique à 21°C est donnée Figure 46.b). En médaillon est donné le circuit équivalent qui a été utilisé pour la simulation (le même circuit a été utilisé pour l'ensemble des mesures d'impédance en poudre et en couche mince). Ce circuit se compose d'une résistance de faible valeur R₁ (résistance propre à l'appareillage, au câblage, ...) et d'une résistance R₂ (attribuée à la couche) associée à un condensateur CPE. Ce dernier diffère d'un condensateur normal par la présence d'un facteur n en exposant ($Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n}$) qui a pour but de tenir compte des hétérogénéités de surface : n est compris entre 0 et 1 et plus sa valeur s'écarte de 1, plus l'aspect de surface entre en compte. Il est relativement élevé pour la céramique massive ($0,92 < n < 0,95$) mais plus faible pour les dépôts ($0,71 < n < 0,80$), ce qui peut s'expliquer par la rugosité de la surface des films, aussi bien que par la présence des gouttelettes mises en évidence par MEB. Enfin l'impédance de Warburg W est utilisée pour simuler la partie de diffusion semi-infinie dans la couche.

C'est bien la résistance R₂ qui permettra d'obtenir la valeur de la conductivité selon l'équation :

$$\sigma = \frac{l}{R_2 \times s}$$

où σ représente la conductivité ionique, l l'épaisseur de la couche et s la section servant à la mesure.

L'évolution de la conductivité ionique de la phase LVSO a été étudiée, sous forme de céramique massive (poudre) mais aussi sous forme de couche mince. Dans ce dernier cas, la mesure de conductivité est réalisée perpendiculairement au substrat, en mode "sandwich" entre deux électrodes de Pt déposé. L'acquisition des spectres d'impédance complexe est réalisée en imposant un potentiel sinusoïdal d'amplitude 20mV (crête à crête) sur une gamme de fréquence allant de 10kHz à 10mHz.

Les résultats ont été regroupés sur la Figure 46, où le logarithme de σT (la conductivité ionique multipliée par la température) est représenté en fonction de $1000/T$ (inverse de la température multipliée par 1000) sur la Figure 46.a). Que ce soit sous la forme massive ou en couche mince, la conductivité σ suit une loi d'Arrhenius classique :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

où σ_0 est un facteur pré-exponentiel, T la température, k la constante de Boltzmann et E_a l'énergie d'activation de la migration des ions Li^+ . La conductivité électronique a été mesurée par polarisation dc, et reste négligeable avec une valeur de $\sim 10^{-13} \text{S.cm}^{-1}$ aussi bien en couche mince qu'en poudre. La conductivité ionique est comme attendu bien plus élevée et atteint les valeurs qui sont regroupées dans le Tableau 8.

	21°C	100°C
Céramique	$7,21 \cdot 10^{-6} \text{S.cm}^{-1}$	$1,65 \cdot 10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$
Couche mince	$1,73 \cdot 10^{-7} \text{S.cm}^{-1}$	$2,32 \cdot 10^{-5} \text{S.cm}^{-1}$

Tableau 8: valeurs de conductivité ionique pour la phase " $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ " en poudre et en couche mince à 21°C et 100°C.

Ces résultats sont similaires à ceux observés dans la littérature pour des dépôts amorphes de ce matériau à température ambiante par ablation laser⁵⁴.

Le fait qu'aucun deuxième cercle caractéristique d'une diffusion aux joints de grains n'est présent indique que cette dernière peut être considéré comme négligeable.

Nous avons choisi LVSO comme électrolyte solide de référence pour la simplicité de synthèse de la céramique et des dépôts en couche mince : la vitesse de dépôt est relativement élevée (3h suffisent pour atteindre des épaisseurs de $2\mu\text{m}$), la morphologie de surface a été optimisée en ajustant les conditions de dépôts par PLD. Cependant il apparaît que les propriétés générales de ce matériau en tant qu'électrolyte ne sont pas idéales : la conductivité

à température ambiante n'est pas très élevée ($1-2 \cdot 10^{-7} \text{S.cm}^{-1}$, ce qui est un ordre de grandeur inférieur au LiPON par exemple), la fenêtre de stabilité électrochimique vis-à-vis du lithium n'est pas très grande, et des études antérieures ont montré que ce matériau se décomposait à un potentiel assez élevé de 1,7V vs. Li^+/Li^0 , le vanadium étant réduit de façon à compenser la charge supplémentaire induite par la présence de l'ion Li^+ . Encore une fois, rappelons que l'objectif final de cette étude est de réaliser l'observation d'une microbatterie en cours de cyclage électrochimique dans un MET. Evidemment, la conductivité ionique relativement faible de la couche mince ne sera jamais un avantage, mais le phénomène de décomposition de l'électrolyte pourrait être intéressant à mettre en évidence lors de la réalisation de ce cyclage *in situ*, par exemple à l'aide de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Tous ces défauts dont nous avons connaissance ou tout au moins dont nous supposons l'existence, pourraient bien tourner à notre avantage, puisqu'une fois mis en lumière, ils soutiendraient l'intérêt d'une telle expérience *in situ*.

Les microbatteries utilisées lors de l'étude en MET auront comme électrolyte la phase " $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ " dont nous avons étudié le dépôt dans ce paragraphe.

Pour améliorer les systèmes, il a été envisagé de synthétiser sous forme de couche mince, un électrolyte plus classique, le LiPON, ayant déjà fait ses preuves notamment grâce à sa stabilité face au lithium.

II Le LiPON

II.1 Rappels bibliographiques

L'incorporation d'azote dans les structures d'oxydes vitreux va modifier certaines propriétés comme la température de transition vitreuse ou la stabilité chimique⁵⁵. Dans le réseau, l'azote se substitue à l'oxygène. L'azote pouvant former trois liaisons avec ses voisins, au lieu de deux pour l'oxygène, son ajout va augmenter la compacité du réseau qui serait à l'origine des modifications de propriétés.

II.1.a Découverte du LiPON

En 1992, J.B. Bates et al.⁵⁶ annoncent l'augmentation de plus d'un ordre de grandeur de la conductivité ionique de couches minces de verres phosphatés, lors de l'addition d'azote au réseau vitreux. D'une conductivité de l'ordre de $7 \cdot 10^{-8} \text{S.cm}^{-1}$ au départ, la nitruration du

phosphate de lithium permet d'atteindre une conductivité de $220.10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. C'est d'ailleurs la première fois que l'acronyme LiPON a été donné à ce matériau en raison de son nom anglais (*Lithium Phosphorus OxyNitride*). Ici, les couches minces de LiPON sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron haute fréquence d'une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère d'azote.

La conductivité ionique la plus importante rapportée par le groupe de Bates est de $3,3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une énergie d'activation de 0,54 eV et une composition $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ ⁵⁷. Cette composition correspond également au pourcentage d'azote maximal que ce groupe arrive à incorporer au réseau vitreux. Comme nous le verrons plus loin, ses propriétés électrochimiques et sa stabilité font du LiPON un excellent candidat pour une utilisation dans des systèmes électrochimiques tout solide.

Depuis sa découverte, le LiPON a déjà été utilisé en tant qu'électrolyte dans des microbatteries^{58,59}, des systèmes électrochromes, des détecteurs de gaz⁵⁹, ou des micro-supercondensateurs⁶⁰.

II.1.b Structure des verres nitrures de phosphate

Le LiPON, lorsqu'il est cristallisé, va adopter une configuration isostructurale à la forme γ du phosphate de lithium Li_3PO_4 .

Le phosphate de lithium est composé d'anions PO_4^{3-} entourés d'ions lithium.

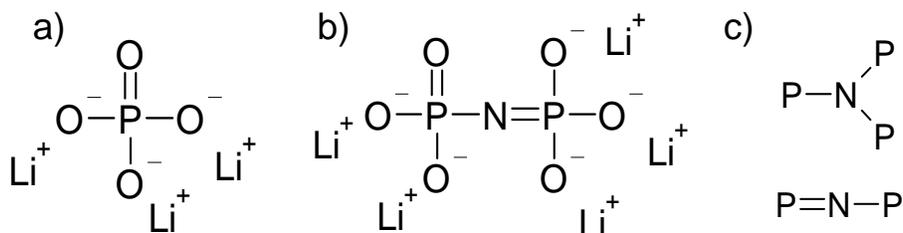


Figure 47: a) formule développée du phosphate de lithium Li_3PO_4 . b) exemple de chaîne formée lors de l'insertion de d'azote dans Li_3PO_4 . c) les deux configurations possibles entre l'azote et le phosphore.

En substituant de l'oxygène par de l'azote dans le réseau vitreux, les atomes de phosphore et d'azote vont se lier selon deux configurations⁶¹ (Figure 47.c) comme cela a été démontré par XPS⁵⁷.

D'un point de vue général, trois mécanismes peuvent être à l'origine de l'incorporation d'azote dans les couches minces de LiPON lorsque l'on réalise un dépôt sous atmosphère azotée:

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

II.1.c Le LiPON : un conducteur ionique solide idéal ?

Stabilité électrochimique et dégradation sous air.

Le LiPON a une très bonne stabilité électrochimique vis-à-vis du lithium. Ceci a pu être vérifié par J.B. Bates et al.⁶² lors de la réalisation d'un empilement Li/LiPON/Pt dont l'impédance mesurée est la même que celle d'un empilement Pt/LiPON/Pt. La fenêtre de stabilité électrochimique de LiPON vis-à-vis du lithium a ainsi été estimée à environ 5,8 V. A titre de comparaison, celle du Li_3PO_4 est de 3,6V⁶². A partir de 5,5 V, les courbes d'impédance de la cellule Pt/LiPON/Pt présentent des modifications imputables à la formation d'une couche de dégradation à l'interface LiPON/Pt. Une augmentation de la résistance de cette couche de dégradation, avec l'augmentation du potentiel appliqué à l'empilement, a pu être mise en évidence par modélisation des diagrammes d'impédance complexe.

Une étude menée par P. Birke et al. a montré que le LiPON n'est pas stable au contact de l'humidité de l'air⁶³. Cependant, il faut plusieurs jours de contact pour détruire les couches minces et un contact non prolongé n'influence pas leurs propriétés. D'après les auteurs de cette étude, il se dégagerait du PH_3 .

Conductivité électronique

Le LiPON ne peut pas être considéré comme un pur conducteur ionique s'il possède également des propriétés électroniques élevées. Bates et al.⁵⁷ évaluent celles-ci à $10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ et Birke et al.⁶³ à environ $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$, valeurs suffisamment faibles pour considérer le LiPON comme un conducteur ionique pur.

Conductivité ionique

Le Tableau 9 regroupe les résultats lors d'études portant sur des couches minces de LiPON déposées par pulvérisation magnétron haute fréquence. Cette technique est la plus

couramment utilisée lors de dépôts de LiPON. L'électrolyte solide est pulvérisé à partir d'une cible de phosphate de lithium sous une atmosphère azotée.

	Composition	%at. N	Si à 25°C (S/cm)	Ea (eV)
J.B. Bates et al. ⁶²	Li _{3,1} PO _{3,8} N _{0,16}	2	2.10 ⁻⁶	0,57
	Li _{3,3} PO _{3,8} N _{0,22}	3	2,4.10 ⁻⁶	0,56
	Li _{2,9} PO _{3,3} N _{0,46}	6	3,3.10 ⁻⁶	0,54
N.S. Roh et al. ⁶⁴	Li _{2,07} PO _y N _z	1,7	0,29.10 ⁻⁶	-
	Li _{2,11} PO _y N _z	2	0,5.10 ⁻⁶	-
	Li _{2,18} PO _y N _z	2,2	0,6.10 ⁻⁶	-
	Li _{2,13} PO _y N _z	2,6	1.10 ⁻⁶	-

Tableau 9: exemples de données de conductivités ioniques de couches minces de LiPON en fonction de leur composition.

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

Pour expliquer l'augmentation de la conductivité ionique avec le rapport N/P, il a été suggéré que la formation de liaisons phosphore-azote pourrait être accompagnée d'une augmentation de la mobilité des ions lithium⁵⁷. De plus, les variations d'énergie électrostatique lors du remplacement des liaisons P–O par des liaisons P–N plus covalentes provoqueraient une diminution de l'énergie d'activation de la conductivité ionique⁶⁵.

L'objectif de cette partie est de synthétiser, par ablation laser pulsé, un phosphate de lithium nitruré, sous forme de couche mince ; la méthode est relativement classique, puisqu'il s'agit de partir d'une cible de Li₃PO₄ et de réaliser les dépôts sous atmosphère azotée.

II.2 Synthèse de la cible et des films

II.2.a Synthèse de la cible

La cible de Li₃PO₄ est réalisée à partir d'une poudre commerciale du même produit, pressée unidirectionnellement à froid, puis compactée environ 4h à 800°C, ce qui permet d'atteindre une compacité proche de 80%. Le diagramme de diffraction des rayons X de la cible est donné Figure 48.

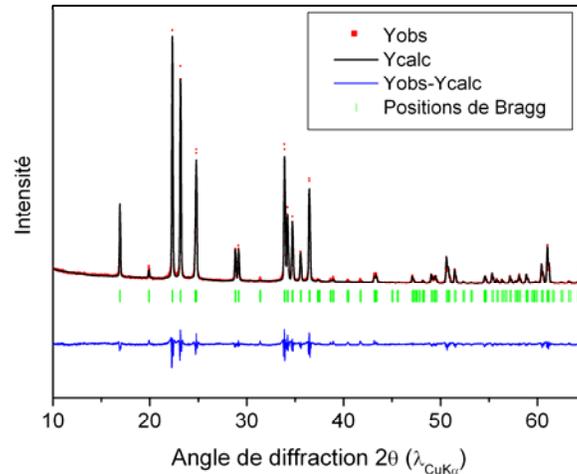


Figure 48: diagramme de diffraction des rayons X d'une cible de Li_3PO_4 recuite à 800°C pendant 4h. L'affinement est également présenté, ainsi que la différence entre le diagramme observé et les valeurs calculées. Les bâtonnets sous la courbe correspondent aux positions de Bragg supposées de la phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$.

La phase ne présente pas d'impuretés, et elle peut être facilement indexée dans la maille orthorhombique de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (groupe d'espace Pmnb). Les paramètres de maille affinés sont $a = 6,1230(2) \text{ \AA}$, $b = 10,4789(4) \text{ \AA}$, $c = 4,9265(6) \text{ \AA}$.

II.2.b Dépôt des couches minces

Comme nous l'avons constaté pour LVSO, la morphologie des films de LiPON dépend énormément de la nature du laser utilisé, principalement de sa longueur d'onde⁵². Ainsi les tests réalisés sur un laser YAG :Nd ($\lambda = 266\text{nm}$) ou même sur un laser excimer KrF ($\lambda = 248\text{nm}$) présentent une morphologie de surface très mauvaise avec de nombreuses gouttelettes. Il nous a donc fallu utiliser un laser excimer ArF ($\lambda = 193\text{nm}$), un des autres lasers disponibles dans le laboratoire du Pr Kawamura où l'assemblage final des microbatteries sera réalisé (cf. p.122). Dès les premiers essais, la morphologie a été clairement améliorée avec ce laser.

P (N_2)	Température	Fréquence	Energie	Dc-s	Temps	Substrat
$1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar	ambiante	5Hz	150mJ	2,1cm	7-8h	verre

Tableau 10: paramètres optimisés pour le dépôt de films de LiPON réalisé avec un laser excimer ArF ($\lambda = 193\text{nm}$)

Les films obtenus sont totalement amorphes et ont une épaisseur allant de $1,5\mu\text{m}$ à $2\mu\text{m}$, cette variation étant due aux problèmes de reproductibilité de la technique d'ablation laser.

II.3 Conductivité ionique des films de LiPON

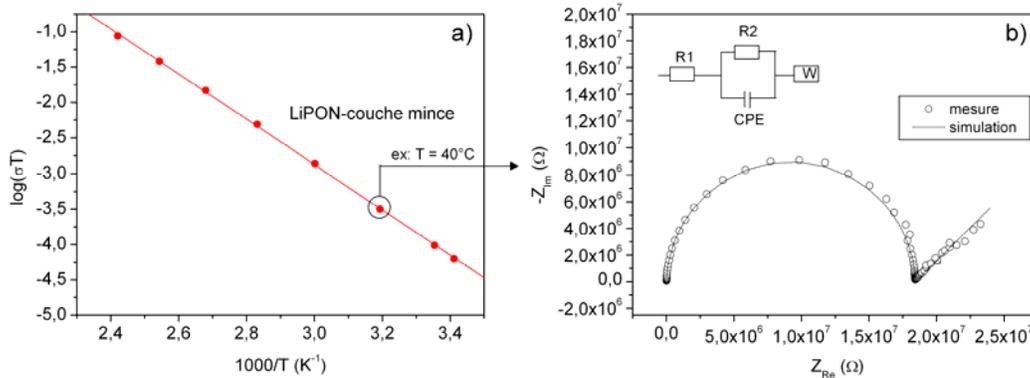


Figure 49: a) représentation d'Arrhenius de l'évolution en fonction de la température du logarithme de σT pour les films de LiPON déposés dans les conditions du Tableau 10. b) représentation du diagramme d'impédance mesuré à 40°C dans le plan de Nyquist d'un film de LiPON (en médaillon est donné le circuit équivalent utilisé pour l'ensemble des mesures).

L'évolution de la conductivité de la couche a été étudiée en fonction de la température pour les couches minces déposées dans les conditions du Tableau 10. Comme pour les couches minces de LVSO, la mesure de conductivité est réalisée perpendiculairement au substrat (entre deux couches de Pt). L'acquisition des spectres d'impédance complexe a également été réalisée en imposant un potentiel sinusoïdal d'amplitude 20mV (crête à crête) sur une gamme de fréquence allant de 10 kHz à 10 mHz.

La conductivité σ suit une loi d'Arrhénius classique (Figure 49.a) comme nous avons pu le constater pour la céramique LVSO, sous forme massive ou sous forme de couche mince (cf. p.103). L'énergie d'activation E_a est de 0.632eV et la conductivité ionique à température ambiante atteint $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ et à 100°C , $3,96 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Ces valeurs sont toutefois inférieures d'environ un ordre de grandeur à ce que l'on retrouve généralement dans la littérature, quelle que soit la méthode. La technique de synthèse n'est pas à remettre en cause puisque Zhao et al.⁶⁶ ont déjà réussi à déposer par ablation laser pulsé des films de LiPON ayant des valeurs de conductivité ionique à température ambiante relativement élevées, de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. On peut supposer que les films déposés ici ont incorporé très peu d'azote, malheureusement nous n'avons pas encore été en mesure d'évaluer la composition des films.

Les valeurs mesurées de conductivité sont en tout cas du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les films de LVSO. Ces films de LiPON ont été utilisés dans les

microbatteries complètes (p.130), mais comme nous manquons de données, notamment sur la composition des films, ces microbatteries ne seront pas utilisées pour l'étude en MET développée dans les parties C et D.

La partie suivante sera consacrée à l'étude du matériau qui servira d'électrode négative dans les microbatteries.

Chapitre 3 Matériau d'électrode négative : SnO

L'étude bibliographique a bien montré comment les microbatteries utilisant le lithium métallique en électrode négative prédominaient, notamment grâce à la facilité de dépôt de ce matériau (le plus souvent par évaporation sous vide). Un changement a tout de même été observé depuis quelques années, plus précisément depuis que ces microsources d'énergie ont été envisagées à une échelle industrielle : la difficulté d'intégrer des microbatteries au lithium sur des systèmes tels que les circuits imprimés (à cause des températures utilisées qui sont supérieures à la température de fusion du lithium) a imposé d'envisager plus sérieusement l'utilisation d'autres matériaux d'électrodes négatives.

Dans les batteries massives, derrière le traditionnel carbone graphite, de nombreuses recherches ont été entreprises sur les alliages Li-métaux (ou semi-métaux), pour leurs importantes capacités gravimétrique et volumique⁶⁷.

Malheureusement, de nombreux problèmes empêchent encore une commercialisation généralisée de ce type de matériaux sous leur forme métallique en tant qu'électrode négative dans les batteries Li-ion. Parmi ces problèmes, on peut surtout pointer une importante expansion volumique (par exemple jusque 275% lors de la formation de la phase $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ à partir de Si)⁶⁸, créant des craquelures ou encore une pulvérisation des particules entraînant une perte de percolation⁶⁸ dramatique pour la tenue en cyclage. De plus, les cinétiques de formation de l'alliage étant faibles, le comportement en puissance est mauvais, en comparaison avec le carbone graphite par exemple. Par contre, des matériaux composites utilisant ces réactions ont déjà vu le jour, comme c'est le cas pour les technologies STALION (Sn/B/P/O Fujifilm[®], aujourd'hui arrêté) ou plus récemment Nexelion (Sn/C/Co Sony[®]).

Parmi toutes les possibilités, l'étain reste un matériau de choix pour ses bonnes capacités (surtout volumiques), mais aussi pour son expansion volumique inférieure à celle du Si par exemple (183% en vol. pour la phase $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$)⁶⁸. La synthèse d'étain, notamment sous sa forme de particules nanométriques, est en outre plus aisée et moins énergétiquement coûteuse par rapport aux autres métaux. Mais ce sont pourtant les phases d'oxyde d'étain SnO et SnO₂ qui ont le plus souvent été étudiées pour leurs propriétés électrochimiques, en particulier pour leur meilleure tenue en cyclage. Comme nous le verrons par la suite, la formation d'une matrice Li₂O quasiment irréversible au premier cycle permet de compenser en partie l'expansion volumique due à la formation des alliages, ce qui n'est évidemment pas le cas pour l'étain pur.

La forme SnO₂ est la forme d'oxyde la plus synthétisée, grâce à sa stabilité. Sous forme de matériau massif, SnO₂ adopte généralement une structure tétragonale (cassitérite, r-SnO₂), mais sous certaines conditions (trempe, hautes pressions, ...) une phase orthorhombique métastable (o-SnO₂) peut être obtenue⁶⁹. En couche mince, on retrouve principalement la forme tétragonale, mais la phase orthorhombique a également été déposée, dans des conditions qui ne sont pas forcément associées à des hautes pressions^{70,71}.

De plus, certains auteurs ont, en plus, pris en compte l'aspect électrochimique de ce matériau. Brousse et al.^{72,73} ont ainsi reporté la croissance d'une phase cristallisée de SnO₂ par dépôt chimique en phase vapeur basse pression, stable sur plus de cent cycles de charge / décharge, contrairement à ce qui a pu être observé pour le matériau massif. D'autres auteurs ont également étudié les performances électrochimiques de ce matériau synthétisé avec d'autres techniques, comme le dépôt par spray électrostatique⁷⁴, ou encore par ablation laser pulsé pour des composites à base d'étain⁷⁵.

La phase SnO semble plus dure à stabiliser sous forme de couche. SnO se dismute ainsi très facilement en Sn, Sn₃O₄ ou encore SnO₂. A température ambiante, une phase tétragonale α-SnO peut être obtenue. Elle adopte la structure de PbO⁷⁰.

Pourtant, l'intérêt de SnO par rapport à SnO₂ est évident, puisque la réaction complète du matériau entraînerait la formation de seulement une mole de Li₂O par mole de Sn contre deux pour SnO₂ :



Pour les équations (2) et (3), la première réaction correspond à la formation irréversible de Li₂O et des alliages successifs Li-Sn jusqu'à la phase Li_{4,4}Sn. On comprend bien ici que, pour fournir le lithium nécessaire, SnO₂ a besoin d'une quantité de lithium plus importante que SnO, donc de plus de matière active à l'électrode positive (qui est la source de Li dans les batteries Li-ion). La deuxième réaction correspond donc exclusivement à la formation des alliages Li-Sn. Cette réaction est réversible, et Li₂O peut donc être maintenant considéré comme une matrice, électrochimiquement inactive dans la gamme de potentiel utilisé (0-1,5V vs. Li⁺/Li⁰).

Fan et Reid⁷⁶ se sont intéressés au dépôt par PLD de SnO_x à partir d'une cible de SnO₂, sans se soucier du comportement électrochimique des films obtenus. Les mécanismes permettant d'obtenir telle ou telle phase ne sont pas encore bien compris, mais quelques pistes

sont ici données : sous certaines conditions, notamment à des énergies assez élevées, il est possible d'obtenir la phase α -SnO, stable lors de recuit sous air jusqu'à des températures de 300°-500°C. Au-delà, les films s'oxydent directement en donnant soit r-SnO₂, soit o-SnO₂.

L'objectif de cette partie se limite à l'obtention de la phase SnO, en partant directement d'une cible de ce même matériau.

I Synthèse des couches - étude par diffraction des rayons X

I.1 Préparation de la cible

Une poudre commerciale de SnO a été utilisée pour la préparation de la cible : elle est broyée puis après mise en forme par pression unidirectionnelle à froid, la poudre est recuite à 500°C sous air. Le diagramme de diffraction des rayons X de la cible de SnO est présenté Figure 50. On constate que la phase est pure et peut être aisément indexée dans la maille tétragonale de SnO (groupe d'espace P4/nmm).

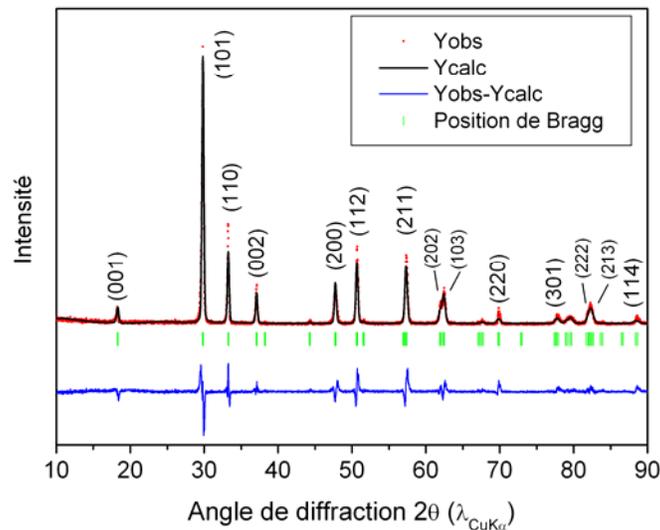


Figure 50: diagramme de diffraction des rayons X d'une cible de SnO. L'affinement est également présenté, ainsi que la différence entre le diagramme observé et les valeurs calculées. Les bâtonnets sous la courbe correspondent aux positions de Bragg attendues pour SnO.

L'affinement du diagramme de diffraction, également présenté sur la Figure 50, permet d'obtenir les paramètres suivants : $a = b = 3,8093(5) \text{ \AA}$ et $c = 4,8482(9) \text{ \AA}$.

I.2 Conditions de dépôt des films

Les dépôts de SnO ont été réalisés avec les paramètres optimisés que l'on retrouve dans le Tableau 11.

P(O₂)	T_s	D_{c-s}	Energie	Temps de dépôt	Substrat
1,3.10 ⁻² mbar	T _{amb}	5 cm	40-50 mJ	5-10 min	SiO ₂ , Pt/Cr/SiO ₂

Tableau 11: paramètres optimisés pour le dépôt de films de SnO à l'aide d'un laser Nd :YAG fonctionnant à la longueur d'onde $\lambda = 266$ nm.

Les films ont été déposés avec un laser Nd :YAG fonctionnant à la longueur d'onde $\lambda = 266$ nm. Les vitesses de dépôt sont très élevées et très difficiles à contrôler, et l'épaisseur des films peut facilement varier de 40 à 350 nm suivant le temps de dépôt (5 ou 10 min).

On verra également, par la suite, que l'électrode négative sera la dernière couche des matériaux électrochimiquement actifs déposés, ce qui justifie le fait que seule une étude des films déposés à température ambiante est réalisée : en effet, des températures élevées de dépôt de l'électrode négative favoriseraient une diffusion des éléments entre les couches et pourraient également créer dans la couche d'électrolyte des défauts susceptibles d'être néfastes (craquelures, ...) pour l'empilement.

La Figure 51 présente le diagramme de diffraction des rayons X d'un film déposé sur du verre à température ambiante. Le caractère essentiellement amorphe est dû au substrat, mais deux pics peu intenses sont cependant visibles, l'un à $2\theta = 29,8^\circ$, l'autre à $2\theta = 37,1$: ces deux pics peuvent être respectivement attribués aux plans (101) et (002) de SnO.

La faible cristallisation du film n'est pas améliorée en changeant de substrat.

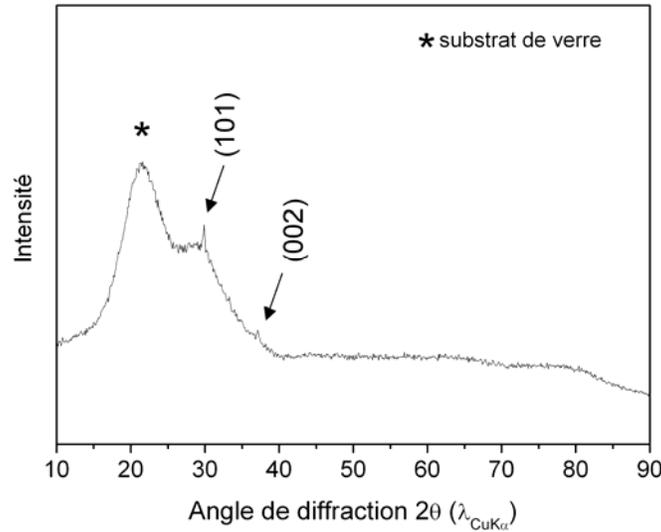


Figure 51: diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'un film de SnO déposé à 20°C. La bosse située autour de $2\theta = 20^\circ$ est caractéristique du verre.

La diffraction des rayons X ne permet donc pas ici d'obtenir d'informations très précises sur la phase déposée. La caractérisation électrochimique de ce matériau permettra d'en savoir plus.

II Caractérisation électrochimique

La Figure 52 présente une courbe de voltampérométrie cyclique ($v = 0,1$ mV/s) d'un film de SnO déposé sur Pt/Cr/SiO₂ dans les conditions reportées dans le Tableau 11.

Courtney et Dahn⁷⁷ ont étudié les propriétés électrochimiques des formes massives (poudre) de Sn, SnO et SnO₂ (ainsi que d'autres composites Si-Sn), ce qui a rendu possible l'identification de la signature électrochimique propre à chaque matériau et qui permet de les différencier facilement.

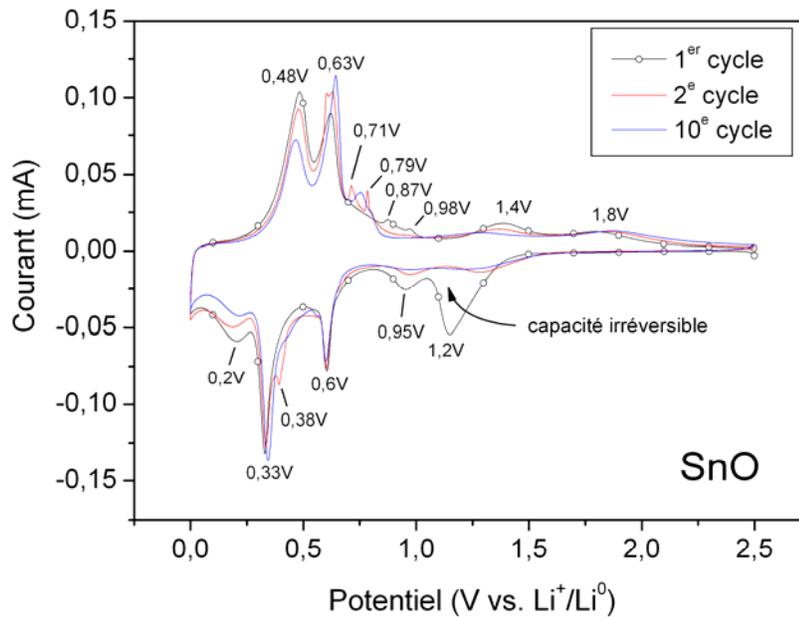


Figure 52: courbe de voltampérométrie cyclique ($v = 0,1\text{mV/s}$) réalisée sur un film de SnO déposé dans les conditions du Tableau 11. L'épaisseur de ce film est d'environ 150nm.

Comme nous l'avons précisé auparavant avec les équations (2) et (3), la capacité irréversible du premier cycle est due à la formation d'une matrice de Li_2O dans laquelle des domaines d'étain cristallisé de taille nanométrique sont dispersés. Le pic de réduction à 1,2V vs Li^+/Li^0 au premier cycle est ainsi attribué à cette capacité irréversible, puisqu'on ne retrouve pas d'équivalent en oxydation. De plus, le pic de plus faible intensité à 0,95 V vs. Li^+/Li^0 est probablement dû à la formation d'une SEI à la surface, puisque ce potentiel semble être trop élevé pour correspondre au début de la formation des alliages, au regard de leur potentiel thermodynamique⁷⁸. Cette contribution a totalement disparu après 10 cycles.

Il ressort de l'étude de Courtney et Dahn que le potentiel de formation de Li_2O est plus élevé dans SnO (autour de 1,1-1,2 V vs. Li^+/Li^0) que dans SnO_2 (environ 0,9 V vs. Li^+/Li^0). A titre de comparaison, la Figure 53 présente une courbe de voltampérométrie cyclique de SnO_2 , réalisée lors d'une étude ultérieure (la vitesse de balayage est bien plus rapide dans ce cas). La phase SnO_2 (confirmée par diffraction des électrons) se dissocie ici en Sn et Li_2O à un potentiel inférieur, d'environ 0,84 V vs Li^+/Li^0 .

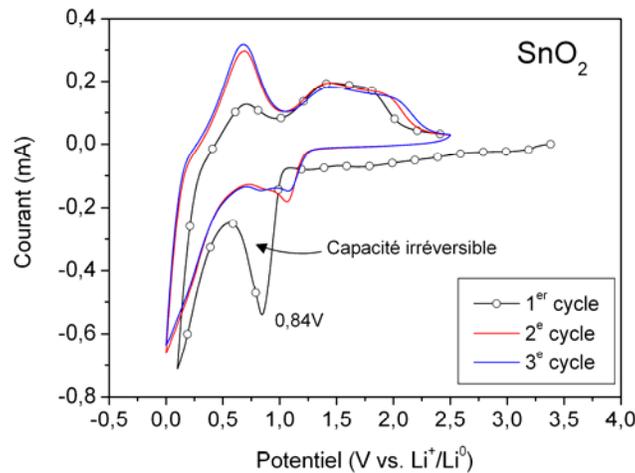


Figure 53: courbe de voltampérométrie cyclique ($v = 5\text{mV/s}$) réalisée sur un film de SnO_2 déposé sur Pt/Si. L'électrolyte utilisé est un mélange $\text{LiPF}_6 + \text{EC:DMC}$ (1:1 en vol.). La résolution est moins bonne que pour SnO (Figure 52) surtout à bas potentiel, ce qui peut être expliqué par la vitesse importante de balayage ou encore par l'utilisation d'un électrolyte différent. Source : J.-S. Bridel⁷⁹

Que ce soit pour SnO_2 ou SnO , cette capacité est dite irréversible car seulement une très faible fraction de lithium peut être retirée de Li_2O lors de l'oxydation (dans la gamme de potentiel envisagée). Il est ainsi probable, dans le cas de SnO , que les pics d'oxydation à 1,4V et 1,8V vs. Li^+/Li^0 soient dus à une décomposition partielle de Li_2O , mais cette contribution n'est pas très importante.

Courtney et Dahn ont aussi mis en évidence qu'après le 1^{er} cycle, Sn , SnO et SnO_2 ont un comportement électrochimique relativement similaire, ce qui indique que les processus mis en jeu, résultant de la formation des divers alliages Li_xSn_y , sont les mêmes⁷⁷.

Le diagramme binaire Li-Sn ^{80,81} montre qu'il existe 8 phases distinctes susceptibles d'être formées à température ambiante : Sn , Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 , et enfin $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Sur la Figure 52, seuls 3 ou 4 pics évidents sont présents en réduction (un pic apparaît dès le 2^e cycle à 0,38V vs Li^+/Li^0) et sont attribués à la formation des alliages Li-Sn , et 4 en oxydation. Puisqu'il y a plus de phases susceptibles d'être formées que de pics, c'est que certains pics correspondent à la formation de plusieurs alliages. Les études *in situ* par diffraction sont utiles pour identifier la phase formée à un potentiel donné, la description de chaque alliage étant bien connue⁷⁷. Malheureusement, si ce genre d'expérience est assez aisé à mettre en place pour des matériaux cristallisés, cela s'avère beaucoup plus difficile pour des matériaux amorphes et encore plus s'ils sont sous forme de couches minces.

Pour aider à la compréhension des phénomènes entrant en jeu, nous avons décidé de comparer un film de SnO avec un film de Sn électrodéposé, testé en mode galvanostatique (Figure 54) lors d'une étude précédente.

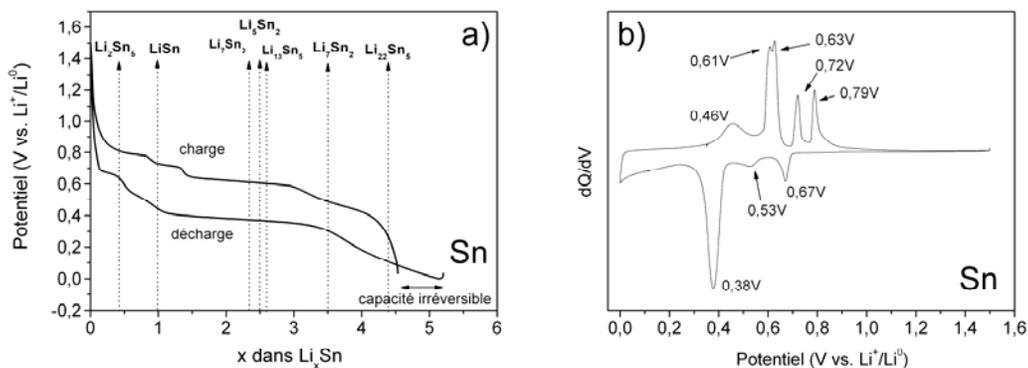


Figure 54: a) courbe représentant le 1^{er} cycle de charge-décharge d'un film d'étain électrodéposé sur Pt/Si. b) courbe de la capacité différentielle obtenue à partir de la courbe galvanostatique. L'électrolyte utilisé est un mélange LiPF₆ + EC:DMC (1:1 en vol.). Source : Naoaki Kuwata, Université de Tohoku (Japon)

La première chose que l'on constate pour Sn est l'absence de contribution électrochimique à des potentiels supérieurs à 0,9V vs. Li⁺/Li⁰ en réduction ou en oxydation, ce qui tend à confirmer que les pics présents au-delà de ces potentiels en voltampérométrie cyclique pour SnO, sont dus à la formation de Li₂O au 1^{er} cycle (réduction), et que le phénomène est légèrement réversible par la suite (oxydation et réduction). La courbe galvanostatique de Sn (Figure 54.a) est rapportée en fonction de x, nombre de moles de Li dans l'alliage Li-Sn, ce qui permet d'attribuer chaque phénomène électrochimique visible (les pics de la dérivée sur la Figure 54.b) à la formation d'un ou des alliages. Lors de la première décharge, le film présente une extra-capacité (x = 5,1 au lieu des 4,4 théoriques) due à la formation de la SEI à la surface du film, mais il est très difficile de mettre en évidence son potentiel de formation, tant celui-ci dépend par exemple, de la taille et de la cristallinité des particules⁸². On peut seulement supposer que cette extra-capacité a lieu autour de 4V vs Li⁺/Li⁰, puisque le plateau présent ici est étonnement long⁸³.

Transition de phase	Potentiel (V vs. Li ⁺ /Li ⁰) Sn	Potentiel (V vs. Li ⁺ /Li ⁰) SnO
Sn-Li ₂ Sn ₅	0,67 red. ox. 0,79	0,6 red. ox.
Li ₂ Sn ₅ -LiSn	0,53 red. ox. 0,72	0,6 red. ox.
LiSn-Li ₇ Sn ₃	0,38 red. ox. 0,61-0,63	0,33-0,38 red. ox. 0,63
Li ₇ Sn ₃ -Li ₅ Sn ₂	0,38 red. ox. 0,61-0,63	0,33-0,38 red. ox. 0,63
Li ₅ Sn ₂ -Li ₁₃ Sn ₅	0,38 red. ox. 0,61-0,63	0,33-0,38 red. ox. 0,63
Li ₁₃ Sn ₅ -Li ₇ Sn ₂	0,38 red. ox. 0,61-0,63	0,33-0,38 red. ox. 0,63
Li ₇ Sn ₂ -Li ₂₂ Sn ₅	n.d. red. ox. 0,46	0,2 red. ox. 0,48

1^{er} c: 0,98
 2^e c: 0,79
 10^e c: 0,76

1^{er} c: 0,89
 2^e c: 0,71
 10^e c: 0,76

Tableau 12 : potentiels de formation des alliages Li-Sn pour des films de Sn et SnO

Ainsi a chaque phénomène électrochimique observé, il peut être attribué la formation d'un ou plusieurs alliages Li-Sn. Par extension, nous avons pu faire de même pour SnO : le Tableau 12 reprend ainsi les potentiels de formation de chaque alliage pour Sn et SnO.

Que ce soit dans le cas de Sn, SnO ou SnO₂, même si le régime associé au mode électrochimique utilisé va influencer la distinction des pics correspondants à la formation de chaque phase, il semble impossible de distinguer clairement toutes ces phases.

Pourtant, la signature électrochimique de SnO est particulièrement bien définie, et la formation de nombreuses phases est observable.

L'évolution de pics en oxydation, entre 0,4V vs. Li⁺/Li⁰ entre le 1^{er} et le 10^e cycle est ainsi particulièrement intéressante à étudier (Figure 55). Entre le 1^{er} et le 2^e cycle, le pic situé autour de 0,62 V vs. Li⁺/Li⁰ se dédouble, et on observe un décalage important des pics des transformations LiSn-Li₂Sn₅ et Li₂Sn₅-Sn. Cette évolution peut être attribuée à des changements morphologiques ou structuraux au niveau des particules d'étain. Quoi qu'il en soit, les deux pics autour de 0,62 V vs. Li⁺/Li⁰ sont caractéristiques de la formation de deux alliages et sont rarement observés. Ces deux pics sont également visibles dès le premier cycle pour Sn.

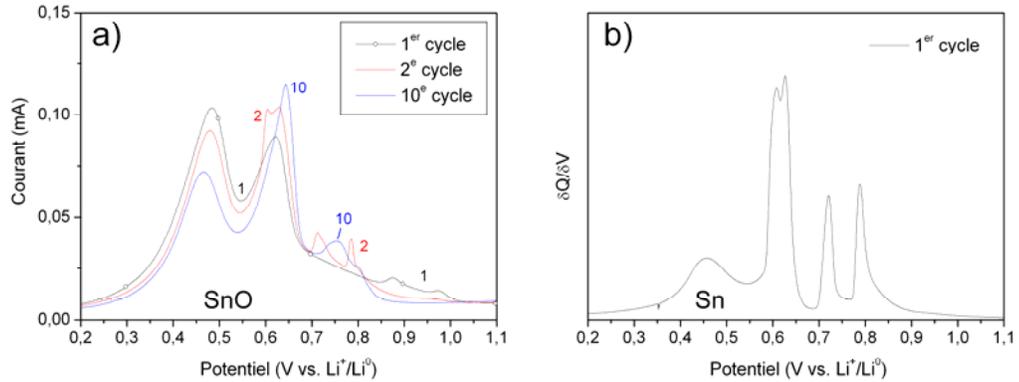


Figure 55: a) courbes du 1^{er}, 2^e et 10^e cycle de charge en mode voltampérométrique pour un film de SnO. b) courbe dérivée de la première charge en mode galvanostatique d'un film de Sn.

Par contre, l'évolution de tous ces pics entre le 2^e et le 10^e cycle est la même : chaque doublet se transforme en un singulet qui est la moyenne des deux pics d'origine. Si une agglomération des particules d'étain a été mise en évidence⁸⁴ au fur et à mesure des cycles de charge-décharge pour SnO, il semble difficile de faire une corrélation entre ce phénomène et ce qui est observé.

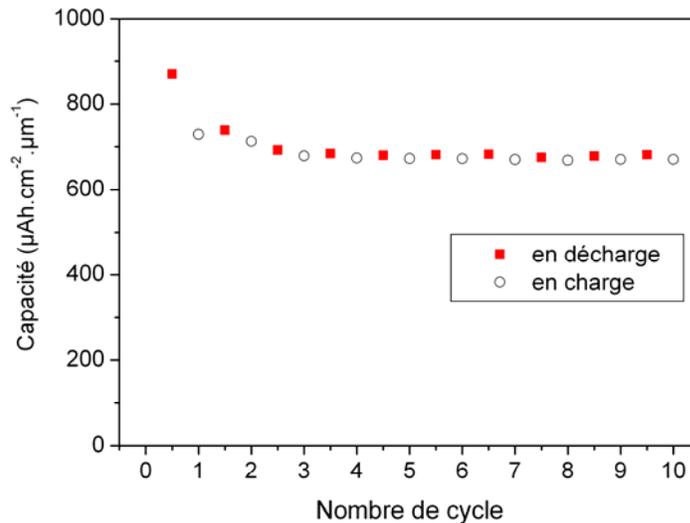


Figure 56: évolution de la capacité d'un film de SnO sur 10 cycles (mode voltampérométrique $\nu = 0,1\text{mV/s}$). L'épaisseur de ce film est de 150 nm environ.

La capacité délivrée a été calculée pour les 10 cycles voltampérométriques réalisés précédemment. Le film délivre 870 μAh.cm⁻².μm⁻¹ lors de la première décharge et 738 μAh.cm⁻².μm⁻¹ lors de la charge suivante. La capacité irréversible au cours du premier cycle est seulement de 16,3%, ce qui est relativement faible comparé aux 31% théoriques dus à la formation de la matrice de Li₂O. Par la suite, le film délivre en décharge près de

680 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ de façon constante à partir du 3^e cycle. Rappelons que les films de LiCoO_2 délivraient au 2^e cycle environ 67 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$; ce qui montre dans une première approximation qu'il faudrait des épaisseurs de couches de LiCoO_2 10 fois supérieures à celles de SnO dans les microbatteries complètes.

Les films d'oxyde d'étain déposés ici ont un bon comportement électrochimique, avec une capacité délivrée élevée et une bonne tenue en capacité sur 10 cycles. Les phénomènes issus de ces mécanismes réactionnels seront particulièrement intéressants à observer visuellement, que ce soit l'expansion volumique due à la formation des alliages Li-Sn , ou encore la dispersion puis l'agglomération des particules d'étain au sein de la matrice de Li_2O .

Il était important d'expliquer les mécanismes ayant lieu dans SnO , puisqu'ils vont être prépondérants dans les microbatteries Li-ion qui vont être étudiées dans le chapitre suivant.

Chapitre 4 Fabrication d'un système complet Li-ion

I Configuration des microbatteries – technique de synthèse

Fabriquer une microbatterie nécessite une application toute particulière, et il ne s'agit pas simplement d'empiler les couches pour obtenir un système électrochimique qui fonctionne. Au regard des dimensions envisagées, le principal risque rencontré reste un court-circuit qui empêchera tout fonctionnement de la microbatterie : les courts-circuits dans ce type de système sont dans la majeure partie des cas le résultat d'un contact direct entre les deux électrodes, soit à cause de la configuration de la microbatterie soit à cause de la morphologie d'un des matériaux (porosité de l'électrolyte, rugosité importante de l'électrode positive, ...). Pour obtenir des configurations particulières et ainsi minimiser les courts-circuits, il est nécessaire d'utiliser un système de masques pour déposer les différentes couches.

Les empilements de ce type vont également être très sensibles à la présence éventuelle d'impuretés, comme des poussières de taille micrométrique, qui peuvent créer de la porosité ou simplement des trous, augmentant encore une fois les risques de court-circuit entre les électrodes positive et négative. Ceci impose deux choses : le minimum requis est de travailler dans une salle blanche, et l'idéal est de ne jamais faire d'entrée d'air (et donc de particules) dans la chambre de dépôt lors des diverses étapes de fabrication de la microbatterie. Ce dernier point impose que la chambre de dépôt d'ablation laser soit munie d'un carrousel permettant d'intégrer plusieurs cibles (au moins 4), et également d'un système permettant de changer les masques de l'extérieur sans remettre l'ensemble sous air.

Au sein du LRCS, nous ne disposons ni d'une salle blanche ni d'un système permettant de changer de masques depuis l'extérieur de la chambre de dépôt. Dans un souci de temps, plutôt que d'effectuer des modifications lourdes sur notre appareillage, nous avons cherché une collaboration avec un laboratoire qui nous permettrait de réaliser de tels empilements. Nous nous sommes tournés vers le laboratoire du Pr Kawamura à l'Université de Tohoku, à Sendai au Japon, qui avait été identifié lors de l'étude bibliographique comme un laboratoire expert dans la fabrication de microbatterie par ablation laser pulsé. Dans le but d'obtenir un stock de microbatteries pour la suite de l'étude en microscopie, un séjour de deux mois a été réalisé au sein du laboratoire du Pr Kawamura.

La salle blanche de ce laboratoire est équipée de deux chambres de dépôts, mais une seule possède un carrousel multicible et un système permettant de changer de masque. Comme nous l'avons déjà précisé, ce laboratoire dispose de deux lasers : un laser excimer ArF de longueur d'onde $\lambda = 193\text{nm}$ équipant une chambre classique, et un laser Nd:YAG à la longueur $\lambda = 266\text{nm}$ qui équipe la chambre avec le carrousel multicible.

Les travaux préliminaires de ce groupe ont déjà été rapportés par ailleurs^{23,24,85}.

La Figure 57 donne un aperçu schématique des diverses étapes nécessaires à la fabrication des microbatteries qui ont été développées dans le laboratoire de l'université de Tohoku. On remarque tout d'abord qu'il n'y a pas d'étape prévue pour le dépôt d'une couche protectrice enveloppant toutes les couches actives du système. Pour pallier les éventuels problèmes de réactivité des matériaux sous air, les microbatteries seront cyclées sous vide dans des cellules spécifiquement dédiées (Figure 58.b)). De plus, dans l'optique du cyclage *in situ* d'une batterie dans un TEM, ces microbatteries devront être découpées, et une couche protectrice, dont l'épaisseur peut être jusqu'à 10 fois plus importante que celle des matériaux actifs, serait une difficulté supplémentaire.

I.1 Principe générale de fabrication des microbatteries – les étapes

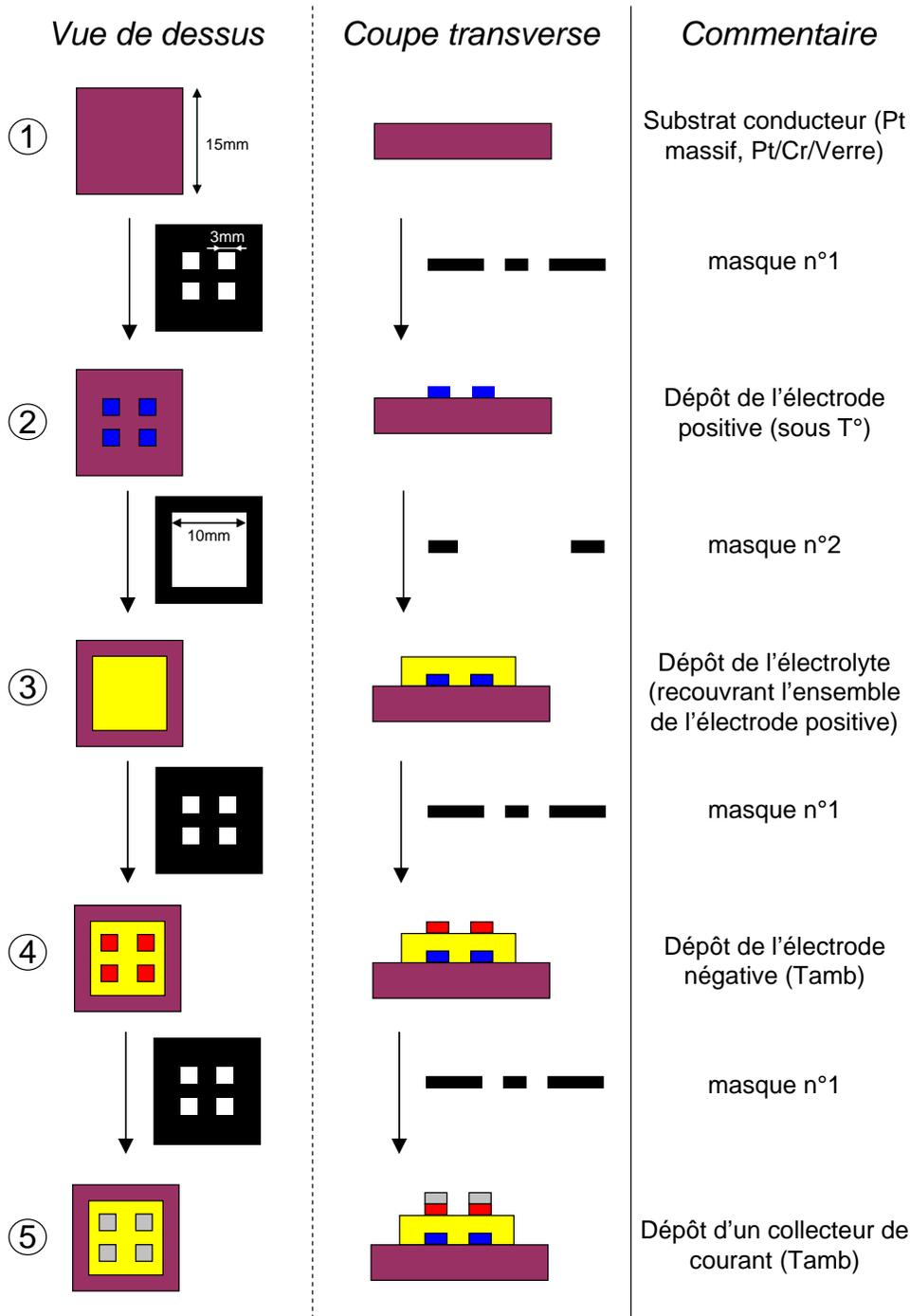


Figure 57: Représentation schématique des diverses étapes nécessaires à la fabrication d'une microbatterie selon la configuration envisagée.

Le système de masques disponible (simples morceaux d'acier façonnés selon la forme voulue ; cf. Figure 57) nécessite l'utilisation de substrats calibrés qui doivent avoir la forme

d'un carré de 1,5 cm de côté (**étape 1**). Il est notifié sur le schéma que ces substrats doivent être conducteurs, tout au moins la partie en surface doit être conductrice, puisqu'elle servira de collecteur de courant. Les tests préliminaires ont été réalisés sur des pièces de verre recouvertes d'une fine couche de chrome (couche d'attache) et d'une couche de platine (collecteur de courant), mais pour les besoins des expériences *in situ*, les microbatteries ont également été déposées sur du platine massif, comme nous le verrons dans la Partie C. Globalement, toute sorte de substrat correctement calibré est envisageable.

L'utilisation d'un masque de la même taille que le substrat et percé de quatre trous carrés de 3 mm de côté, permet d'obtenir quatre motifs du matériau de l'électrode positive (**étape 2**). Dans la plupart des cas, cette électrode est déposée sous température élevée (500°C pour LiCoO₂ par exemple). Pour minimiser les problèmes d'interdiffusion des éléments entre les couches sous l'effet de la température (les autres couches sont généralement déposées à T_{amb}), l'électrode positive est le plus souvent déposée en premier. Quatre microbatteries, indépendantes les unes des autres seront donc obtenues sur le même substrat ; elles auront l'avantage d'être quasiment identiques (mis à part les problèmes d'inhomogénéité en épaisseur, mais qui sont assez faibles pour les surfaces envisagées), et pourront subir des traitements électrochimiques différents.

L'**étape 3** nécessite l'utilisation d'un 2^e masque, toujours de la même taille que le substrat et percé en son centre d'un seul trou carré de 1cm de côté. Ce masque permet de recouvrir l'ensemble des motifs d'électrode positive avec l'électrolyte, tout en laissant une partie du substrat libre (sur les bords) pour réaliser le contact électrique avec le collecteur de courant de l'électrode positive. Il est indispensable que l'électrolyte recouvre la totalité de l'électrode positive (une marge conséquente entoure chaque motif d'électrode positive), toujours dans le souci de minimiser les risques de court-circuit. Pour la même raison, il sera nécessaire de déposer des épaisseurs de couches d'électrolyte d'au moins 1µm, un taux de court-circuit très élevé pour des épaisseurs d'électrolyte inférieures ayant été constaté.

Lors des **étapes 4** et **5**, le masque de l'étape 2 (dépôt de l'électrode positive) est réutilisé, pour reproduire le même motif lors du dépôt de l'électrode négative (à T_{amb}) et du collecteur de courant supérieur (T_{amb}).

I.2 Configuration des microbatteries.

La Figure 58.a) montre une photo typique d'une microbatterie (substrat de 1,5 cm de côté) vue de dessus, et la Figure 58.b) représente la cellule spécifiquement dédiée au cyclage de ces microbatteries. Pour réduire les risques de réactivité des matériaux vis-à-vis de l'air, une valve

(en bas à gauche de la photo) permet de faire le vide avant de débuter les mesures électrochimiques.

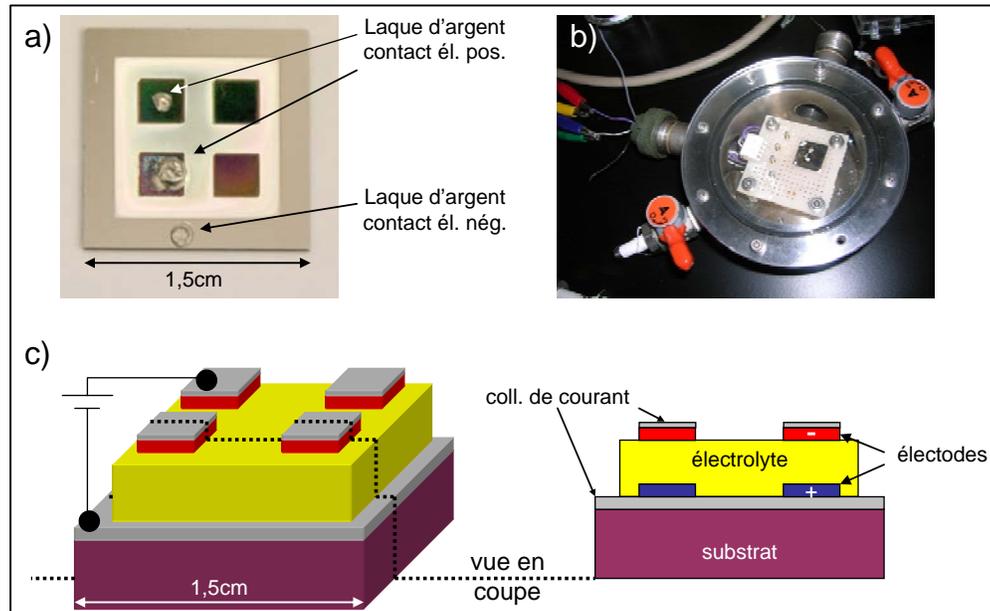


Figure 58: a) photo d'une microbatterie. b) Cellule utilisée pour le cyclage. c) Schémas d'une microbatterie en 3D et en coupe.

La Figure 58.c) représente schématiquement la configuration générale des microbatteries qui ont été développées en 3-Dimensions et en coupe transverse. Cette configuration peut être adaptée à tout type de matériau et à tout type de substrat.

Pour le collecteur supérieur de l'électrode négative, du platine ou bien un oxyde d'étain et d'indium (ITO de l'anglais *Indium Tin Oxide*) a été utilisé, sans qu'il y ait de différences remarquables.

Comme il l'a été signalé auparavant, nous n'avons pas cherché à obtenir un système électrochimique parfait, avec des performances très élevées. Au contraire, la présence de défauts, ou de phénomènes visuellement spectaculaires (délamination, expansion volumique, dislocations au niveau atomique, amorphisation d'une des électrodes, ségrégation des éléments ...) permettrait de démontrer toute la puissance du cyclage *in situ* d'une batterie dans un MET, et donc de mettre en avant l'intérêt d'un tel outil de caractérisation.

II Différentes configurations de cellule

La présente étude concerne exclusivement la caractérisation électrochimique des cellules répertoriées, puisque les caractérisations morphologiques feront l'objet d'une étude par MET dans les chapitres suivants.

Pour toutes les microbatteries présentées dans cette partie, il est très difficile d'évaluer les épaisseurs des couches déposées : dans des conditions identiques de dépôts par PLD, l'épaisseur de l'électrode positive peut largement varier du simple au double, suivant l'état de surface de la cible ou bien encore suivant la qualité du hublot de la chambre (réduisant l'énergie du faisceau). C'est pourquoi dans ce chapitre, la capacité délivrée ne sera jamais rapportée à l'épaisseur de l'électrode positive, mais seulement à sa surface. Par rapport à l'étude réalisée sur les matériaux d'électrodes, il ressort qu'il faut des épaisseurs bien plus importantes de LiCoO_2 que de SnO , et les conditions ont été choisies ici (par exemple seulement 5 min de dépôt pour SnO) pour obtenir théoriquement des films de SnO d'environ 50nm et des films de LiCoO_2 approchant les 700nm. Ceci permettrait de disposer de suffisamment de lithium dans le système pour compenser l'irréversibilité de la formation de Li_2O dans l'électrode négative. Ces épaisseurs ne sont que suggérées d'après les études portant sur les matériaux en demi-cellule, et il est très difficile de les vérifier, au cas par cas, dans les microbatteries.

De plus, le cyclage électrochimique de ces cellules a été réalisé en mode deux électrodes (électrode de travail reliée à la positive, et contre-électrode reliée à la négative). Aucune électrode de référence en lithium n'a été utilisée, et le potentiel indiqué sur les figures représente la différence de potentiel entre les électrodes positive et négative.

II.1 Empilement SnO / LVSO / LiCoO_2

Les raisons du choix de ces matériaux ont été évoquées dans les chapitres précédents.

Cet empilement SnO / LVSO / LiCoO_2 a subi des cycles successifs de charge-décharge en mode galvanostatique, en utilisant une densité de courant de $11\mu\text{A}/\text{cm}^2$ entre 0 et 3,5V. La Figure 59 représente la courbe galvanostatique lors du 1^{er} cycle, ainsi que la courbe dérivée de la capacité par rapport au potentiel. Le potentiel en circuit ouvert est d'environ -0,5V. La capacité délivrée est assez faible lors de la 1^{ère} décharge (environ $9\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$) et la capacité irréversible est relativement importante (environ 49%). Elle peut être en partie attribuée à la formation irréversible de Li_2O lors de la 1^{ère} insertion du lithium dans SnO qui est

théoriquement de 31%. Toutefois, n'oublions pas la probable réactivité de l'électrolyte LVSO vis-à-vis du lithium, pouvant provoquer une capacité irréversible lors des premiers cycles.

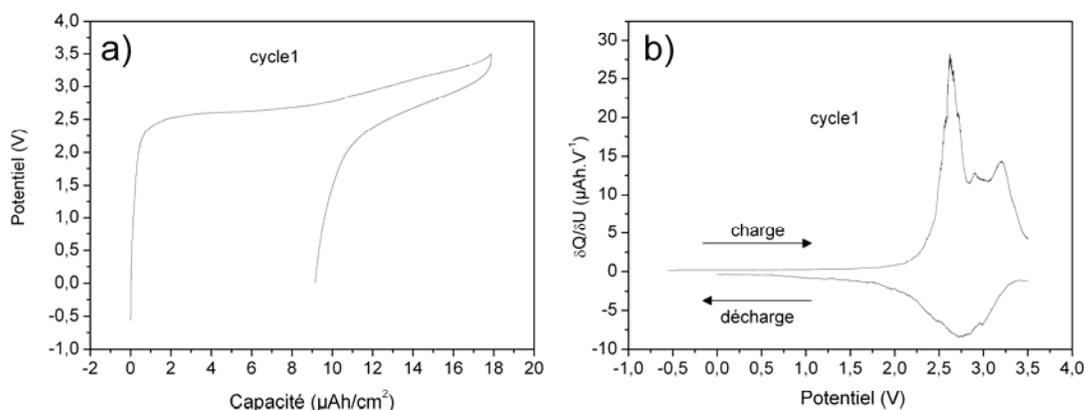


Figure 59: a) 1^{er} cycle de charge/décharge en mode galvanostatique ($j = 11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) d'un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LVSO}/\text{SnO}$. b) courbe dérivée de la capacité par rapport au potentiel. La gamme de potentiel est 0-3,5V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative).

Sur la courbe de la dérivée de la capacité par rapport au potentiel (Figure 59.b), le premier pic en oxydation est situé aux alentours de 2,65V, ce qui semble assez cohérent avec les différentes études qui ont été menées auparavant sur LiCoO_2 et SnO : en effet, le pic de désinsertion du lithium dans LiCoO_2 est à environ 3,9V vs Li^+/Li^0 , et le pic irréversible de transformation de SnO en Li_2O et Sn se situe à 1,2V vs. Li^+/Li^0 , soit une différence de 2,7V. Plusieurs pics, à 2,9V et 3,2V sont ensuite visibles en charge, sur la dérivée de la courbe galvanostatique et peuvent également correspondre aux différents potentiels de formation des alliages Li-Sn . Le potentiel de coupure est ici de 3,5V, ce qui ne permet pas a priori de former tous les alliages. En effet, une étude préliminaire réalisée au sein du laboratoire japonais sur des systèmes similaires a montré une chute en capacité importante dès les premiers cycles, probablement due à l'expansion volumique importante lors de la formation des alliages Li-Sn .

En décharge, seul un pic très large, de 3,2 à 2V, est présent.

Lors des cycles suivants, les pics situés en dessous de 3V disparaissent, montrant ainsi, que toute la matrice de Li_2O a été formée, comme il est possible de le constater sur le cycle 2 (Figure 60.b).

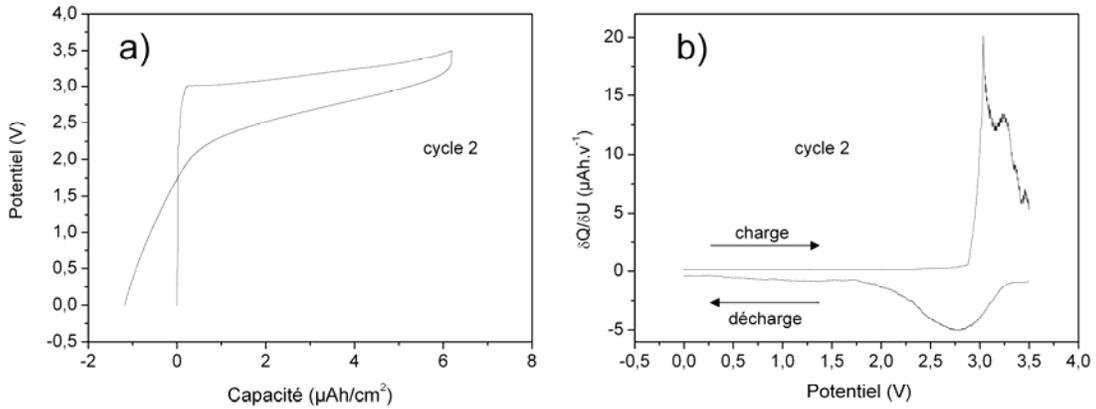


Figure 60: a) 1^{er} cycle de charge/décharge en mode galvanostatique ($j = 11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) d'un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LVSO}/\text{SnO}$. b) Courbe dérivée de la capacité par rapport au potentiel. La gamme de potentiel est 0-3,5V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative).

En plus de celui à 3,2V, un autre pic de faible intensité est présent à 3,45V, probablement caractéristique de la formation d'un autre alliage. En décharge, on retrouve le pic large centré vers 2,75V.

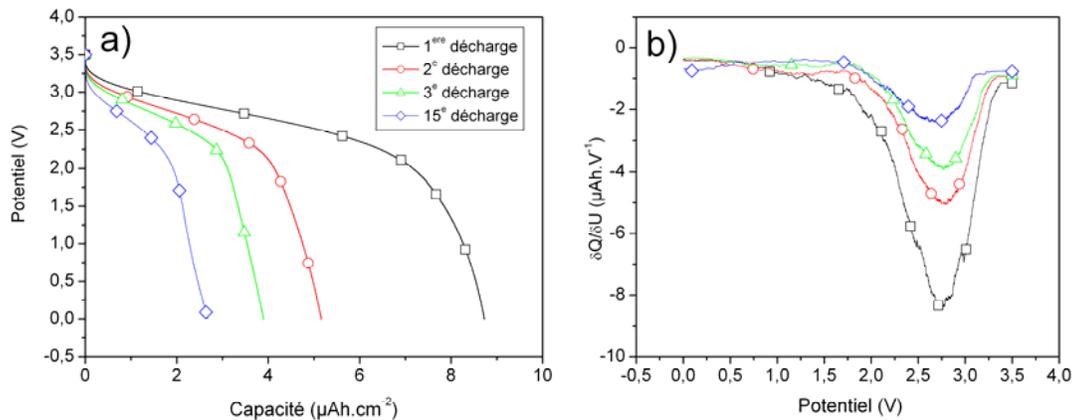


Figure 61: a) 1^{ère}, 2^e, 3^e et 15^e courbe décharge en mode galvanostatique ($j = 11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) d'un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LVSO}/\text{SnO}$. b) Courbe dérivée de la capacité par rapport au potentiel.

La Figure 61 présente l'évolution des courbes de décharge pour les 1^{er}, 2^e, 3^e et 15^e cycles, ainsi que les courbes dérivées des courbes galvanostatiques. On remarque sur la Figure 61.a) une chute très rapide de la capacité délivrée par la cellule (à peine $5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ au 2^e cycle et plus que $3 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ au 15^e). Pour autant, le potentiel de travail de la cellule n'évolue pas trop et reste autour de 2,75V sur l'ensemble des cycles effectués comme on le voit Figure 61.b).

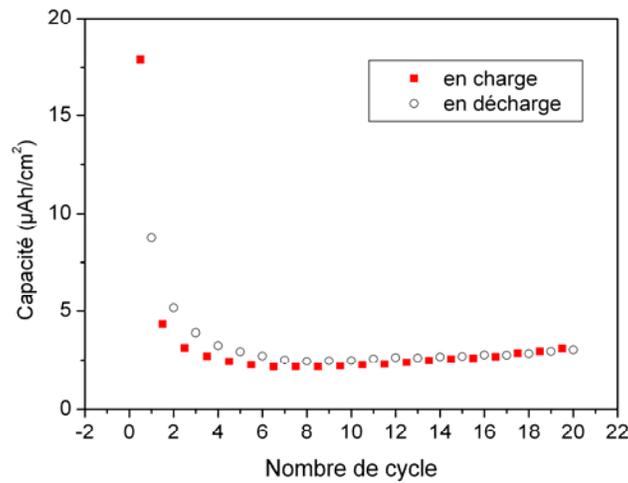


Figure 62: évolution de la capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycle pour un empilement LiCoO₂/LVSO/SnO.

Enfin, pour confirmer cette évolution, la Figure 62 montre la capacité délivrée par la cellule en charge et en décharge en fonction du nombre de cycle. La capacité décroît très rapidement avant de se stabiliser et même d'augmenter à nouveau légèrement. Après une dizaine de cycles, il n'y a quasiment plus de capacité irréversible.

On remarque aussi sur la Figure 60.a) que la capacité en décharge est très légèrement supérieure à celle de la charge, phénomène plutôt inhabituel. Ce phénomène est présent sur les 15 premiers cycles environ excepté le 1^{er}, avant que les valeurs de la capacité en charge et en décharge ne deviennent sensiblement les mêmes (Figure 62).

A noter que LVSO et SnO ont déjà été utilisés avec LiMn₂O₄²⁴, sans que les performances ne soient améliorées, si bien que dans un souci de gain de temps, nous avons décidé de garder un seul matériau d'électrode positive. Par contre des microbatteries utilisant le LiPON ont été développées.

II.2 Empilement SnO / LiPON / LiCoO₂

Les différents problèmes liés à la présence du LVSO comme électrolyte nous ont amenés à employer un autre matériau, le LiPON, largement utilisé dans les microbatteries.

L'empilement SnO / LiPON / LiCoO₂ a subi des cycles successifs de charge-décharge en mode galvanostatique entre 0 et 3,5V et avec une densité de courant relativement peu élevée de 11µAh/cm².

La Figure 63 et la Figure 64 représentent respectivement les profils en charge et en décharge du système.

La Figure 63.a) montre la première charge qui, par son profil, se distingue clairement des cycles suivants représentés en Figure 63.b).

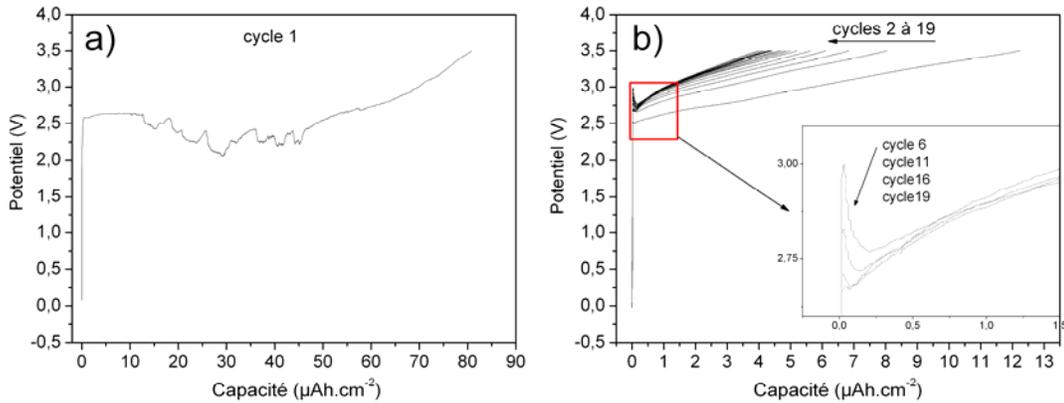


Figure 63: a) première charge en mode galvanostatique ($j = 11\mu\text{A}/\text{cm}^2$) d'un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{SnO}$. b) charges 2 à 19 en mode galvanostatique ($j = 11\mu\text{A}/\text{cm}^2$) pour le même empilement. La gamme de potentiel est 0-3,5V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative).

Lors de la première charge, le potentiel croît rapidement jusque 2,6V, puis se stabilise et commence alors un plateau qui peut être attribué à la formation irréversible de Li_2O , comme c'était le cas avec LVSO. Pour autant, la mesure du potentiel est perturbée après une dizaine de $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$; le potentiel décroche et se met à fluctuer de façon aléatoire entre 2 et 2,5V. Ce phénomène n'est pas exclusivement lié à cette cellule, et est en fait caractéristique de ce type de système utilisant le LiPON en électrolyte. Il peut être lié à l'épaisseur de la couche d'électrolyte, puisqu'un tel comportement a déjà été rencontré avec LVSO lorsque l'épaisseur de ce dernier était inférieure à $1\mu\text{m}$. Il est possible, si l'épaisseur est trop faible, que de petits courts-circuits aient lieu, perturbant le potentiel mesuré et empêchant le système de fonctionner normalement.

Après la première charge, le profil des charges est relativement identique même si la chute de la capacité de la cellule est notable ici. Le potentiel augmente rapidement jusque 3V lorsque le courant est appliqué puis un phénomène de surtension d'activation (/cinétique) est visible, mais qui tend cependant à disparaître au fil des cycles, pour être négligeable après une quinzaine de cycles. Encore une fois, il ne s'agit pas d'un phénomène isolé, puisque, contrairement à la configuration avec LVSO, il est présent sur toutes les cellules de cette configuration.

La Figure 64.a) présente les profils en décharge des 1^{ers}, 2^e, 3^e, 11^e, 16^e et 19^e cycle. La Figure 64.b), quant à elle, présente les courbes de la dérivée de la capacité par rapport au potentiel et pour les mêmes cycles. Ces profils montrent que l'activité électrochimique en réduction se situe entre 1,5 et 3,1V, caractérisée par un pic très large sur la Figure 64.b). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec LVSO.

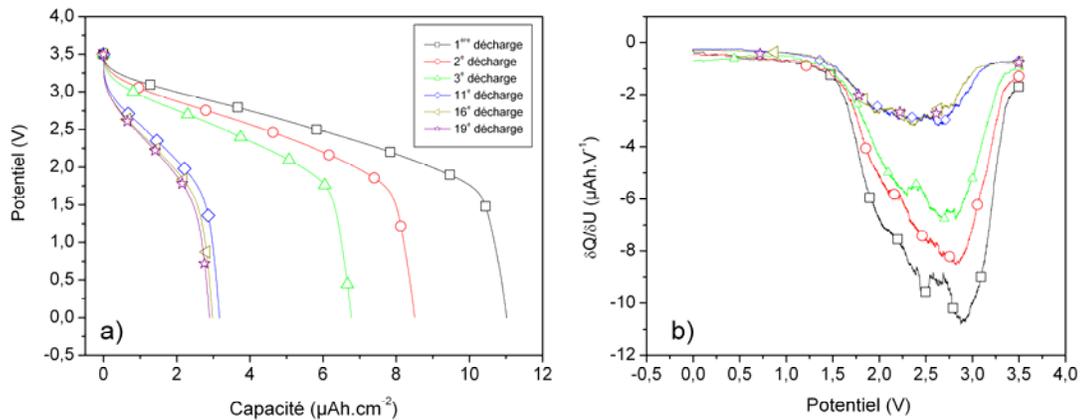


Figure 64: a) décharges 1, 2, 3, 11, 11, 16 et 19 en mode galvanostatique ($j = 11\mu\text{A}/\text{cm}^2$) d'un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{SnO}$. b) courbe dérivée de la capacité par rapport au potentiel. La gamme de potentiel est 0-3,5V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative).

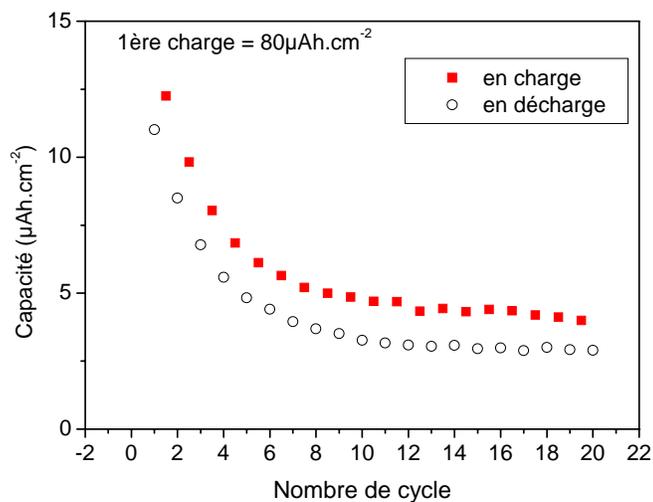


Figure 65: évolution de la capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles pour un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{SnO}$.

L'autre fait notable qui apparaît très rapidement et qui est encore plus net sur la Figure 65 (capacité délivrée en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles) est la diminution drastique de la capacité, et ce très rapidement. Si la valeur de la capacité délivrée à la première décharge est exagérément élevée et ne peut donc être prise en considération, la

première décharge indique une capacité délivrée de $11 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, du même ordre de grandeur que pour les systèmes SnO / LVSO / LiCoO₂ (même très légèrement supérieure). Des chutes de la capacité de plus de 10% par cycle sont observées entre les 7 premiers cycles, puis de 4-5% jusqu'au 10^e cycle, avant que le système ne se stabilise après 10 cycles autour de $3\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Cette valeur est relativement faible pour ce genre de système (cf. Tableau 1).

Conclusions

Le but de cette partie était d'exposer toutes les étapes nécessaires à la fabrication d'une microbatterie Li-ion. Pour cela, il a tout d'abord fallu étudier séparément chaque matériau de chaque couche électrochimiquement active.

Pour l'électrode négative, notre choix s'est tourné vers la synthèse d'un matériau d'insertion, SnO, plutôt que vers le dépôt d'une couche de lithium, certes plus facile, mais donnant un matériau plus instable. SnO, déposé par ablation laser pulsé, délivre une capacité élevée ($\sim 700 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), et est très stable sur 10 cycles, ce qui est suffisant pour la suite de l'étude. Il a également été choisi pour les phénomènes intéressants que nous serions susceptibles de mettre en évidence par MET dans les systèmes complets : expansion volumique lors de la formation des alliages Li-Sn, agglomération des particules d'étain dans la matrice de Li_2O au cours des cycles de charge-décharge, etc. Une étude alliant FIB et MET, serait d'ailleurs intéressante à réaliser sur SnO seul, afin de mieux comprendre ces phénomènes.

Deux matériaux ont été envisagés en tant qu'électrolyte, Li-V-Si-O et le LiPON. Les deux présentent des valeurs de conductivité ionique relativement similaires ($\sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ à 25°C). Là encore, des études complémentaires seraient nécessaires, notamment pour identifier la fenêtre électrochimique de non réactivité vis-à-vis du lithium, même si d'autres auteurs ont déjà mis en évidence une possible réactivité de Li-V-Si-O autour de $1,7\text{V}$ vs. Li^+/Li^0 . La conductivité ionique de la phase LiPON est aussi plus basse que dans la littérature et mériterait d'être améliorée.

Deux matériaux d'électrode positive ont été étudiés : la phase lamellaire LiCoO_2 et la phase spinelle $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$.

La phase $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ a tout d'abord été étudiée sous forme de poudre. Les diffractions des rayons X et des électrons ont permis de confirmer que la phase obtenue à 800°C n'est pas pure, et notamment que la phase spinelle est un mélange des phases P4_332 et $\text{Fd}\bar{3}m$. Cette phase a été ensuite déposée en couche mince par ablation laser pulsé. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un laser Nd :YAG ($\lambda = 266 \text{ nm}$). La pression d'oxygène a été identifiée

comme un paramètre particulièrement important à contrôler. Les films déposés à $P = 0,5$ mbar présentent ainsi une signature électrochimique caractéristique de la phase, avec deux pics redox à haut potentiel. Une étude par MET a permis de mettre en évidence la morphologie très particulière de ces films : ils ne sont pas denses, sont composés de particules en forme de demi hexagone dont le cœur est cristallisé de structure spinelle et le contour est amorphe. De plus, au joint de grains, des phases cristallisées très riches en nickel ont été observées.

LiCoO_2 est, quant à lui, un matériau couramment synthétisé pour ce type de système électrochimique. Son dépôt par ablation laser pulsé a mis en évidence des différences intéressantes selon le substrat utilisé. La littérature a montré une prédominance de l'orientation des grains selon la direction [003] de la maille hexagonale de LiCoO_2 pour des films réalisés par PLD, ce qui a été confirmé dans notre étude sur substrat de Si. Ce phénomène est pourtant moins net pour des films déposés sur acier, pour lesquels une orientation aléatoire des grains a été mise en évidence. Ces films ont d'ailleurs montré des performances électrochimiques tout à fait remarquables, avec une capacité très élevée et une bonne tenue en capacité. A ce stade de l'étude, la combinaison FIB et MET a également prouvé tout son intérêt, en mettant en avant l'interaction entre le film déposé et le substrat, que ce soit dans le cas de l'acier (intermigration des espèces) ou pour le Si (formation de silicates à l'interface substrat-film, donnant localement au film une sous- stoechiométrie en Li, caractérisée par la présence de Co_3O_4).

Comme évoqué précédemment, au cours de notre projet, seul LiCoO_2 a été intégré en tant qu'électrode positive dans une batterie tout-solide. Nous avons donc développé deux types d'empilement : $\text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ et $\text{LiCoO}_2 / \text{LiPON} / \text{SnO}$. Mis à part le LiPON, qui, pour des raisons de morphologie de surface a été déposé avec un laser excimer ArF ($\lambda = 193\text{nm}$), l'ensemble des couches a été déposé avec un laser Nd-YAG ($\lambda = 266\text{nm}$). Si les résultats en termes de capacité délivrée par ces systèmes ou encore en termes de rétention de capacité ne semblent pas extraordinaires, il n'en reste pas moins qu'ils sont encourageants pour des microbatteries de technologie Li-ion. De plus, l'objectif était simplement de disposer au plus vite d'un système électrochimique tout-solide pour pouvoir avancer dans le projet.

La fabrication d'un tel dispositif était donc nécessaire mais loin d'être suffisante, puisque malgré sa taille réduite, il ne peut être inséré dans un MET. Quand bien même cela serait possible, aucune observation en transmission ne serait réalisable. Dans la partie C nous développerons la technique d'amincissement par faisceau d'ions focalisé en nous appuyant

sur l'exemple des microbatteries présentées précédemment. Cette technique servira à réduire encore la taille des échantillons afin d'être observables en MET. Des études *ex situ* sur des microbatteries cyclées et non cyclées, qui permettront d'anticiper les phénomènes potentiellement observables en étude *in situ*, seront détaillées. Enfin, les dernières difficultés technologiques empêchant ces études *in situ* seront passées en revue et discutées avant de réaliser les premiers essais.

-
- ¹ K. Mizushima, P.C. Jones, P.C. Wiseman et J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 783-789
- ² Y.H. Rho, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1406
- ³ K.W. Kim, S.I. Woo, K.-H. Choi, K.-S. Han, Y.-J. Park, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 25
- ⁴ C.-L. Liao, K.-Z. Fung, *J. Power Sources*, 128 (2004) 263
- ⁵ J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Hart, H.P. Jun, S.A. Hackney, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 59
- ⁶ K.A. Striebel, C.Z. Deng, S.J. Wen, E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1821
- ⁷ J.G. Zhang, J.M. McGraw, J. Turner et D. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 16
- ⁸ C. Julien, S. Gastro-Garcia, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 290
- ⁹ H. Orman, P. Wiseman, *Acta Crystallogr. C*, 10 (1984) 12
- ¹⁰ M. Morcrette, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (1999)
- ¹¹ F. Sauvage, Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne (2006)
- ¹² Y. Iriyama, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 94 (2001) 175-182
- ¹³ C. Julien, M.A. Camacho-Lopez, L. Escobar-Alarcon, E. Haro-Poniatowski, *Mater. Chem. Phys.*, 68 (2001) 210-216
- ¹⁴ W. Huang, R. Frech, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 395-400
- ¹⁵ I. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 177 (2007) 933-937
- ¹⁶ J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumira, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1218-1224
- ¹⁷ J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumira, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 362-370
- ¹⁸ S.B. Tang, M.O. Lai, L. Lu, *J. Alloys Compd.*, 449 (1-2) (2008) 300-303
- ¹⁹ J.N. Reimers et J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (8) (1992) 2091
- ²⁰ J.D. Perkins, C.S. Bahn, J.M. McGraw, P.A. Parilla, D.S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (12) (2001) 1302-1312
- ²¹ Z.H. Chen, J.R. Dahn, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1079
- ²² K.W. Kim, S.I. Woo, K.-H. Choi, K.-S. Han, Y.-J. Park, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 25-34
- ²³ N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori, N. Sata, *Electrochem. Com.*, 6 (2004) 417-421
- ²⁴ N. Kuwata, R. Kumar, K. Toribami, T. Suzuki, T. Hattori, J. Kawamura, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2827-2832
- ²⁵ K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, et Y. Fujita, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 5 (1996) 1607-1613
- ²⁶ C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, *Solid State Ionics*, 81 (1995) 167
- ²⁷ H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto, A.R. West, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 315
- ²⁸ H. Shigemura, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Kobayashi, A.R. West, R. Kanno, S. Morimoto, S. Nasu, M. Tabushi, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A730
- ²⁹ Y.E. Eli, W.F. Howard Jr., S.H. Lu, S. Mukerjee, J. Mcbreen, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 1238
- ³⁰ K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Power Sources*, 68 (1997) 604-608
- ³¹ Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 205-213
- ³² M. Mohamedi, M. Makino, K. Dokko, T. Itoh, I. Uchida, *Electrochimica Acta*, 48 (2002) 79
- ³³ A. Caballero, L. Hernan, M. Melero, J. Morales, R. Moreno, B. Ferrari, *J. Power Sources*, 158(1) (2006) 583-590
- ³⁴ H. Xia, S.B. Tang, L. Lu, Y.S. Meng, G. Ceder, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2822-2828
- ³⁵ M. Kunduraci, G.G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A1345-A1352
- ³⁶ M. Kunduraci, G. G. Amatucci, *J. Power Sources*, 165 (2007) 359-367
- ³⁷ J.H. Kim, S.-T. Myung, C.S. Soon, S.G. Kang, Y.-K. Sun, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 906-914
- ³⁸ S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet, *J. Power Sources*, 189 (2009) 344-352
- ³⁹ M. Kunduraci, G. G. Amatucci, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 4193-4199
- ⁴⁰ D. Kovacheva, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Talyosef, M. Gorova, E. Levi, M. Riboch, H.J. Kim, D. Aurbach, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5553
- ⁴¹ J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, *J. Power Sources*, 180 (2008) 852-858
- ⁴² C. Julien, E. Haro-Poniatowski, M.A. Camacho-Lopez, L. Escobar-Alarcon, J. Jimenez-Jarquin, *Mater. Sci. Eng. B*, 72 (2000) 36-46.
- ⁴³ Y. Sun, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, *J. Power Sources*, 132 (2004) 161-165
- ⁴⁴ M. Aklalouch, J.M. Amarilla, R.M. Rojas, I. Saadoune, J.M. Rojo, *J. Power Sources*, 185 (2008) 501-511
- ⁴⁵ Y.-W. Hu, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1240

-
- ⁴⁶ R.A. Huggins, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 773
- ⁴⁷ A. Khorassani, A.R. West, *Solid State Ionics*, 7 (1982) 1
- ⁴⁸ A. Khorassani, A.R. West, *J. Solid State Chem.*, 53 (1984) 369-375
- ⁴⁹ H. Ohtsuka, J. Yamaki, *Jpn J. Appl. Phys.*, 28 (11) (1989) 2264-2267
- ⁵⁰ J. Yamaki, H. Ohtsuka, T. Shodai, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1279-1284
- ⁵¹ C. Yada, Y. Iriyama, T. Abe, K. Kikuchi, Z. Ogumi, *J. Electrochem Soc.*, 153(6) (2006) A1148-A1153
- ⁵² N. Kuwata, N. Iwagami, J. Kawamura, *Solid States Ionics*, 180 (6-8) (2009) 644-648
- ⁵³ D.B. Chrisey, G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Film*, Wiley (1994), New York
- ⁵⁴ S. Zhao, Q. Qin, *J. Power Sources*, 122 (2003) 174-180
- ⁵⁵ A. Levasseur, M. Kbala, *Solid States Ionics*, 9 & 10 (1983) 1439-1444
- ⁵⁶ J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, *Solid States Ionics*, 63-56 (1992) 647-654
- ⁵⁷ J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, *J. Power Sources*, 43-44 (1993) 103-110
- ⁵⁸ J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, *J. Power Sources*, 54 (1995) 58-62
- ⁵⁹ C. Lee, S.A. Akbar, C.O. Park, *Sensors and Actuators B*, 80 (2001) 234-242
- ⁶⁰ Y.S. Yoon, W.I. Cho, J.H. Lim, D.J. Choi, *J. Power Sources*, 101 (2001) 126-129
- ⁶¹ B. Wang, B.C. Chakoumakos, B.C. Sales, B.S. Kwak, J.B. Bates, *J. Solid State Chemistry* 115 (1995) 313-323
- ⁶² X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, 144(2) (1997) 524-532
- ⁶³ P. Birke, W. Weppner, *Ionics*, 2 (1996) 75-79
- ⁶⁴ N.-S. Roh, S.-D. Lee, H.-S. Kwon, *Scr. Mater.*, 42 (2000) 43-49
- ⁶⁵ B. Wang, B.S. Kwak, B.C. Sales, J.B. Bates, *J. Non-Cryst. Solids*, 183 (1995) 297-306
- ⁶⁶ S. Zhao, Z. Fu, Q. Qin, *Thin Solid Films*, 415 (2002) 108-113
- ⁶⁷ J.O. Besenhard, P. Komenda, A. Paxinos, E. Wudy, M. Josowicz, *Solid State Ionics*, 18 (19) (1986) 823
- ⁶⁸ D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3759-3772
- ⁶⁹ J. Haines, J.-M. Léger, *Phys. Rev. B*, 55 (17) (1997) 11144-11154
- ⁷⁰ Z. Chen, J.K.L. Lai, C.-H. Shek, *Appl. Phys. Letters*, 89 (2006) 231902
- ⁷¹ F.J. Lamelas, S.A. Reid, *Phys. Rev. B*, 60 (13) (1999) 9347-9352
- ⁷² T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1) (1998) 1-4
- ⁷³ R. Retoux, T. Brousse, D.M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (7) (1999) 2472-2476
- ⁷⁴ M. Mohamedi, S.-J. Lee, D. Takahashi, M. Nishizawa, T. Itoh, I. Uchida, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1161-1168
- ⁷⁵ F. Ding, Z. Fu, M. Zhou, Q. Qin, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (10) (1999) 3554-3559
- ⁷⁶ H. Fan, S.A. Reid, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 564-567
- ⁷⁷ I.A. Courtney, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (6) (1997) 2045-2052
- ⁷⁸ B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (4) (1981) 725-729
- ⁷⁹ J.-S. Bridel, Stage de Master II sous la direction du Pr. L. Dupont, Université de Picardie Jules Verne (2007)
- ⁸⁰ W.G. Moffat, *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Genium Pub. Corp., Schenectady (1990) New York
- ⁸¹ J. Sangster, C.W. Bale, *J. Phase Equilib.*, 19 (1) (1998) 70-75
- ⁸² J.-S. Bridel, S. Grugeon, S. Laruelle, J. Hassoun, P. Reale, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Decomposition of ethylene carbonate on electrodeposited metal thin film anode, *J. Power Sources* (2008) doi 10.1016/j.jpowersour.2009.10.038
- ⁸³ I.A Courtney, J.S. Tse, O. Mao, J. Hafner, J.R. Dahn, *Phys. Rev. B*, 58 (23) (1998) 155583-15588
- ⁸⁴ I.A Courtney, W.R. McKinnon, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1) 59-68 (1999)
- ⁸⁵ J. Kawamura, N. Kuwata, K. Toribami, N. Sata, O. Kamishima, T. Hattori, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 273-276

**Partie C Amincissement par faisceau d'ions focalisé (FIB) :
un outil idéal pour la préparation d'échantillons MET –
Applications aux microbatteries.**

Dans le but d'obtenir un système électrochimique réversible tout-solide de taille micrométrique (pour l'épaisseur des matériaux actifs tout au moins), nous avons, dans la partie B caractérisé tous les matériaux ayant été synthétisés en couche mince par ablation laser pulsé.

Nous avons insisté sur le fait que l'obtention d'un tel système était la première étape indispensable à la suite du projet mais que ce n'était pas suffisant. Globalement, de par leur taille encore bien trop importante (surface d'environ $0,1\text{cm}^2$), les microbatteries obtenues ne peuvent pas être intégrées dans un MET et de toutes façons, une observation en transmission n'est pas possible étant donné qu'aucune dimension n'est transparente aux électrons. Le Chapitre 1 servira à démontrer l'utilité de la technique d'amincissement par faisceau d'ions focalisé (FIB), pour la préparation à partir de microbatteries, de nouveaux échantillons observables en MET. La validation de cette technique, par l'observation d'échantillons après dépôt et ayant subi des cycles de charge-décharge *ex situ* (étude *post mortem*), sera décrite dans le Chapitre 2.

Le Chapitre 3 enfin, sera consacré à la résolution des difficultés technologiques restantes, qui empêchent de mener à bien, à ce niveau de l'étude, le cyclage *in situ* dans un MET. Une partie de ce dernier chapitre sera également consacrée aux premiers essais de cyclage avec la 1^{ère} configuration envisagée des échantillons.

Chapitre 1 Utilisation de la technique d'amincissement par faisceau d'ions focalisé (FIB) pour la préparation d'échantillons MET à partir d'une microbatterie.

Ce chapitre explique pourquoi la technique d'amincissement par faisceau d'ions focalisé (FIB) a été choisie pour la préparation de lames minces extraites des microbatteries présentées dans la Partie A de ce mémoire. La technique sera d'abord décrite d'un point de vue général avant que les procédés d'extraction et d'amincissement des échantillons ne soient détaillés dans le cas d'un empilement de type microbatterie.

I Présentation générale de la technique d'amincissement par faisceau d'ions focalisé (FIB)

A ce point de l'étude, nous disposons donc de microbatteries tout-solide constituées d'un empilement de divers matériaux : $\text{SiO}_2 / \text{Cr} / \text{Pt} / \text{LiCoO}_2 / \text{LVSO}$ (ou LiPON) / SnO / Pt (ou ITO). L'épaisseur totale des différentes couches atteint 2 à $4\mu\text{m}$ et la surface de chaque batterie est d'environ $0,09\text{cm}^2$.

On mesure bien ici le chemin qu'il reste à parcourir pour atteindre notre objectif. La première étape consiste à réduire significativement la taille des microbatteries pour qu'elles puissent être intégrées dans un MET et qu'elles soient transparentes aux électrons : avoir une dimension inférieure à 100 nm constitue ainsi le pré-requis indispensable des échantillons que nous devons obtenir. Dans la partie A, la Figure 4 (cf. p.43) présentait de manière schématique la dimension qui devait être réduite à de telles épaisseurs : notre objectif est d'observer l'ensemble des couches et notamment les interfaces, et il convient donc de conserver cette dimension-là. L'extraction d'une lame mince issue d'une microbatterie, gardant intact l'empilement des couches, est donc la solution à ce problème : une version miniature de la microbatterie est ainsi retirée, qui pourra être appelée nanobatterie par la suite.

Une attention toute particulière doit être apportée à la fabrication de ces nanobatteries, si leurs propriétés électrochimiques veulent être conservées : c'est pourquoi le choix de la

technique d'extraction (pour la réduction de la taille) et d'amincissement (pour la transparence aux électrons) s'avère primordial.

I.1 Choix de la technique lié à la problématique

Il existe un nombre important de techniques de préparation d'échantillons MET, dont certaines dédiées spécifiquement aux couches minces¹. Il faut choisir celle qui influera le moins possible sur les performances électrochimiques de la batterie, n'affectera pas la tenue mécanique de l'empilement des couches, et n'entraînera pas de changements drastiques dans chaque couche (au niveau de la composition, de la structure, du nombre de défauts, ...).

Trois principaux modes d'action sont connus pour la préparation d'échantillons sous forme de lame mince : l'action mécanique, l'action ionique et à un degré moindre, l'action chimique. Cette dernière est d'emblée écartée car elle nécessite l'interaction du matériau avec une solution liquide (type électrolytique), qui constitue un risque de réactivité avec les matériaux que nous utilisons.

L'action mécanique, couramment utilisée, peut être de deux sortes : par abrasion ou bien par rupture. **L'abrasion** consiste à frotter de manière répétée l'échantillon sur un outil jusqu'à obtention de la taille souhaitée (sciage ou carottage). Contrairement à l'abrasion, qui reste dans le domaine de déformation plastique, **la rupture**, comme son nom l'indique, est une méthode qui exploite le point de rupture mécanique du matériau. Ces techniques, comme l'ultramicrotomie, sont assez répandues mais non indiquées pour des empilements de phases différentes : en effet la découpe de l'échantillon se faisant par propagation d'une fracture, il faut des phases de dureté proche et les risques de propagation de la fissure au niveau des interfaces sont élevés, ce qui peut conduire à une délamination. De plus, l'impact de l'action mécanique sur l'échantillon peut malheureusement être rédhibitoire et entraîner déformation, déplacement, arrachement de matière, ou bien encore modifications structurales. Autant de défauts, principalement d'origine mécanique, qui font que toutes les techniques liées à ce mode d'action ont été éliminées.

Reste alors **l'action ionique**, qui, même si elle peut engendrer des défauts dans l'échantillon, évite tout au moins les deux principaux désavantages présentés auparavant : pas de solvant et un impact mécanique moindre.

Deux techniques largement utilisées sont basées sur ce mode d'action : le bombardement ionique et l'amincissement par faisceau d'ions focalisé (FIB). Quelques différences existent qui nous feront préférer la deuxième méthode.

En fait, ce sont surtout les inconvénients du bombardement ionique qui limite son utilisation dans le cas qui nous intéresse : parmi ces inconvénients, citons l'usage de colles pour fixer l'échantillon, les temps parfois très longs pour minimiser la présence de défauts et d'artéfacts, ou encore la chaleur générée. De plus, le bombardement ionique nécessite une étape préliminaire de réduction de la taille de l'échantillon par action mécanique.

On retrouvera plus ou moins le même type de problèmes avec le FIB mais il est plus facile de s'en affranchir. De toutes façons, le FIB reste plus avantageux par son côté pratique. C'est ainsi que, pour la préparation des échantillons de MET, le canon d'ions du FIB est couplé avec un canon d'électrons classique (type MEB) : cette association constitue deux axes d'observation pendant la découpe (le faisceau d'ions permet aussi de faire de l'imagerie puisque l'interaction ions-matière crée des électrons secondaires) contre un axe fixe (caméra optique) pour le bombardement ionique. De plus, un micromanipulateur permet de transporter l'échantillon de manière très précise et par exemple de l'installer avec une grande liberté de mouvement sur une grille de microscopie (très pratique en vu du cyclage *in situ*) : ce sont là les bases de la technique *lift-out* qui sera utilisée pour la fabrication des nanobatteries et leur installation sur les grilles de microscopie.

Enfin le FIB est une des seules techniques à avoir fait ses preuves dans le cas d'hétérostructures complexes alliant de nombreux matériaux différents comme c'est le cas pour nos microbatteries².

I.2 Présentation générale de la technique FIB

I.2.a Principe de l'action ionique

Le FIB est une technique d'amincissement utilisant un faisceau d'ions focalisés. Ces ions sont accélérés à 30 keV et dirigés vers la surface à abraser : l'ion incident frappe la surface, interagit avec la matière et, si l'énergie est suffisante, entraîne le déplacement des atomes (ou ions). Les collisions successives entre les atomes de la matière finissent par expulser une partie de celle-ci de la surface, et on parle alors de pulvérisation.

L'énergie des ions incidents, liée à la tension d'accélération, est un paramètre particulièrement important puisque, si l'énergie est trop faible, il n'y aura pas arrachement de matière (ou tout au moins le rendement sera mauvais) ; mais, à l'inverse si l'énergie est trop grande, l'ion ne fait que pénétrer dans le matériau sans l'arracher (phénomène d'implantation

ionique). Dès lors les ions implantés peuvent interagir avec les matériaux présents et ainsi par exemple, créer de nouvelles phases³.

L'implantation ionique est d'ailleurs le phénomène indésirable le plus courant des techniques d'amincissement par faisceau d'ions. La profondeur de pénétration va dépendre, comme évoqué ci-dessus, de la tension d'accélération (environ 20nm de profondeur pour Ga⁺ à 25keV)¹ mais également de l'angle d'incidence du faisceau. Enfin, la nature de l'ion entre aussi en jeu puisque la profondeur de pénétration est proportionnelle à l'inverse de la masse de l'ion.

1.2.b Le FIB : spécificités

Un FIB est très similaire à un MEB, sauf que le faisceau d'électrons est remplacé par un faisceau d'ions, généralement des ions gallium. Cet élément a l'avantage d'avoir un point de fusion proche de la température ambiante ($T_{\text{fus}}^{\text{Ga}} = 29,8^{\circ}\text{C}$) permettant d'avoir une source liquide mise en contact avec une pointe de tungstène. Par ailleurs, la petite taille de l'ion Ga⁺ permet de focaliser le faisceau jusqu'à un diamètre de moins de 10 nm, d'où une très grande précision lors de la découpe. Enfin, le pic d'énergie de cet élément en spectroscopie d'énergie dispersive ne recouvre pas les pics des autres éléments (ce qui ne fausse pas les mesures ou encore permet facilement de mettre en lumière un phénomène d'implantation).

Le principe général est donc d'utiliser le faisceau d'ions afin d'isoler une partie de l'échantillon original et de l'amincir jusqu'à obtenir une lame mince transparente aux électrons.

Il y a plusieurs façons d'obtenir une lame mince⁴ :

Extraction externe : la lame préparée dans le FIB est extraite du matériau massif à l'extérieur de l'appareil, à l'aide d'une aiguille de verre chargée électrostatiquement. Pour ce faire il faut dégager préalablement la lame mince de son logement.

Extraction interne (lift-out) : identique au cas précédent mais un micromanipulateur est cette fois-ci utilisé à l'intérieur du FIB : il permet de retirer la lame de son logement, de la transporter jusqu'à une grille par exemple, et de réaliser l'amincissement à ce moment-là. À noter que les FIB disposent aujourd'hui quasiment tous d'un micromanipulateur et également de deux faisceaux (électrons + ions ; ils sont alors appelés *prepa-TEM dual beam*) afin de faciliter la découpe et l'installation *in situ*. C'est cette technique que nous utiliserons majoritairement, ou avec quelques variantes. Ne disposant pas d'un tel outil à l'Université de Picardie Jules Verne, plusieurs collaborations ont été entreprises pour réaliser les différentes

découpes présentées au cours de cette thèse : le centre EMAT à l'université d'Anvers (Belgique), le centre de démonstration de la compagnie FEI™ à Eindhoven (Pays-Bas), l'IEMN de Lille et surtout le *Kelvin Nanocharacterisation Centre* de l'Université de Glasgow (Ecosse), dans lequel plusieurs séjours ont été effectués.

Méthode H-bar : une fenêtre d'observation est réalisée dans un matériau pré-poli de façon mécanique jusqu'à une épaisseur de quelques dizaines de micromètres (typiquement 30µm). La lame est alors ici toujours solidaire au matériau massif, ou tout au moins à ce qu'il en reste après polissage mécanique.

En plus des accessoires précédemment cités, on retrouve un micro-injecteur, indispensable lors du procédé de découpe : il sert à déposer un matériau, souvent un métal, à la surface de la région d'intérêt, avant toute attaque par le faisceau d'ions, ceci afin de protéger la surface ; il sert également à souder la lame soit sur le micromanipulateur, soit sur une grille lors de l'extraction interne. Pour déposer le métal désiré, le micro-injecteur est approché de la surface (100-200 µm), un gaz organo-métallique (ex. $W(CO)_6$) est expulsé, recondensé à la surface, puis décomposé à l'aide d'un des deux faisceaux (ions pour la rapidité du dépôt, électrons pour minimiser les défauts) : le métal (W) se dépose ainsi sur la région voulue tandis que le reste (CO) est aspiré par la pompe. D'autres éléments conducteurs peuvent être déposés (Al, C, Pt ou encore Cu) mais aussi des isolants (SiO_2).

La technique d'extraction et d'amincissement des échantillons sera présentée plus particulièrement dans le paragraphe suivant, en s'appuyant sur des images FIB de la préparation d'un échantillon issu d'une microbatterie.

II Application aux microbatteries

II.1 Extraction de la lame mince

La Figure 66 présente en 6 images les différentes étapes nécessaires à la préparation d'un échantillon pour observation TEM. Ces étapes sont spécifiques à la technique d'extraction *in situ* de la lame appelée *lift-out* et sont présentées ici dans le cas d'une microbatterie $SiO_2 / Cr / Pt / LiCoO_2 / LVSO / SnO / Pt$.

Comme expliqué précédemment, la première étape consiste à déposer à la surface de la microbatterie une couche (ici du Pt) de quelques centaines de nanomètres afin de protéger les matériaux proches de la surface des phénomènes d'amorphisation ou d'implantation d'ions gallium (Figure 66.a). Il n'est pas rare que deux couches de Pt soient déposées l'une après

l'autre, tout d'abord avec le faisceau d'électrons puis avec le faisceau d'ions : le faisceau d'électrons ayant moins d'impact sur les couches (les électrons étant plus légers que les ions), il est utilisé dans un premier temps sur la surface vierge. Ces deux couches pourront alors avoir un contraste légèrement différent.

Une fois la couche protectrice déposée, le début du procédé d'extraction de la lame mince commence (Figure 66.b). De chaque côté de la barre de Pt est creusé un trapèze, et à une des extrémités est creusé un rectangle. Le faisceau est alors perpendiculaire à l'échantillon (parallèle à l'axe d'empilement des couches). Le résultat vu de côté est montré sur la Figure 66.c). La lame qui sera extraite commence à se dessiner ; les couches ayant un contraste différent sont maintenant différenciables, et il est même possible d'estimer leur épaisseur. A cette étape, la lame est encore attachée au reste de la batterie, par en dessous et aussi par l'extrémité droite. En utilisant un angle d'incidence légèrement plus important entre le porte-échantillon et le faisceau d'ions, il est possible d'atteindre et d'enlever totalement la matière située en dessous et une partie de la matière située sur la droite. Malgré tout la lame est encore attachée par une infime partie (Figure 66.d).

A l'autre extrémité de l'endroit encore en contact avec le reste de la batterie, une tige en tungstène (micromanipulateur) est approchée et soudée avec du Pt déposé à l'aide du micro-injecteur comme pour la couche protectrice de la première étape (la zone d'approche est indiquée sur la Figure 66.d). La partie toujours attachée est alors pulvérisée avec le faisceau d'ions et la lame se trouve séparée définitivement du reste de la batterie. Le micromanipulateur permet alors de la transporter (Figure 66.e) sur une grille de microscopie permettant l'observation dans le MET (Figure 66.f). Ce n'est qu'une fois sur la grille de microscopie que la lame est amincie pour atteindre des épaisseurs inférieures à 100 nm (image MET Figure 67)

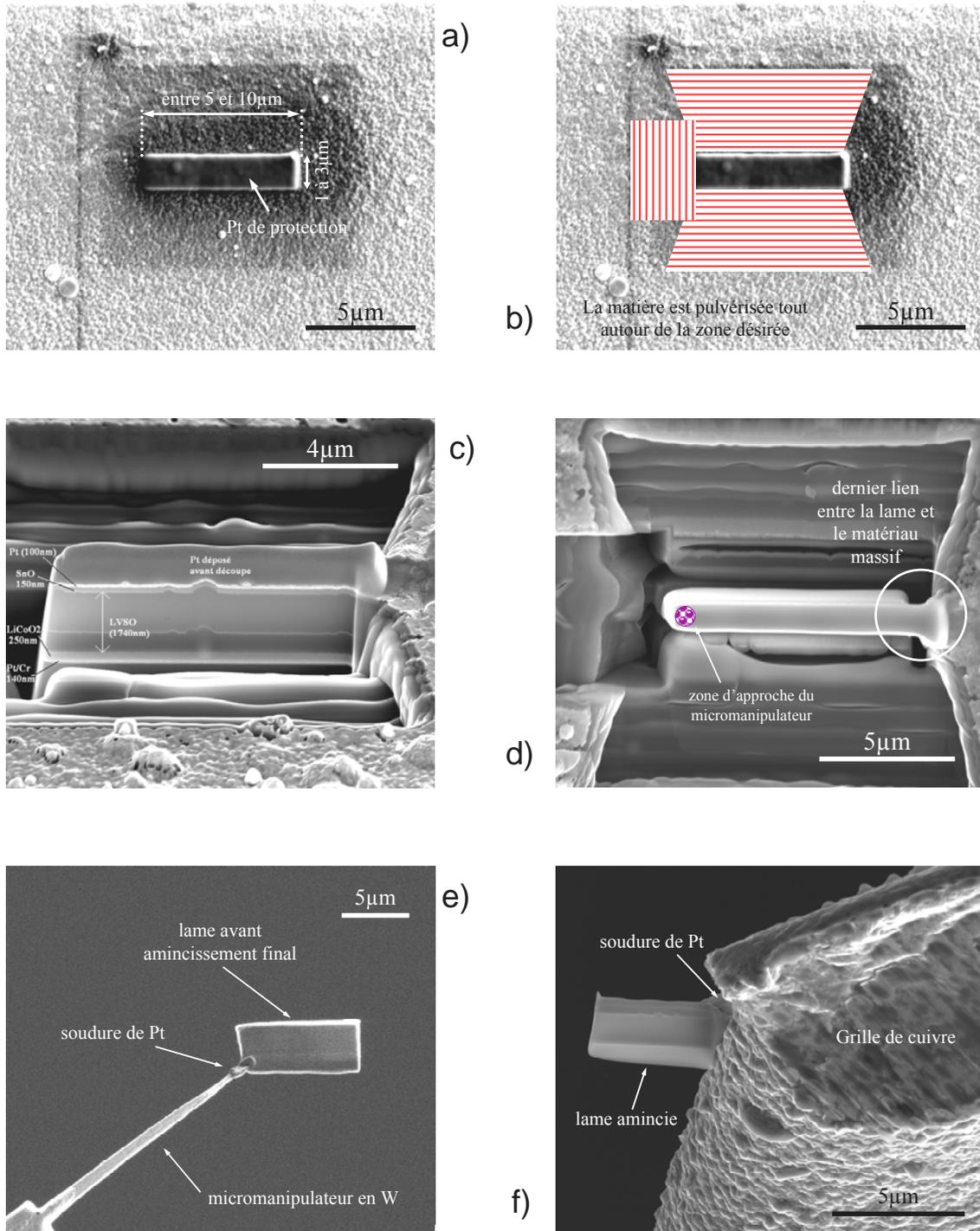


Figure 66: images FIB de la préparation d'une lame mince pour observation au MET. L'explication relative aux diverses images (de a à f) est donnée dans le texte.

II.2 Amincissement et nettoyage de la nanobatterie

La lame mince présentée Figure 67 est très fine dans sa partie amincie située au bout de l'échantillon. On prend clairement conscience de l'attention qui doit être portée à l'amincissement final : il faut retirer la matière de part et d'autre de l'échantillon, sans causer de dégâts dans la partie centrale regroupant les matériaux actifs, où l'observation sera effectuée. Ici, le faisceau d'ions n'est pas tout à fait parallèle à l'axe d'empilement des couches, de manière à compenser la distribution gaussienne des ions dans le faisceau pouvant induire une inhomogénéité en épaisseur. Cet angle dépend donc du courant du faisceau utilisé : ainsi un angle supplémentaire de $0,5^\circ$ sera utilisé pour des courants inférieurs à 100 pA, alors qu'un angle supplémentaire de $1,2^\circ$ sera utilisé pour des courants supérieurs. Suivant la forme du faisceau, les parties situées au dessus de la zone d'intérêt (Pt de protection) ou en dessous (ici substrat de verre) pourront être plus ou moins attaquées, comme ce peut être le cas Figure 67.

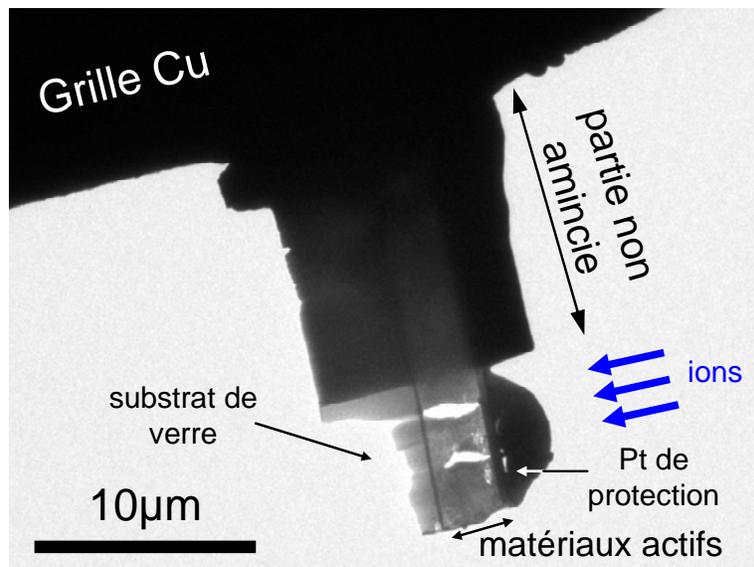


Figure 67: image de MET en champ clair à faible résolution montrant dans sa totalité une lame mince issue d'une microbatterie $\text{SiO}_2 / \text{Cr} / \text{Pt} / \text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO} / \text{Pt}$. L'extrémité de l'échantillon a été amincie.

La tension et le courant utilisés sont inférieurs lors de l'amincissement, par rapport aux étapes préliminaires, afin de causer le moins de dégâts possible dans la couche. En fin de préparation, il n'est pas rare d'utiliser des courants et des tensions encore plus faibles pour nettoyer la lame et réduire la matière redéposée. La redéposition de matière pulvérisée peut provenir de l'échantillon en lui-même mais également de la grille lors de l'étape d'amincissement (la faisceau d'ions peut effectivement attaquer la grille suivant la position de l'échantillon). Cette matière supplémentaire entraîne des erreurs dans les mesures réalisées

par la suite (quantification élémentaire en EDS par exemple) et affecte la qualité des images en réduisant notamment le contraste entre les couches. L'étape de nettoyage s'avérera particulièrement importante dans notre étude, comme nous le constaterons par la suite.

La position de l'échantillon sur la grille présentée sur la Figure 67, est celle qui est la plus utilisée, mais dans ce cas, il ne faut pas que la longueur de l'échantillon soit trop importante, surtout dans sa partie amincie, ceci afin d'éviter les risques de ploiement ou même d'enroulement sur lui-même (une limite de 10 μ m pour l'échantillon est communément admise¹). La position des échantillons sera un facteur important en vue du cyclage et elle sera discutée ultérieurement.

Une fois amincie, la nanobatterie est prête à être observée au MET. Les nanobatteries présentées ici ne peuvent servir qu'à l'observation (pas de cyclage possible), pour des raisons diverses qui seront également évoquées par la suite. Afin de valider la technique de préparation des échantillons, des observations sur des nanobatteries non cyclées et sur d'autres cyclées préalablement (cyclage semi *ex situ*) ont été effectuées et sont présentées dans le Chapitre 2.

Chapitre 2 Etude semi ex situ par MET d'une microbatterie non cyclée et d'une microbatterie cyclée : comparaison

Le procédé de fabrication des microbatteries permet, à l'aide des différents masques utilisés, d'obtenir plusieurs microbatteries sur le même substrat (deux ou quatre suivant les masques). On obtient donc des microbatteries déposées dans les mêmes conditions, et mis à part l'inhomogénéité en épaisseur (faible pour de telles surfaces déposées), elles sont supposées identiques. Ces microbatteries étant évidemment isolées les unes des autres, il est possible de faire subir des cycles de charge-décharge à l'une, sans que les autres ne soient affectées. Cela permet de réaliser des observations semi *ex situ*, en comparant une batterie après dépôt avec sa jumelle ayant subie ces cycles (on ne parle pas ici d'expérience *ex situ* mais bien de semi *ex situ*, puisque la comparaison ne sera pas faite sur le même échantillon). Deux cas totalement différents serviront ainsi à valider la technique de préparation des échantillons, mais également à envisager ce qu'il serait intéressant d'étudier ultérieurement de façon *in situ* dans ces systèmes.

I Comparaison entre une microbatterie non cyclée et une cyclée ex situ : cas n°1

I.1 Etude sur une microbatterie non cyclée

Des images de MET en champ clair (a et b) et en STEM (c), réalisées sur une lame mince issue d'une microbatterie non cyclée, sont présentées Figure 68.

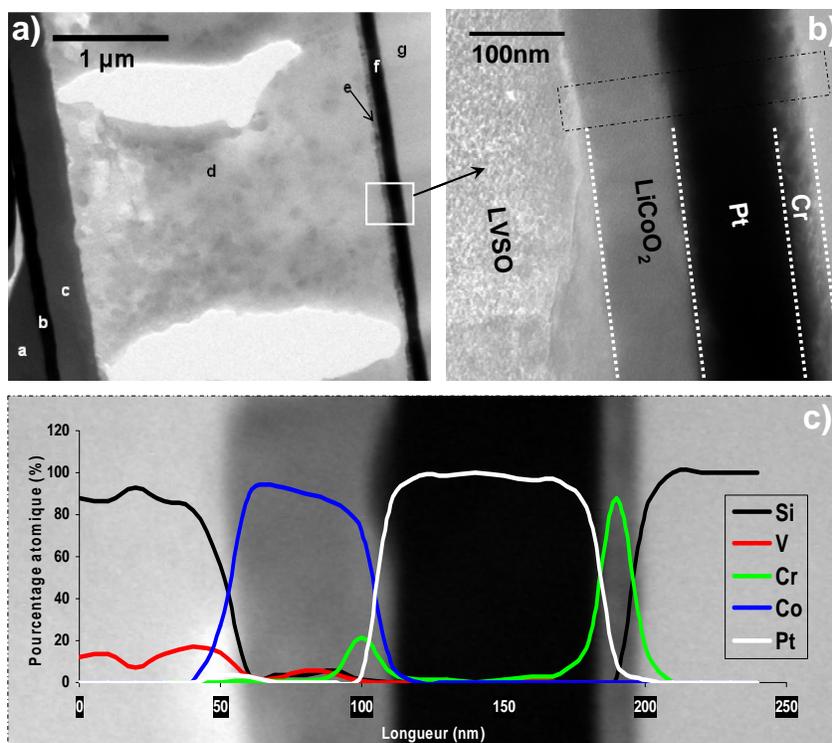


Figure 68: a) image de MET représentant la totalité des couches présentes dans l'empilement selon la séquence suivante : (a) Pt déposé par FIB, (b) collecteur de courant en Pt, (c) SnO, (d) LVS0, (e) LiCoO₂, (f) collecteur de courant en Pt et couche d'accroche en Cr, (g) substrat de verre, b) image de MET montrant les différentes couches entourant l'électrode positive de LiCoO₂, c) profil en ligne montrant l'évolution du % atomique des éléments Si, V, Cr, Co et Pt obtenus à partir de l'analyse des spectres EDS (mode STEM), dans la région de la couche de LiCoO₂ pour une microbatterie non cyclée.

Du fait des changements de contraste observés sur l'image, les différentes couches de l'empilement sont visibles et aisément identifiables même à grossissement moyen (Figure 68.a) : à chaque couche est attribuée une lettre de (a) à (g) correspondant à la séquence suivante : (a) Pt de protection déposé avec le FIB, (b) collecteur de courant en Pt, (c) électrode négative de SnO, (d) électrolyte LVS0, (e) électrode positive de LiCoO₂, (f) collecteur de courant en Pt et couche d'accroche en chrome, (g) substrat de verre. La dénomination des couches par ces lettres sera conservée dans ce chapitre.

La Figure 68.b) présente une image MET à plus grand grossissement des couches entourant l'électrode positive de LiCoO₂. A ce grossissement, la distinction entre la couche de Cr et la couche de Pt devient évidente et est particulièrement spectaculaire.

La séquence des couches, établie par le biais d'une observation visuelle, a été confirmée par la quantification du pourcentage atomique de certains des éléments présents dans la couche, à l'aide du traitement des spectres EDS (en mode STEM), dont l'acquisition par pas rapprochés (typiquement 20nm) et réguliers permet d'établir des profils en ligne. La Figure 68.c) reprend ainsi l'évolution du pourcentage atomique des éléments Si, V, Cr, Co et Pt sur

la partie située autour de l'électrode positive. Il s'agit là d'un excellent moyen pour mettre en évidence les changements dans la composition chimique des microbatteries.

Les images de MET et l'analyse des profils en ligne EDS montrent que les interfaces entre les différentes couches sont très bien définies et que la rugosité est faible. De plus, il est important de constater qu'il n'y a pas de migration significative des éléments au cours de la préparation des microbatteries, et également qu'aucun spectre EDS ne révèle la présence d'ions gallium, potentiellement implantés par le faisceau d'ions du FIB. A noter tout de même la présence de l'élément Cr à l'interface Pt / LiCoO₂. Il n'est donc pas à exclure qu'une migration de cet élément sous l'effet de la température de dépôt de l'électrode positive (500°C) ait eu lieu. On peut rapprocher cette observation de celle qui avait été faite dans la partie B pour des empilements Verre / Cr / Pt / LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄. Ce phénomène ne semble toutefois pas récurrent.

Le même type de profil en ligne a été réalisé dans la région de l'électrode négative, montrant également que les couches sont clairement définies et qu'il n'y a pas de migration des éléments.

Pour aller plus loin et caractériser complètement ces nanobatteries, la morphologie et la composition de toutes les couches électrochimiquement actives ont été étudiées :

- LiCoO₂ : les clichés de diffraction des électrons en aire sélectionnée de la Figure 69.a) et b) ainsi que le diagramme correspondant à l'image de la Figure 69.b) (représenté Figure 69.c)) montrent tout d'abord que le film de LiCoO₂ déposé est cristallisé et est constitué de domaines dont la taille est inférieure au plus petit diaphragme de sélection d'aire disponible (~150 nm). De ce fait, les clichés obtenus sont bien souvent le résultat de la contribution d'une cristallite principale plus les contributions partielles de nombreux voisins. Les réflexions observées peuvent être indexées en utilisant la maille cubique de LiCoO₂ haute-température (cf. p.52). Quel que soit l'endroit où la diffraction des électrons est réalisée (a et b), on retrouve les plans (003) orientés selon la normale au substrat, mais on trouve aussi une orientation aléatoire selon la direction parallèle au plan du substrat, comme l'attestent les deux clichés de diffraction très différents des Figure 69.a) et Figure 69.b). Ceci confirme les résultats obtenus par Kuwata et al.⁵ d'après l'analyse des figures de pôles en diffraction des rayons X sur des films de LiCoO₂ déposés sur les mêmes substrats avec un laser identique. L'épaisseur des films est aussi exceptionnellement faible puisque seulement 60 nm ont été déposés alors qu'une épaisseur de 700 nm était attendue. Ceci révèle, encore une fois, les difficultés de reproductibilité de la technique d'ablation laser pulsé.

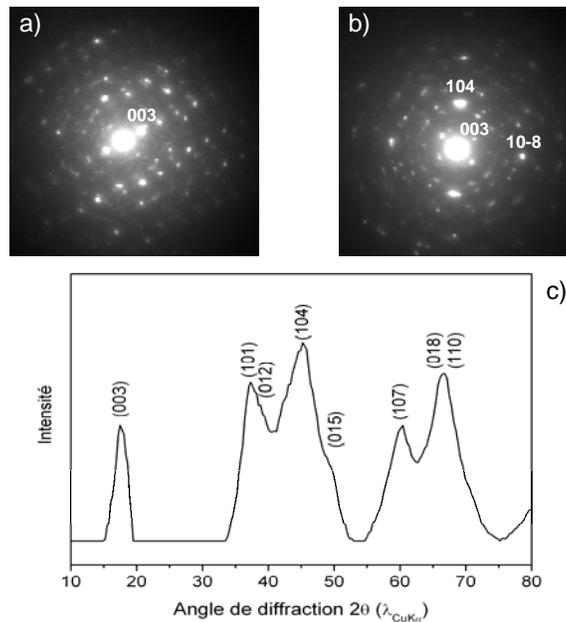


Figure 69: a) et b) images de diffraction des électrons en aire sélectionnée à différents endroits de la couche de LiCoO₂ dans une microbatterie n'ayant pas subi de cycles de charge-décharge. c) diagramme de diffraction des rayons X obtenu à l'aide du logiciel Process Diffraction.

- **LVSO** : le spectre EDS du film de LVSO, dont l'épaisseur est de 2,7 μm , montre la présence de vanadium, de silicium (Figure 68.c) et d'oxygène (non montré sur le profil en ligne). Le rapport Si/V révélé en EDS est dans cette zone assez surprenant puisqu'il est proche de 85/15, ce qui est loin des 54/46 obtenus sur les films seuls (cf. p.99). A noter que dans le reste du film, le rapport ne cesse d'évoluer montrant que la composition de ce film est très inhomogène. Le caractère amorphe attendu est confirmé en diffraction des électrons en aire sélectionnée (cliché non montré). Les cavités de forme plus ou moins elliptique que l'on peut observer sur la Figure 68.a résultent du procédé d'amincissement de la lame mince. En effet, la plus grande longueur de ces ellipses est parallèle à l'axe d'empilement des couches et également à l'axe d'attaque du faisceau d'ions. Ces formes particulières sont généralement obtenues lorsqu'une épaisseur très faible est voulue ; elles peuvent être dues à une torsion de la lame pendant le procédé d'amincissement ou plus probablement à la distribution gaussienne des ions dans le faisceau, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment.

- **SnO** : le film présente des parties légèrement cristallisées, comme on peut le constater sur la Figure 70.a) (parties entourées), mais la majeure partie du film présente un caractère amorphe. L'épaisseur de la couche d'électrode négative est d'environ 340 nm, ce qui pose un énorme problème par rapport aux performances attendues de cette microbatterie. Si l'on se base sur l'étude de la Partie A, LiCoO₂ délivre environ 65 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ lors des

premiers cycles et SnO $870 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ au premier, et environ $680 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ par la suite. Dans une première approximation, on voit bien ici qu'il faut, pour équilibrer la microbatterie, des films de LiCoO_2 de 10 à 14 fois plus épais que ceux de SnO (à surface égale).

Puisque les résultats évoqués précédemment étaient basés sur une étude de chaque matériau en demi cellule et qu'il est difficile d'anticiper le fonctionnement de chaque électrode une fois insérée en microbatterie, basons nous plutôt sur un calcul théorique, en supposant des films très denses et fonctionnant à 100% de leur capacité. Il est alors possible de calculer l'épaisseur de LiCoO_2 ($Q_{\text{th}} = 136,5\text{mAh/g}$) minimale nécessaire pour pouvoir compenser la capacité irréversible au premier cycle lors de la formation de Li_2O dans SnO et pour ensuite retirer l'entière capacité issue de la formation des alliages Li-Sn ($Q_{\text{th}} = 1273 \text{mAh/g}$). En prenant en compte les densités de LiCoO_2 ($5,1\text{g/cm}^3$) et de SnO ($6,5\text{g/cm}^3$), on peut supposer qu'il faut une couche de LiCoO_2 environ 12 fois plus épaisse que celle de SnO. Cela revient à dire qu'avec 340nm de SnO, il aurait fallu une épaisseur d'environ $4\mu\text{m}$ de LiCoO_2 , ce qui est loin d'être le cas ! Pour seulement compenser les 2 Li qui servent à la formation de Li_2O , il faut déjà un film de LiCoO_2 3,7 fois plus épais que SnO soit d'environ 1300nm, ce qui est encore loin du compte.

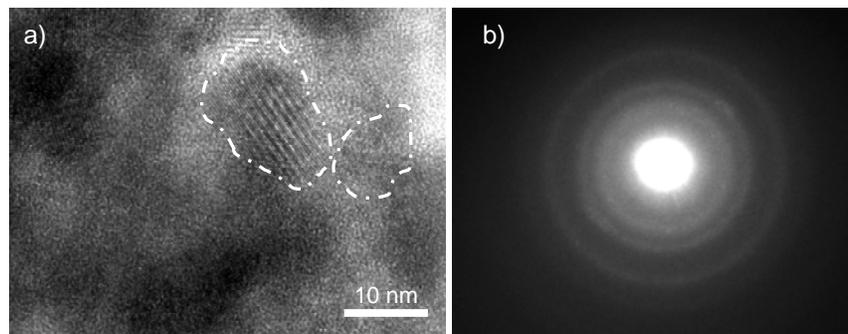


Figure 70: a) image de MET-HR de la couche de SnO et b) image de diffraction des électrons en aire sélectionnée correspondante.

La décision prise à la suite de ces observations est de réduire encore les temps de dépôt de SnO (on passe de 10min à 5min comme énoncé Partie A). Malheureusement, les difficultés liées au contrôle de l'épaisseur de ce film lors des dépôts par ablation laser, entraîneront indubitablement des difficultés dans le contrôle et la répétabilité des performances de ces systèmes.

Quoi qu'il en soit, la technique FIB a montré toute sa puissance dans la préparation de lames minces issues de microbatterie. Celle qui vient d'être présentée servira de référence par rapport à une lame mince issue d'une microbatterie identique cyclée préalablement.

I.2 Etude sur une microbatterie cyclée

I.2.a Cyclage de la microbatterie avant extraction

Alors que la microbatterie précédente a seulement été découpée par FIB et observée, celle qui sera présentée ici a subi au préalable 10 cycles de charge-décharge en mode galvanostatique ($j = 4,4\mu\text{A}/\text{cm}^2$) dont les courbes sont visibles Figure 71.a. Le potentiel de coupure en charge a été volontairement arrêté à 3,2V, c'est-à-dire après le 1^{er} phénomène électrochimique attribué à la formation de Li_2O (1^{er} cycle) en stoppant avant la formation complète des alliages Li-Sn, ceci afin de voir les effets dans cette gamme de potentiel.

On peut s'attendre à ce que la chute en capacité soit très importante, notamment entre la 1^{ère} charge et la 1^{ère} décharge.

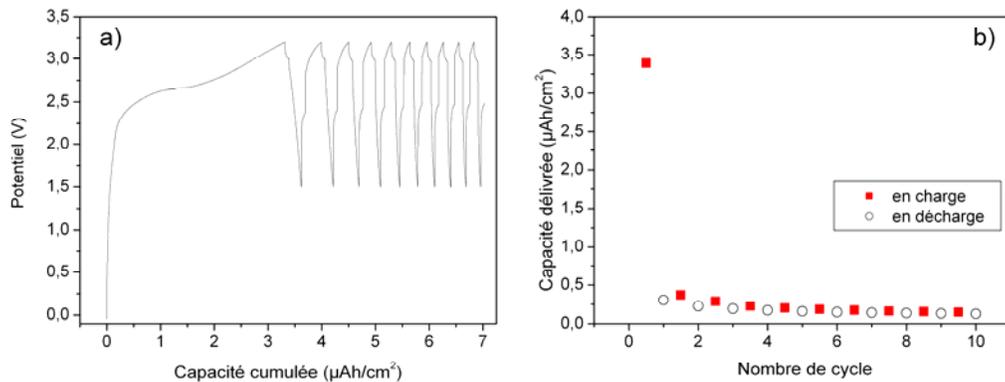


Figure 71: a) courbes de charge-décharge en mode galvanostatique ($j = 4,4\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$) d'une microbatterie $\text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ déposé sur $\text{Pt}/\text{Cr}/\text{SiO}_2$. La gamme de potentiel est 1,5-3,2V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative).

La Figure 71.b) présente l'évolution de la capacité délivrée en fonction du nombre de cycles. Il n'est pas surprenant de constater, au regard de l'épaisseur de la couche de LiCoO_2 et du potentiel de coupure, que la capacité de cette microbatterie est largement inférieure aux capacités présentées en Partie A, que ce soit lors du 1^{er} cycle ou après quelques cycles : si l'on compare avec la batterie présentée Figure 62 (même empilement), la présente batterie délivre environ 5 fois moins de capacité à la 1^{ère} charge (environ $3,5\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$).

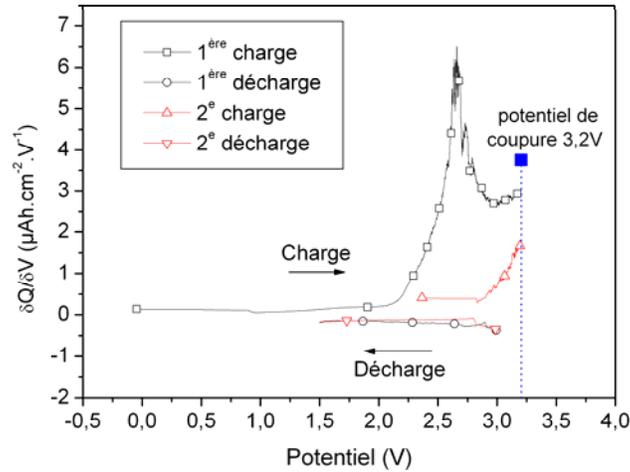


Figure 72: courbes dérivées de la capacité par rapport au potentiel pour le 1^{er} et le 2^e cycle d'une microbatterie cyclée en mode galvanostatique ($j = 4,4\mu\text{A}/\text{cm}^2$) entre 1,5V et 3,2V ($e_{\text{LiCoO}_2} = 60\text{nm}$ et $e_{\text{SnO}} = 340\text{nm}$)

La Figure 72 présente la courbe dérivée de la capacité en fonction du potentiel pour le premier et le deuxième cycle. Cette figure montre bien que le potentiel de coupure de 3,2V empêche la formation complète des alliages Li-Sn aux 1^{ère} et 2^{ème} charges, si bien que la capacité réversible dans cette gamme de potentiel est très faible, comme on le constate sur la Figure 71.b et également sur les courbes dérivées en décharge où aucun pic n'apparaît clairement (Figure 72).

La très faible capacité délivrée (0,1 à $0,4\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$) observée à partir de la 1^{ère} décharge, peut donc être attribuée à la très faible contribution que l'on retrouve à des potentiels supérieurs à 3,1V. Si elle correspond bien à la formation des premiers alliages Li-Sn, il s'avère normal que cette capacité soit réversible. De plus, nous avons déjà constaté que la formation de ces alliages se déplaçait au fur et à mesure des cycles, vers les potentiels plus hauts, ce qui explique que la contribution soit de moins en moins importante et que la capacité diminue (le potentiel de coupure restant, lui, fixé à 3,2V). Par contre on ne peut pas exclure qu'une partie de cette capacité délivrée soit due à une décomposition de Li_2O (faible mais réversible) ou encore à l'insertion-désinsertion de Li^+ dans LVSO.

1.2.b Observation en MET de la nanobatterie préalablement cyclée

La technique d'extraction *lift-out* a été employée pour obtenir une lame mince de la microbatterie préalablement cyclée, afin de voir les effets d'un cyclage dans la gamme 1,5-3,2V. Au risque de nous répéter, réaliser la première investigation par MET sur une microbatterie présentant des résultats et des performances médiocres en termes

électrochimiques est idéal pour mettre en lumière la capacité d'une telle technique à fournir des informations chimiques, morphologiques ou structurales pour des systèmes de cette nature.

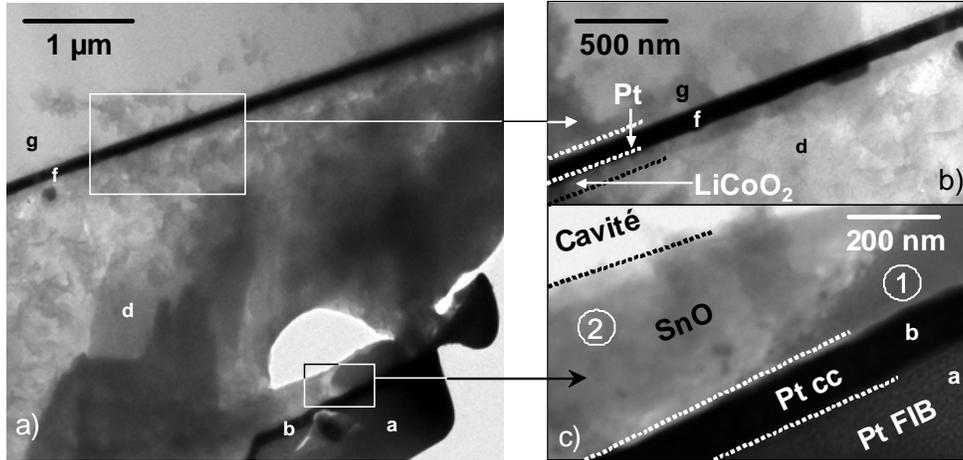


Figure 73: a) image de MET d'une microbatterie ayant subi 10 cycles de charge/décharge en mode galvanostatique ($j = 4,4\mu\text{A}/\text{cm}^2$). b) et c) images de MET à plus fort grossissement respectivement sur la partie proche de l'électrode positive LiCoO_2 et sur la partie proche de l'électrode négative SnO .

La Figure 73 présente diverses images de la lame mince préparée à partir de la microbatterie cyclée. La première constatation est que les différentes couches sont beaucoup plus difficiles à distinguer sur la Figure 73.a) qui donne un aperçu complet de l'empilement. Seuls les collecteurs de courant en platine, notés par les lettres (b) et (f) sont clairement différenciables, puisqu'ils forment une couche plus sombre de part et d'autre des matériaux actifs.

Même à plus fort grossissement, il reste difficile de distinguer la couche d'électrolyte des couches de LiCoO_2 (Figure 73.b) et de SnO (Figure 73.c). Du côté de l'électrode positive, on peut tout au plus souligner un léger contraste permettant de distinguer LiCoO_2 de LVSO, comme l'indique la séparation par la ligne noire en pointillés.

Du côté de l'électrode négative, une variation de contraste est localement observée au sein même de la couche de SnO . Ces deux zones sont notées 1 et 2 et seront analysées par EDS par la suite.

La structure semble donc avoir été détruite au fur et à mesure des cycles répétés, et la première hypothèse envisagée est qu'il y a eu une migration des éléments entre les couches, réduisant significativement la différence de contraste des couches. De la même manière que

pour les microbatteries non cyclées, un profil en ligne en mode STEM a été réalisé sur diverses zones de la nanobatterie.

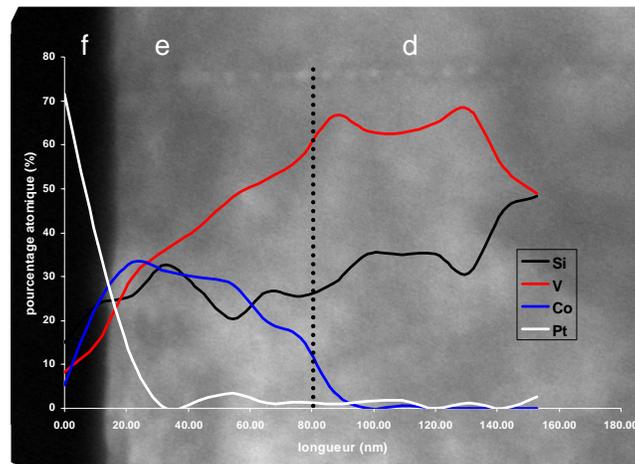


Figure 74: profil en ligne montrant l'évolution du % atomique des éléments Si, V, Co et Pt, obtenu à partir de l'analyse des spectres EDS (mode STEM), dans la région de la couche de LiCoO_2 pour une microbatterie cyclée (Figure 71).

La Figure 74 présente le profil en ligne en mode STEM des spectres EDS qui ont été faits dans la région entourant la couche de LiCoO_2 . L'évolution du pourcentage atomique des éléments Si, V, Co et Pt met clairement en évidence la migration des éléments entre les couches à la suite du cyclage électrochimique. Le signal du Cr, quant à lui, est nul quelle que soit la zone étudiée sur la Figure 74.

On retrouve toujours une région où l'élément cobalt est retrouvé en quantité assez importante. On peut donc estimer l'épaisseur de la couche de LiCoO_2 à environ 70nm, ce qui est en accord avec ce qui a été obtenu pour la batterie non cyclée. Mais il est important de remarquer que le cobalt n'est pas le seul élément présent dans cette couche, puisque l'on retrouve aussi bien les éléments silicium et vanadium dans des quantités très importantes (toujours au dessus de 30%). De plus, même si c'est moins évident, le cobalt diffuse également dans la couche d'électrolyte.

Il y a donc bien électro-migration des éléments entre les couches à la suite des 10 cycles de charge-décharge, mais ce phénomène est bien plus important que nous l'avions envisagé, si bien que les interfaces bien définies obtenues lors de l'étude de la microbatterie non cyclée ne sont plus visibles ici.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'électrode négative, l'analyse des spectres EDS (en mode STEM) à l'interface des deux zones de contraste différent (appelées zones 1 et 2 sur la Figure

73.c)) révèle que la zone 1 est exclusivement composée d'étain et d'oxygène, alors que la zone 2 est un mélange des éléments Sn, O, V et Si, montrant que cette zone a, elle aussi, subi la migration des éléments provenant de la couche d'électrolyte. Comment peut-on alors expliquer de telles différences en termes de composition entre deux zones si proches ?

La zone 1 n'a donc pas subi la migration des éléments provenant de LVSO contrairement à la zone 2. Ceci suggère que la zone 1 a été protégée, probablement par la cavité que l'on peut observer sur la Figure 73.a) et en partie sur la Figure 73.b). Si la migration est due à l'application du courant dans la microbatterie, cela signifie que la cavité était présente avant le cyclage, et donc bien avant la découpe et l'attaque par le faisceau d'ions, même si le procédé d'amincissement a sûrement augmenté sa taille. En effet, le côté de la cavité le plus proche de l'électrode négative est rectiligne et strictement parallèle à l'interface entre les couches de LVSO et de SnO, indiquant probablement qu'une délamination, antérieure au procédé d'extraction et d'amincissement par FIB, a eu lieu à cette interface. La distance entre ce côté de la cavité et le collecteur de courant en platine correspondrait à peu près à l'épaisseur de la couche initial de SnO.

Dans cette partie, nous avons tenté d'évaluer l'impact de l'application du courant sur des microbatteries LiCoO_2 / LVSO / SnO. Pour ne pas faire subir à la batterie trop de contraintes mécaniques résultant de l'expansion volumique liée à la formation des alliages Li-Sn à l'électrode négative, le potentiel de coupure a été limité à 3,2V, même s'il reste très difficile de savoir précisément quelle phase est obtenue.

Les différences sont très importantes entre une batterie juste après dépôt et une des ses "jumelles" ayant subi des cycles galvanostatiques. Si d'un point de vue mécanique, la batterie n'a pas trop souffert de l'application du courant, il n'en est pas de même d'un point de vue chimique : en effet, les éléments migrent facilement d'une couche à une autre, notamment le Si et le V de l'électrolyte.

Cette technique de fabrication d'échantillons MET s'est en tout cas avérée très utile pour l'observation de la structure des microbatteries et elle donne des renseignements très importants pour l'amélioration de leur fabrication.

Pour aller plus loin, il a été décidé de réaliser le même type d'étude sur des microbatteries présentant une structure plus adaptée (avec des épaisseurs d'électrode différentes) et ayant cyclé sur une gamme plus large de potentiel.

II Comparaison entre une microbatterie non cyclée et une cyclée *ex situ* : cas n°2

Une autre comparaison entre une microbatterie non cyclée et une cyclée appartenant au même substrat a été menée sur des systèmes présentant un meilleur rapport d'épaisseur entre la couche de l'électrode positive et celle de l'électrode négative. De plus, la microbatterie a été cyclée en mode voltampérométrique sur une gamme de potentiel plus large par rapport au cas n°1 : de 0V à 3,5V.

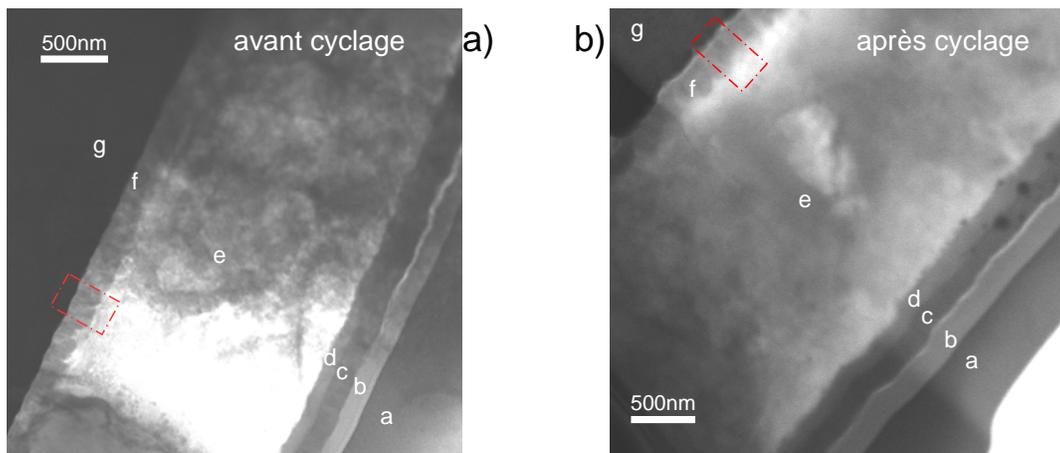


Figure 75: a) et b) images MET respectivement d'une microbatterie non cyclée et d'une microbatterie ayant subi 10 cycles de charge-décharge (Figure 76). Les couches présentes correspondent à la séquence suivante : (a) Pt déposé par FIB avec le faisceau d'ions, (b) Pt déposé par FIB avec le faisceau d'électrons, (c) collecteur de courant d'ITO, (d) SnO, (e) LVSO, (f) LiCoO₂, (g) substrat et collecteur de courant en Pt. Les rectangles rouges correspondent aux parties visibles sur la Figure 77.

II.1 Comparaison générale des microbatteries

II.1.a Microbatterie non cyclée

Contrairement à la partie précédente, la comparaison est directe et la plupart des figures présentent l'état des lames minces à la fois avant et après cyclage.

L'empilement des couches est dans ce cas un peu différent : si les matériaux électrochimiquement actifs restent les mêmes, le substrat et les collecteurs de courant ont changé.

La Figure 75.a) présente une image de MET montrant toutes les couches de l'empilement avant cyclage. Les couches notées (d), (e) et (f) correspondent aux matériaux actifs, respectivement SnO, LVSO et LiCoO₂. Pour les besoins du cyclage *in situ* dans le MET (cf. p.171), le substrat a été changé par rapport aux microbatteries présentées auparavant : une

pièce de Pt de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ et de 0,5 mm d'épaisseur, polie mécaniquement sera utilisée dorénavant (couche (g) sur la Figure 75) et servira par la même occasion de collecteur de courant.

A l'électrode négative, le collecteur de courant de Pt a ici été remplacé par de l'ITO (noté (c) sur la Figure 75) pour des raisons pratiques, puisque le dépôt de ce matériau s'est révélé plus facile à contrôler en PLD, notamment pour l'épaisseur.

Les couches notées *a* et *b* correspondent au Pt déposé avant l'étape d'extraction par FIB, soit avec le faisceau d'électrons (*b*), soit avec le faisceau d'ions (*a*).

D'un point de vue général, on distingue encore bien les couches entre elles avant cyclage sur la Figure 75.a, ce qui permet d'estimer leur épaisseur respective : SnO, 110nm ; LVSO, $1,72 \mu\text{m}$; LiCoO₂, 200nm ($\pm 20\text{nm}$). La couche de LiCoO₂ est un plus rugueuse que lorsqu'elle était déposée sur Pt/Cr/SiO₂ (ce qui explique la déviation standard assez élevée de près de 20nm), puisque le substrat en lui-même est plus rugueux.

Le ratio molaire LiCoO₂/SnO est très proche de 2/1 (toujours à l'erreur près due aux approximations réalisées sur la densité et les épaisseurs), ce qui n'est à priori toujours pas suffisant pour au minimum compenser l'irréversibilité du 1^{er} cycle lors de la formation de Li₂O dans SnO.

II.1.b Microbatterie cyclée

La microbatterie cyclée (Figure 75.b) a suivi 10 cycles de charge-décharge en mode voltampérométrique, la volonté étant de ne pas imposer au système des courants trop élevés qui pourraient être néfastes. Le potentiel de coupure en charge est ici fixé à 3,5V, comme dans la caractérisation électrochimique des microbatteries de la partie B. Les courbes voltampérométriques des cycles 1,2,5 et 9 sont visibles Figure 76.a).

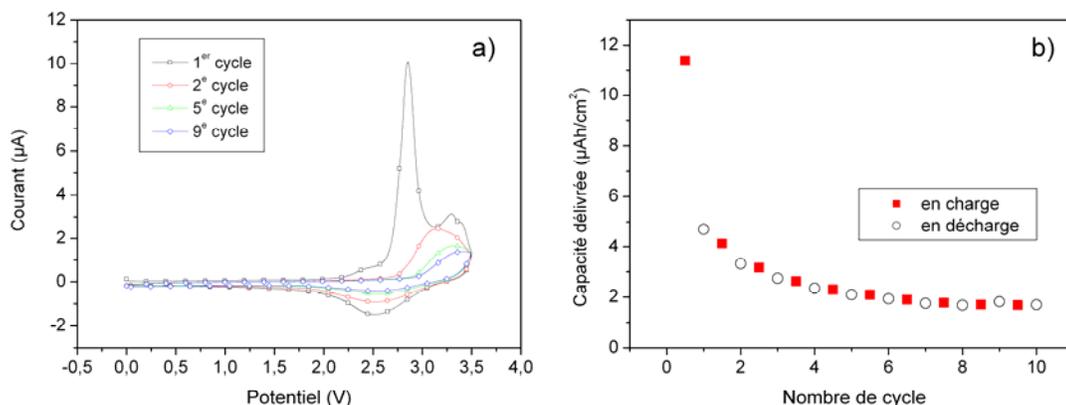


Figure 76: a) courbes de voltampérométrie cyclique d'une microbatterie $\text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ déposé sur un substrat de Pt massif (0,1mm d'épaisseur) pour une vitesse de balayage de $v = 1\text{mV/s}$ dans la gamme de potentiel 0-3,5V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative). b) évolution de la capacité délivrée en fonction du nombre de cycle.

L'allure des courbes voltampérométriques est similaire à celle observée dans la Partie A pour les empilements $\text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ (cf. p.127). En effet, on retrouve lors de la première charge, la bosse de faible intensité un peu en dessous de 2,5V puis le pic plus intense autour de 2,7V et enfin un pic autour de 3,3V de moindre intensité. En décharge, seul un pic large peu intense autour de 2,5V est présent, montrant le caractère réversible des réactions mises en jeu.

La Figure 76.b) présente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles. Il n'est pas surprenant de constater une chute de la capacité assez rapide, plutôt classique pour ce genre de système. Les capacités délivrées sont relativement normales, en tout cas plus importantes que pour la microbatterie de l'étude n°1, grâce à la quantité de Li échangé plus élevée, et également grâce à la gamme de potentiel utilisée. La capacité irréversible au 1^{er} cycle est assez importante puisqu'elle atteint quasiment 60%.

La Figure 75.b) présente l'image à faible grandissement de la microbatterie ayant subi les cycles de charge-décharge, et les différences avec le cas n°1 sont déjà évidentes: en effet, ici, même après le cyclage électrochimique, les couches sont toujours visibles et différenciables, si bien que peu de modifications dues au cyclage apparaissent (tout au moins morphologiquement). On pourra toutefois remarquer que l'épaisseur de la couche de SnO a été modifiée ; ce point sera abordé par la suite.

II.2 Etude dans la région de LiCoO_2

Deux profils en ligne, avant et après cyclage (Figure 77.c et d), montrant l'évolution des éléments Pt, Co, Si et V (à partir des spectres EDS) dans la région de LiCoO_2 , ont été réalisés. Encore une fois les différences apparaissent par rapport au cas précédemment étudié. Avant cyclage, les couches et les interfaces sont relativement bien définies, même si on note de manière surprenante, la présence de V en quantité non négligeable au sein de la couche de cobalt. Le Si, par contre, est très peu présent dans la couche de LiCoO_2 , sauf peut être dans les zones très proches de l'interface. Le ratio Si/V dans la couche de LVS0 est relativement cohérent avec les études préliminaires, même s'il n'est pas stable.

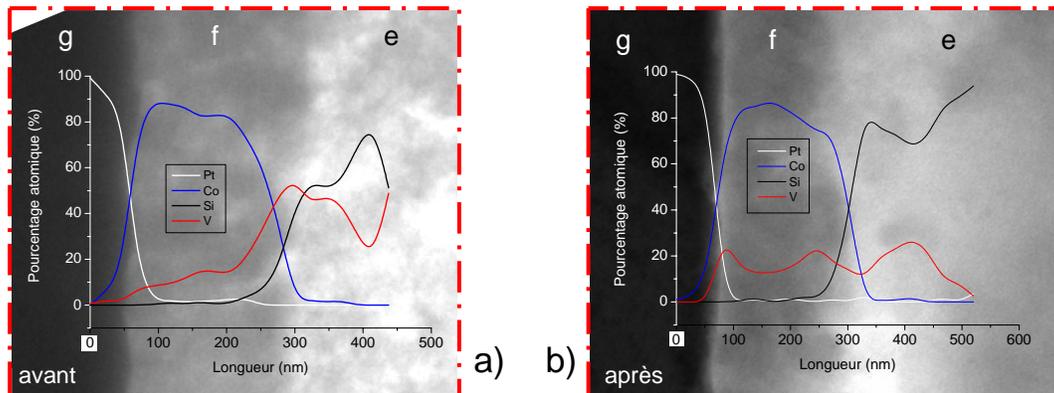


Figure 77: a) et b) profils en ligne montrant l'évolution du % atomique des éléments Si, V, Co et Pt obtenus à partir de l'analyse des spectres EDX (mode STEM), dans la région de la couche de LiCoO_2 respectivement pour une microbatterie non cyclée et une cyclée.

Après cyclage, la zone de l'électrode positive est toujours très bien marquée, mais la quantité de V semble augmenter et même se concentrer aux interfaces. De plus, dans la couche correspondant à l'électrolyte, le ratio Si/V augmente et n'est plus du tout cohérent (le même résultat avait été observé dans le cas n°1), ce qui indiquerait que le V a une propension à migrer bien plus importante.

Cependant, de manière globale, dans ce cas les éléments semblent moins migrer entre les différentes couches. Peut être le mode électrochimique utilisé s'avère moins néfaste à la migration des éléments, même si le courant utilisé dans le cas n°1 était très bas ($1\mu\text{A}$).

II.3 Etude dans la région de SnO

La comparaison de la région autour de SnO avant et après cyclage s'avère également intéressante. La Figure 78 permet de comparer l'influence du cyclage électrochimique dans cette région.

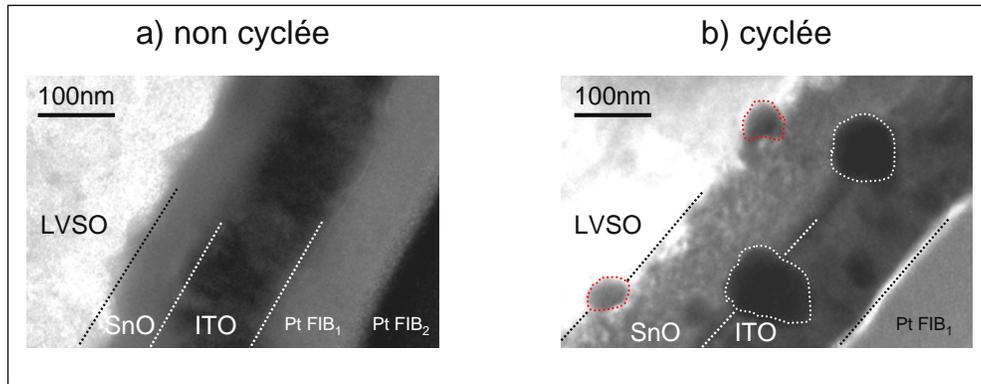


Figure 78: a) image de MET de la région autour de SnO d'une microbatterie non cyclée et b) image de MET de la région autour de SnO d'une microbatterie cyclée.

Malheureusement l'utilisation d'ITO en tant que collecteur de courant ne s'est pas révélée très judicieuse, puisque la présence d'étain et d'indium (proche du Sn en numéro atomique) fausse les mesures en EDS et réduit les contrastes en imagerie.

Les deux images de la Figure 78 sont à la même échelle, ce qui permet de mieux apprécier le changement d'épaisseur visible de l'électrode négative. En effet la couche passe de 110 nm en moyenne avant cyclage (a) à 180 nm après cyclage (b), soit un gain de plus de 63%. La morphologie de la couche est également très différente, puisque la couche homogène obtenue après dépôt a évolué après cyclage vers une couche inhomogène composée de petits grains et de particules de taille assez importante (diamètre de 50 à 100 nm), qui se concentrent soit à l'interface SnO / ITO (entourés en blanc) soit à l'interface LVSO/SnO (entourés rouge).

Tous ces changements semblent être assez cohérents avec les phénomènes ayant lieu lors des cycles de charge-décharge. En effet, selon l'équation (2) p.112, SnO, à la première réduction forme des domaines d'étain métallique entourés d'une matrice amorphe de Li_2O ⁶, entraînant une augmentation volumique de 74%, ce qui dans un premier temps expliquerait en partie l'augmentation de l'épaisseur. La légère différence entre la valeur observée et la valeur théorique peut être attribuée au fait que les films après dépôt ne sont pas complètement denses, et qu'une partie de la porosité a été compensée par les variations d'épaisseur. Malheureusement, il n'est pas à exclure que les différences en épaisseur entre deux échantillons différents (même s'ils ont été déposés en même temps sur le même substrat) puissent être à l'origine de ce qui est observé Figure 78. On peut ainsi pointer encore une fois les limites de ces comparaisons semi *ex situ* et l'intérêt de développer une observation *in situ* permettant de visualiser le même échantillon.

Une fois la matrice de Li_2O formée, l'étain métallique a alors tendance à migrer pour former des agrégats beaucoup plus larges⁷, comme cela a déjà été expliqué pour des verres

composites $\text{SnO} : (\text{B}_2\text{O}_3)_x : (\text{P}_2\text{O}_5)_y$ ou encore $\text{SnO} : (\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5} : (\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5} : (\text{K}_2\text{CO}_3)_{0,04}$. La quantité de la matrice amorphe qui ne participe pas aux réactions électrochimiques, semble être un facteur important pour empêcher la migration de l'étain, même si expérimentalement cette migration a toujours lieu, jusqu'à ce que les particules d'étain métalliques atteignent une taille maximale (effet de saturation). Les particules sombres de forme plus ou moins sphérique que l'on retrouve sur la Figure 78.b) pourraient être dues à ce phénomène d'agglomération. Pourtant, leur taille semble être vraiment importante ; de plus il est impossible de dire clairement quel phénomène est à l'origine de leur apparition. A noter que la diffraction des électrons n'a pas pu être utile dans ce cas particulier puisque les clichés de diffraction obtenus sur ces particules ne sont que la superposition des signaux de tous les matériaux entourant ces particules.

Tous ces indices tendent à prouver qu'il y a bien eu réaction électrochimique à l'électrode négative. Cependant, les mécanismes entrant en jeu à l'électrode négative sont difficiles à mettre en évidence, mais il semble certain qu'une observation à la suite d'un cyclage *in situ* serait un plus pour les comprendre.

III Coupes transverses FIB : évaluation de la fiabilité des microbatteries

Les performances électrochimiques des systèmes $\text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ synthétisés par ablation laser sont assez aléatoires car fortement dépendantes de la qualité des matériaux déposés (phase obtenue, épaisseur des couches, ...). Plusieurs exemples ont été présentés au cours de ce mémoire et on peut ressortir quelques caractéristiques communes : une capacité irréversible très importante lors de la 1^{ère} charge, une polarisation qui augmente avec la répétition des cycles de charge-décharge, et une chute en capacité délivrée très importante dès les premiers cycles. Les paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence l'importance de l'épaisseur des couches des électrodes négative et positive : la couche de LiCoO_2 étant la source de lithium, il convient qu'elle soit suffisamment importante, d'une part pour compenser la capacité irréversible consécutive à la formation de Li_2O dans l'électrode négative de SnO lors du premier cycle et, d'autre part pour ensuite permettre la formation des alliages successifs Li-Sn , permettant de retirer l'entière capacité du film de l'électrode. D'autres hypothèses émises, comme la possible insertion du lithium dans la couche d'électrolyte LVSO ou encore les mécanismes d'insertion dans les matériaux

d'électrode (pourcentage d'utilisation) n'ont pu être, pour l'heure, vérifiées. Avec des outils complémentaires, du type spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), nous pensons que la combinaison FIB et MET permettra d'apporter des réponses indispensables pour valider la fiabilité de ces microsources d'énergie ou de tout autre système travaillant à cette échelle.

Les outils dont nous disposons permettent déjà de mettre en évidence certains défauts qui peuvent empêcher un fonctionnement normal des microbatteries. Ainsi, l'étude d'une batterie qui ne délivrait aucune capacité même lors de la première charge, a montré des résultats étonnants.

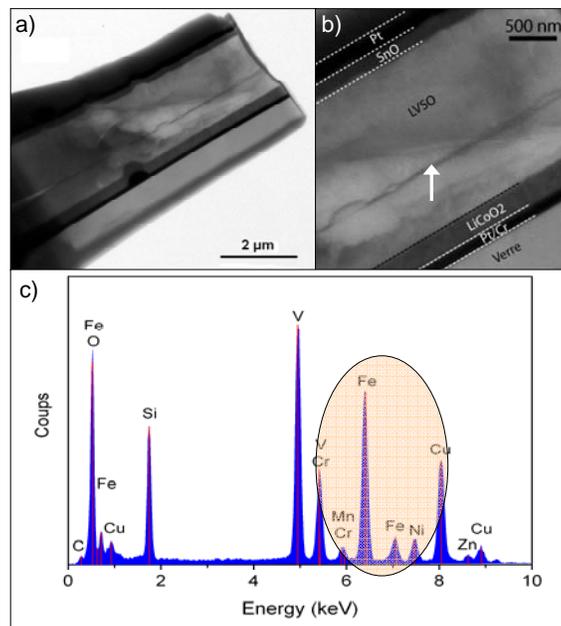


Figure 79: a) et b) images de MET d'une batterie défectueuse. La flèche blanche en b) indique la couche indésirable au cœur de LVS0. c) spectre EDS de cette couche parasite.

Les images de MET de la Figure 79.a) et b) ont été obtenues à partir d'une batterie défectueuse. Elles montrent encore une fois clairement un contraste entre les différentes couches permettant d'évaluer les différentes épaisseurs des films : Pt (el. neg.) : 100nm, SnO : 150nm, LVS0 : 1750nm, LiCoO₂ : 250nm, et Pt/Cr : 140nm. La lame mince est d'une forme rectangulaire de 8μm de long sur 4μm de largeur, et est un peu plus épaisse que les nanobatteries obtenues précédemment (autour de 100 nm) ce qui explique sa forme plus régulière.

Sur les deux images de MET, on remarque une fine couche plus sombre au cœur de la couche de LVS0 parallèle aux autres, marquée par une flèche blanche en Figure 78.b).

L'analyse par EDS révèle la présence, dans cette couche, d'éléments du type fer, nickel, zinc ou encore chrome (Figure 79.c). Cette couche indésirable, apparue lors du dépôt de la couche de LVSO, résulte probablement de l'ablation du porte-cible en acier inoxydable, consécutif au mauvais positionnement de la cible ou du laser à un moment du dépôt. Une telle couche peut agir comme une barrière pour les ions traversant l'électrolyte d'une électrode à une autre, empêchant l'activation électrochimique de la cellule.

En plus de cette couche indésirable, il a été mis en évidence par EDS (Figure 80) une très importante déficience en oxygène au sein de la couche de "SnO", comme le montre le signal correspondant à environ 0,5keV sur la Figure 80.a (~8% d'oxygène en pourcentage atomique et ~92% d'étain).

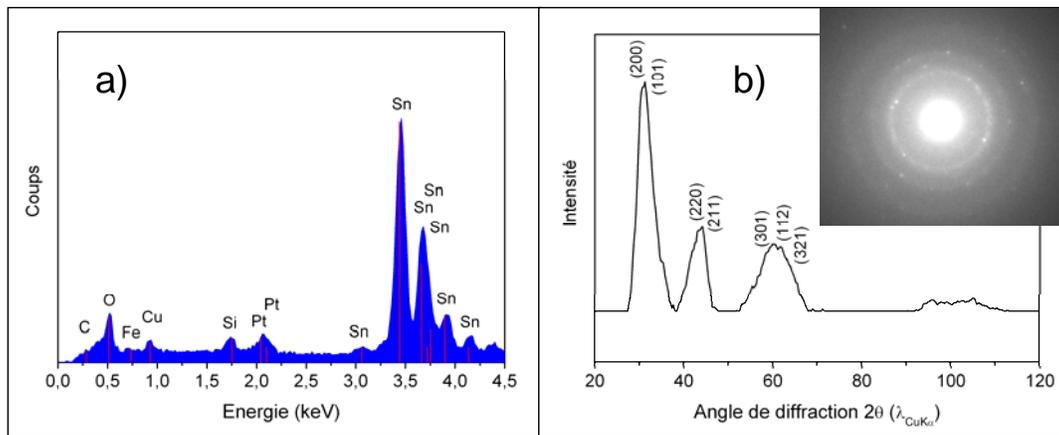


Figure 80: a) spectre EDX de l'électrode négative de la batterie défectueuse visible en Figure 79. b) traitement par le logiciel *process diffraction* d'une image de diffraction électronique en aire sélectionnée de l'électrode négative de cette même batterie défectueuse.

Ces allégations ont été confirmées par diffraction des électrons en aire sélectionnée et le traitement de l'image correspondante avec le logiciel *process diffraction*⁸ : le diagramme obtenu ne peut être indexé qu'avec la maille tétragonale de l'étain métallique ($a \approx 5,8 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,2 \text{ \AA}$) Ce problème dans le dépôt de la couche d'électrode négative a révélé un défaut sur la jauge permettant la mesure de la pression partielle d'oxygène, qui a été corrigé par la suite, afin d'obtenir la phase SnO désirée possédant de meilleures propriétés électrochimiques et notamment une meilleure tenue en capacité⁶.

Les défauts et les problèmes mis en évidence dans ce cas précis sont davantage dus à l'appareillage et ont pu être corrigés rapidement. En tout cas, ils n'ont pas empêché cette technique de se révéler très efficace pour le contrôle de la fiabilité de ces systèmes électrochimiques. Il d'agit là d'une nouvelle approche très intéressante, et d'autres groupes commencent d'ailleurs à utiliser la complémentarité du FIB et du TEM pour étudier d'autres

empilements de type électrochimique et même pour apporter des réponses complémentaires à d'autres techniques, comme l'impédance pour l'étude des interfaces solides par exemple⁹.

Même si la combinaison FIB et MET a prouvé toute sa puissance pour l'étude des microsystemes constitués d'un empilement de couches minces, les expériences semi *ex situ* réalisées ont montré certaines limitations dans la compréhension des mécanismes électrochimiques rencontrés, notamment dans la couche d'électrode négative (SnO). Le manque de suivi au cours des cycles de charge-décharge, et même l'impossibilité (tout au moins la grande difficulté) de pouvoir réaliser les observations et analyses dans différents états de charge sont considérés comme un frein à la compréhension des phénomènes.

Pour aller plus loin, nous avons réalisé quelques modifications sur les nanobatteries obtenues précédemment afin de permettre leur cyclage *in situ*. Le prochain chapitre présentera également les solutions envisagées pour résoudre deux des principaux problèmes posés au départ de ce projet : d'une part, comment réaliser des contacts permettant la continuité électrique sur des échantillons de taille sub-micrométrique, et d'autre part comment délivrer un courant suffisamment bas pour ne pas dépasser les densités de courant généralement utilisées pour ce genre de système.

Chapitre 3 Cyclage *in situ* et observation d'une nanobatterie dans un MET : premiers essais et verrous technologiques

I Modifications technologiques

Deux des étapes nécessaires à la réussite de notre projet ont déjà été franchies : la fabrication d'un système électrochimique de type microbatterie Li-ion fonctionnant et le façonnage, à partir de ce système, d'un échantillon dont la taille permet à la fois son intégration sur un porte-objet de microscopie et son observation en MET. Cependant plusieurs points empêchent encore le cyclage *in situ* de ces échantillons appelés nanobatteries. La Figure 81, présente de façon schématique, la stratégie qui sera employée pour mener à bien ce projet.

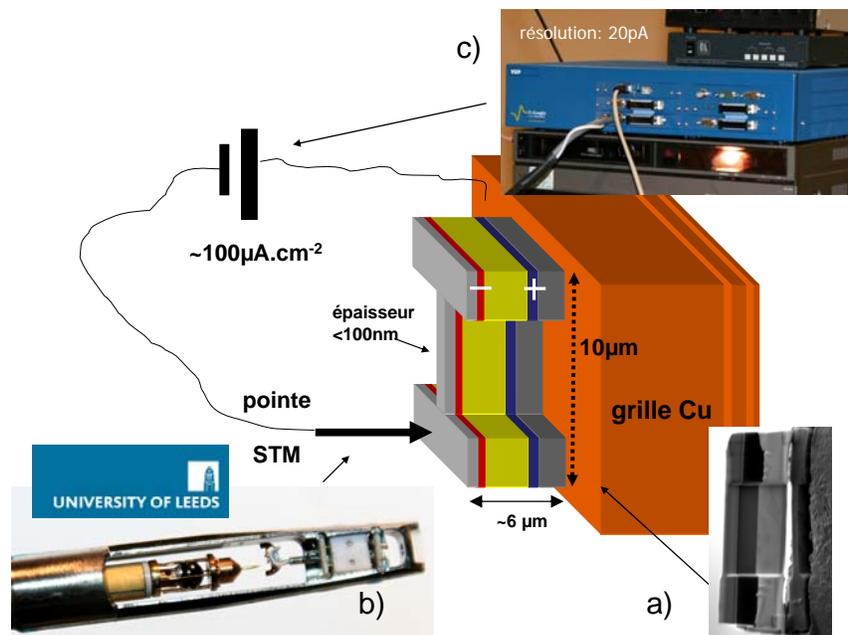


Figure 81: représentation schématique de la stratégie employée pour le cyclage *in situ* des nanobatteries dans un MET.

Les modifications imposées par la position de la nanobatterie sur la grille (Figure 81.a) seront discutées en I.1. On constate sur cette figure que la grille est utilisée comme un

collecteur de courant (pour l'électrode positive), mais il reste à faire contact avec l'électrode négative. Un porte-objet modifié, muni d'une pointe STM, permettra de fermer le circuit électrique (Figure 81.b) et d'amener les contacts à l'extérieur du MET. Le courant sera alors délivré par une unité de cyclage (Figure 81.c). Ces deux derniers points seront discutés en 1.2.

I.1 Position de la nanobatterie sur la grille : conséquence sur la configuration de la microbatterie

I.1.a Court-circuit via la grille de cuivre

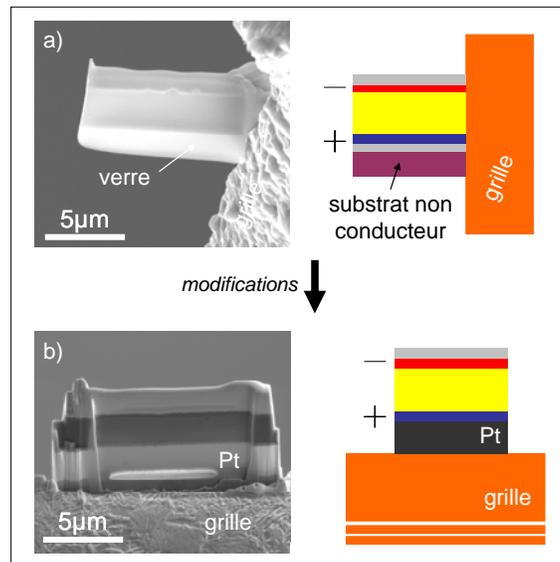


Figure 82: images FIB et schémas correspondants à l'ancienne (a) et de la nouvelle (b) position de l'échantillon sur la grille de cuivre. La nouvelle configuration (b) nécessite l'utilisation d'un substrat conducteur (ex : Pt massif)

La Figure 82 présente deux positions possibles de la lame mince sur la grille de microscopie en cuivre. Ces deux positions n'apportent aucune modification au procédé d'extraction ni au transport de la lame mince de la microbatterie vers la grille. Par contre, la nouvelle configuration (b) permet d'envisager le cyclage *in situ* : en effet, dans l'ancienne configuration (a) la nanobatterie était en état de court-circuit via la grille de cuivre qui mettait en contact les deux électrodes. Il faut à tout prix éviter un court-circuit, ce que permet la nouvelle configuration, même si cette dernière nécessite une modification technologique en amont, au moment de la fabrication de la microbatterie : dorénavant, pour que les électrons puissent être acheminés jusqu'au matériau électrochimiquement actif de l'électrode positive, ils doivent traverser entièrement le substrat (ce qui n'était pas le cas dans la microbatterie d'origine), et un substrat de verre ne suffit plus. Il faut donc déposer les différents matériaux de la microbatterie sur un substrat entièrement conducteur. Un Pt massif poli de 500 μm

d'épaisseur avant polissage a été choisi pour la suite de l'étude (comme nous avons déjà pu le voir sur la Figure 75).

I.1.b Discussion du positionnement de la nanobatterie sur la grille

Nous utiliserons par la suite, des grilles commercialisées par omniprobe™.

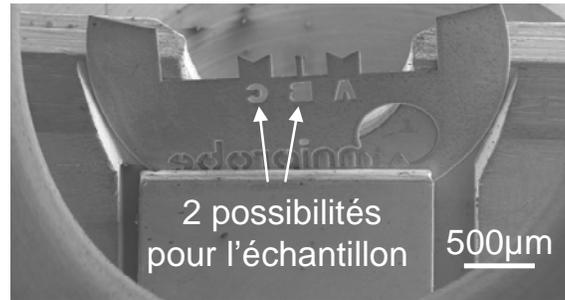


Figure 83: demi-grille omniprobe™ utilisée pour le cyclage *in situ*. Elles sont spécialement façonnées pour permettre l'approche d'une pointe.

Deux positions en forme de "V" sont disponibles de part et d'autre d'un batônnnet. Ces positions offrent des possibilités différentes pour l'installation des échantillons sur la grille.

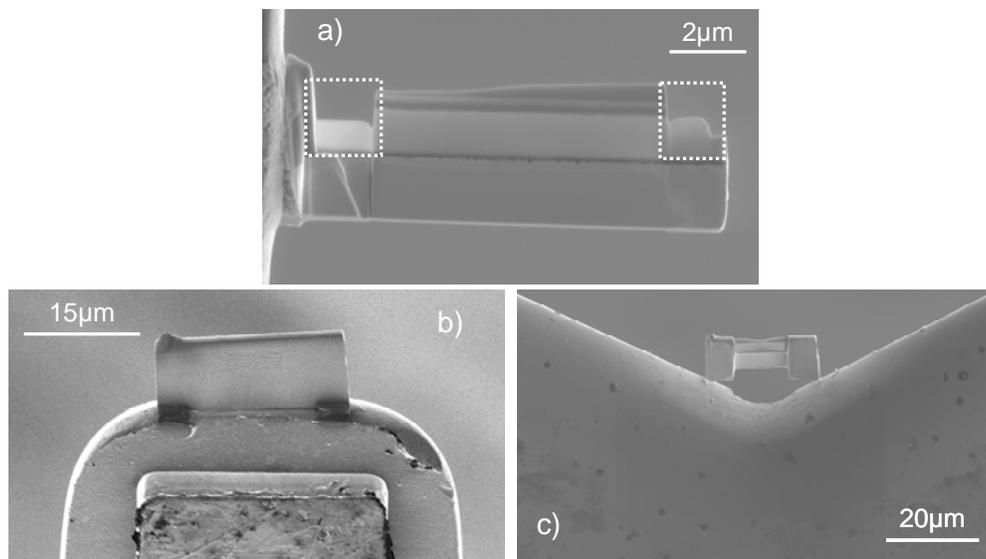


Figure 84: images FIB de lames minces dans différentes positions sur la grille de Cu. Les rectangles en pointillé en a) correspondent à des parties retirées avec le faisceau d'ions pour éviter le court-circuit direct entre les deux électrodes. L'image de la lame mince en b) est réalisée juste avant son amincissement.

position	avantages	inconvénients
a)	<ul style="list-style-type: none"> le risque de laisser la nanobatterie en court-circuit est à priori écarté le risque de redéposition de cuivre pulvérisé est minimal 	<ul style="list-style-type: none"> la batterie est état de court-circuit pendant quelques minutes technique plus longue et fastidieuse cette position peut être fragile
b)	<ul style="list-style-type: none"> pas de risque de cassure au niveau de la soudure grille-échantillon assez simple à mettre en œuvre l'échantillon ne passe pas par un état de court-circuit 	<ul style="list-style-type: none"> la redéposition de cuivre est maximale pas de relaxation possible vers le bas lors de l'application sur le dessus d'une contrainte par le biais d'une pointe (écrasement et délamination des couches possible)
c)	<ul style="list-style-type: none"> redéposition de cuivre moins importante que pour b) l'échantillon ne passe pas par un état de court-circuit meilleur compromis entre a) et b) 	<ul style="list-style-type: none"> un peu plus long à mettre en œuvre peut s'avérer fragile à la soudure grille-échantillon

Tableau 13: avantages et inconvénients des différentes positions des nanobatteries présentées Figure 84 en vu de leur cyclage électrochimique dans un MET

La Figure 84 présente trois positions différentes pour une nanobatterie, en vue de son cyclage électrochimique à l'intérieur d'un MET. Chacune de ces positions présente des avantages et des inconvénients repris dans le Tableau 13. La position b) est sans aucun doute la plus intuitive et la plus simple à mettre en œuvre puisqu'il suffit de poser la nanobatterie sur le haut d'un des bâtonnets que l'on retrouve sur les grilles de microscopie omniprobe™ utilisées (Figure 83 au milieu). Malheureusement cette position b) souffre de la proximité de la grille en cuivre : lors de l'étape d'amincissement, beaucoup de matière est pulvérisée en dessous, et le risque de recouvrir en partie l'échantillon d'un matériau conducteur comme le cuivre (court-circuit possible entre les deux électrodes) ne peut être totalement écarté.

Un des autres problèmes soulevé par la position b a été rencontré lors des premiers essais de cyclage. Le contact entre la pointe STM et l'échantillon (Figure 81) s'est révélé néfaste dans ce cas, car si la contrainte lors de l'approche par exemple est trop importante, il y a risque de rupture de l'échantillon (Figure 85.a) : en effet, contrairement aux autres positions en a) et c), il n'y a pas de possibilité de relaxation par le bas dans cette position puisque l'échantillon est posé sur la grille. Une autre conséquence est l'éjection d'une partie de la matière de la couche d'électrolyte par les côtés comme on le voit sur une image de MET en Figure 85.b).

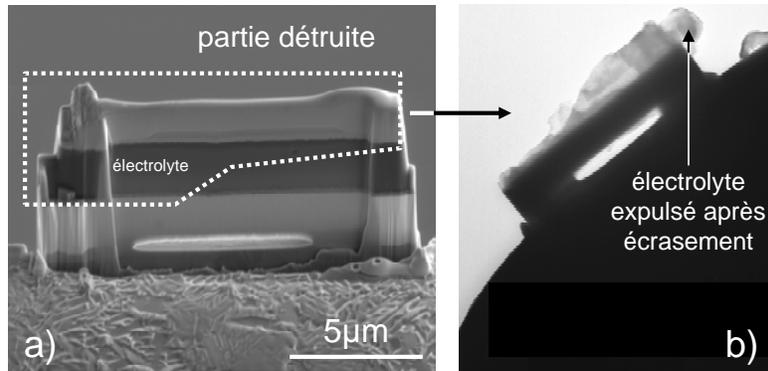


Figure 85: a) image FIB avant approche d'une pointe en vu du cyclage. b) même échantillon vu en MET après application de la contrainte de la pointe. Une partie de la matière a été arrachée et une partie de l'électrolyte a été expulsé par les côtés.

Pour toutes ces raisons la position b) n'est pas à priori la plus favorable.

La position a) est une position assez originale. L'installation initiale est identique à l'ancienne position utilisée pour l'observation des échantillons cyclés et non cyclés (Figure 82 en haut). La différence est que deux parties sont pulvérisées aux deux extrémités de l'échantillon, afin de minimiser les risques de court-circuit (les rectangles en pointillés blancs sur la Figure 84.a). L'autre grand intérêt est que sous l'échantillon il n'y a que le vide, ce qui anéantit les risques de pulvérisation de matière indésirable et donc de redéposition sur l'échantillon (du cuivre notamment). Malheureusement, lorsque la lame mince est soudée sur la grille, elle se trouve en court-circuit, et même si celui-ci n'est pas permanent, il n'est pas exclu que cela engendre des dégâts importants dans la nanobatterie.

La position c) semble être assez intéressante car elle est le meilleur compromis entre les positions a) et b) : il y a moins de matière redéposée provenant de la grille que pour b) et l'échantillon ne passe pas par un état de court-circuit comme pour la position a). Parmi les inconvénients, citons tout de même une certaine fragilité (même si la double soudure de part et d'autre permet un bon maintien) et une mise en œuvre assez fastidieuse. Cette position nécessite l'utilisation des parties en forme de V sur les grilles omniprobe™ (Figure 83).

I.2 Connection de la nanobatterie à l'unité de cyclage : utilisation d'un porte-objet MET-STM modifié

La Figure 81 (p.170) permet de se rendre compte de la difficulté de la tâche : il faut non seulement réaliser deux contacts (électrodes positive et négative) à une échelle sub-

micrométrique, mais également relier ces contacts à l'unité de cyclage située à l'extérieur du MET. Quelle que soit la position de la nanobatterie sur la grille parmi celles proposées dans le paragraphe précédent, l'électrode positive est maintenant en contact avec la grille de cuivre via le substrat de Pt, ce qui résout déjà le problème d'un des deux contacts.

Il faut alors trouver un appareil susceptible à la fois de récupérer le courant provenant de la grille et de faire un contact sub-micrométrique sur le collecteur de courant situé près de l'électrode négative. Parmi les porte-objets les plus récemment développés, certains permettent de réaliser des mesures électriques sur des matériaux de taille nanométrique. C'est le cas du porte-objet MET-STM développé par la compagnie suédoise Nanofactory™.

I.2.a Porte-objet MET-STM pour mesures électriques *in situ* dans un MET

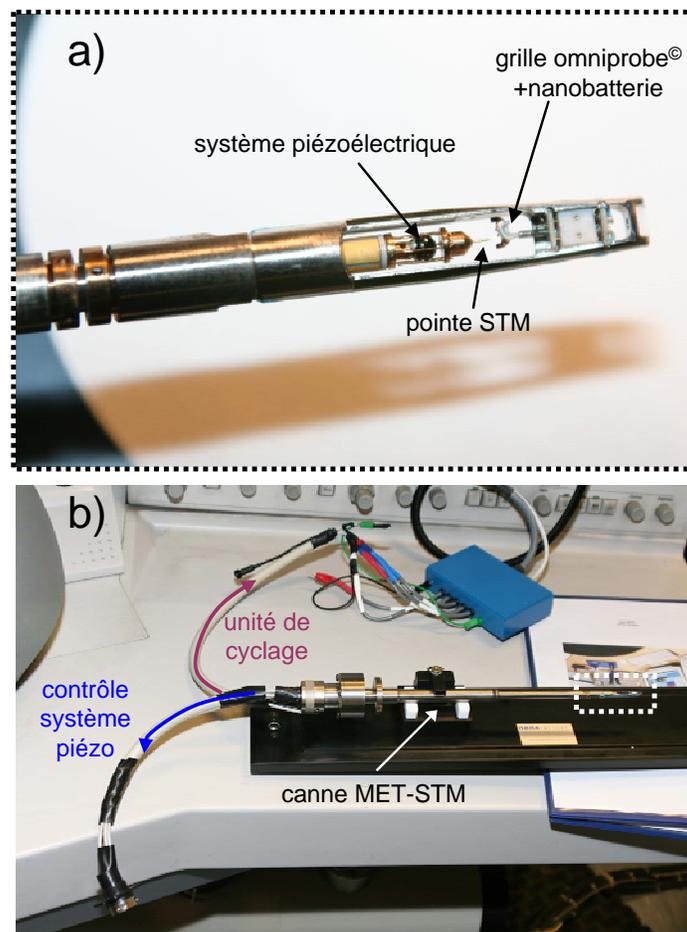


Figure 86: a) zoom sur la partie où est installé l'échantillon b) porte-objet MET-STM. La connectique en sortie du porte-objet a été modifiée pour permettre une sortie à la fois vers le système de contrôle de la partie piézoélectrique et aussi vers l'unité de cyclage.

La Figure 86 présente le porte-objet MET-STM modifié, permettant de réaliser des mesures électriques à l'intérieur du microscope. La Figure 86.a) montre la partie du porte-objet réservée à l'installation de la grille (donc de l'échantillon) et de la pointe STM (identique à une pointe présente sur un microscope à effet tunnel). Pour permettre les mesures électriques, les deux entités sont isolées électriquement. Pour réaliser le contact entre l'échantillon et la pointe, cette dernière est reliée à un système piézoélectrique (bille de saphir visible sur la Figure 86.b) qui permet de réaliser une approche très précise en utilisant un pas de quelques nanomètres. L'installation de la grille sur le porte-objet est une étape très fastidieuse et très délicate : la grille doit être collée avec de la laque d'argent sur un support se terminant par un fil de Pt, lui-même introduit dans un orifice du porte-objet. Le diamètre du fil de platine étant inférieur à celui de l'orifice, il est alors nécessaire de tordre la tige pour la bloquer et éviter tout mouvement de l'échantillon par la suite. Des repères sont présents pour aider à ajuster la position de la grille et celle de la pointe STM, surtout en hauteur. Même si la pointe peut être bougée par le système avec le système piézoélectrique, il ne faut pas, tout de même, une trop grande différence afin de pouvoir régler la position eucentrique.

En sortie du porte-objet, il a fallu modifier légèrement la configuration pour permettre d'une part de contrôler le système piézoélectrique, et d'autre part, comme on le voit Figure 86.b), de venir se connecter à notre unité de cyclage bas courant, qui a une meilleure résolution que celle fournie par le constructeur du porte-objet.

Les mesures ont été effectuées au sein de l'institut de recherche sur les matériaux (*Institute for Materials Research*) de l'université de Leeds, qui dispose d'un de ces porte-objets.

En modifiant légèrement l'usage initiale de ce porte-objet, qui était de réaliser des mesures intensité-potentiel^{10,11} sur des matériaux nanométriques, le cyclage *in situ* d'une nanobatterie dans un MET semble être maintenant réalisable. Pourtant de nombreux points restent encore en suspend et il semble difficile de les anticiper : par exemple, quel sera le comportement électrochimique d'un tel échantillon, dans quelle mesure pourra-t-il supporter les courants qui lui seront délivrés, comment assurer de bons contacts électriques, dans quelle mesure la réponse électrochimique sera-t-elle mesurable ? Autant de questions pour lesquelles seule la répétition des expériences pourra apporter des réponses.

Pour les mesures électrochimiques, la taille des échantillons nécessite l'utilisation d'une gamme de courant très faible : si l'on prend pour référence une densité de courant de $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, maximum généralement admis pour ce système sous sa forme de microbatterie,

une nanobatterie de 10 μ m de long sur 100nm d'épaisseur (1.10^{-8} cm²) pourra accepter des courants de l'ordre du picoampère. Nous avons décidé d'utiliser un VSP (Bio-Logic®) muni d'une option bas-courant permettant d'étendre la gamme de courant en dessous du nanoampère (gamme classique pour un VSP) avec une résolution d'environ 100 fA. Cependant, cette option ne sera réellement utile que s'il n'y a pas trop de perturbations le long du circuit.

Les premiers tests ont été réalisés, d'après la stratégie présentée précédemment.

II Premiers essais de cyclage *in situ* dans un MET d'une nanobatterie

Cette partie sera consacrée à la description de la mise en contact de l'échantillon avec la pointe STM du porte-objet modifié. A partir de là, les premiers essais de cyclage *in situ* dans un MET ont été réalisés sur les échantillons présentés dans les paragraphes précédents.

II.1 Approche de la pointe – contact électrique.

L'approche de la pointe STM se fera donc à l'intérieur du MET et, malgré la précision du système piézoélectrique (pas de quelques nanomètres), cela constitue une étape assez délicate. Nous avons déjà rendu compte (Figure 85) de la possibilité de voir certaines couches se délaminer sous l'action d'une contrainte trop importante, ou bien encore de voir la structure s'écraser sur elle-même. Les différents matériaux de la nanobatterie peuvent aussi présenter un aspect assez collant surtout au contact de la pointe en W très dure (notamment le Pt déposé en FIB où le contact est réalisé) et il n'est pas rare que, lorsque la pointe est retirée de la surface avec laquelle elle était en contact, une partie de la matière soit arrachée (Figure 87). Encore une fois la plus grande précaution devra être prise afin de ne pas endommager l'empilement des couches.

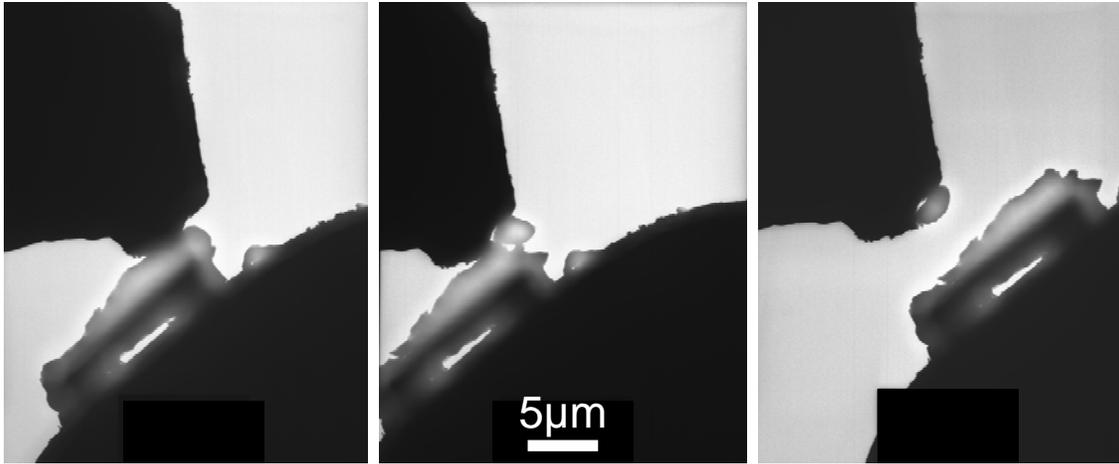


Figure 87: images de MET d'une nanobatterie détériorée par la contrainte mécanique résultant du contact avec la pointe.

Mais avant tout, il convient de réaliser le contact. La pointe STM est installée sur le porte-objet à l'extérieur du microscope, à une distance inférieure à 1mm (Figure 86.b), à peu près à la même hauteur que la grille où se trouve l'échantillon, qui a été installée préalablement. Le porte-objet est ensuite inséré dans le microscope, et est connecté électriquement (par l'arrière, cf. Figure 86.a)) au système de contrôle de la partie piézoélectrique (l'unité de cyclage n'est pas mis en route). La Figure 88.a) présente une image MET à très faible grossissement montrant à la fois la grille (donc l'échantillon) et la pointe.

L'échantillon est situé dans le fond de l'espace en "V" d'une grille omniprobe, cette position ayant été jugée comme la plus favorable d'après l'étude que nous avons réalisée en I.2 de ce chapitre. La pointe dispose d'un grand degré de liberté et peut être déplacée dans 6 directions, ce qui lui permet un balayage de tout l'espace : avant-arrière, haut-bas et gauche-droite. Le plus difficile lors de l'approche est de mettre la pointe et la grille au même niveau selon l'axe z (Figure 88.a) puisque par définition l'image projetée ne donne que des informations selon deux dimensions. Pour compliquer la tâche, suivant la façon dont ont été installées la grille et la pointe, la direction des axes définissant le mouvement de la pointe correspond rarement à celui des axes x,y,z de la grille. Autrement dit, chaque mouvement de la pointe (vers le haut, la droite, en avant, ...) possède quasi systématiquement des composantes suivant les 3 axes x, y et z, rendant au début le déplacement quelque peu aléatoire tant que la technique n'est pas maîtrisée. Ainsi un déplacement vers l'avant conduira presque systématiquement à un affaissement de la pointe qu'il faudra corriger en jouant sur la hauteur.

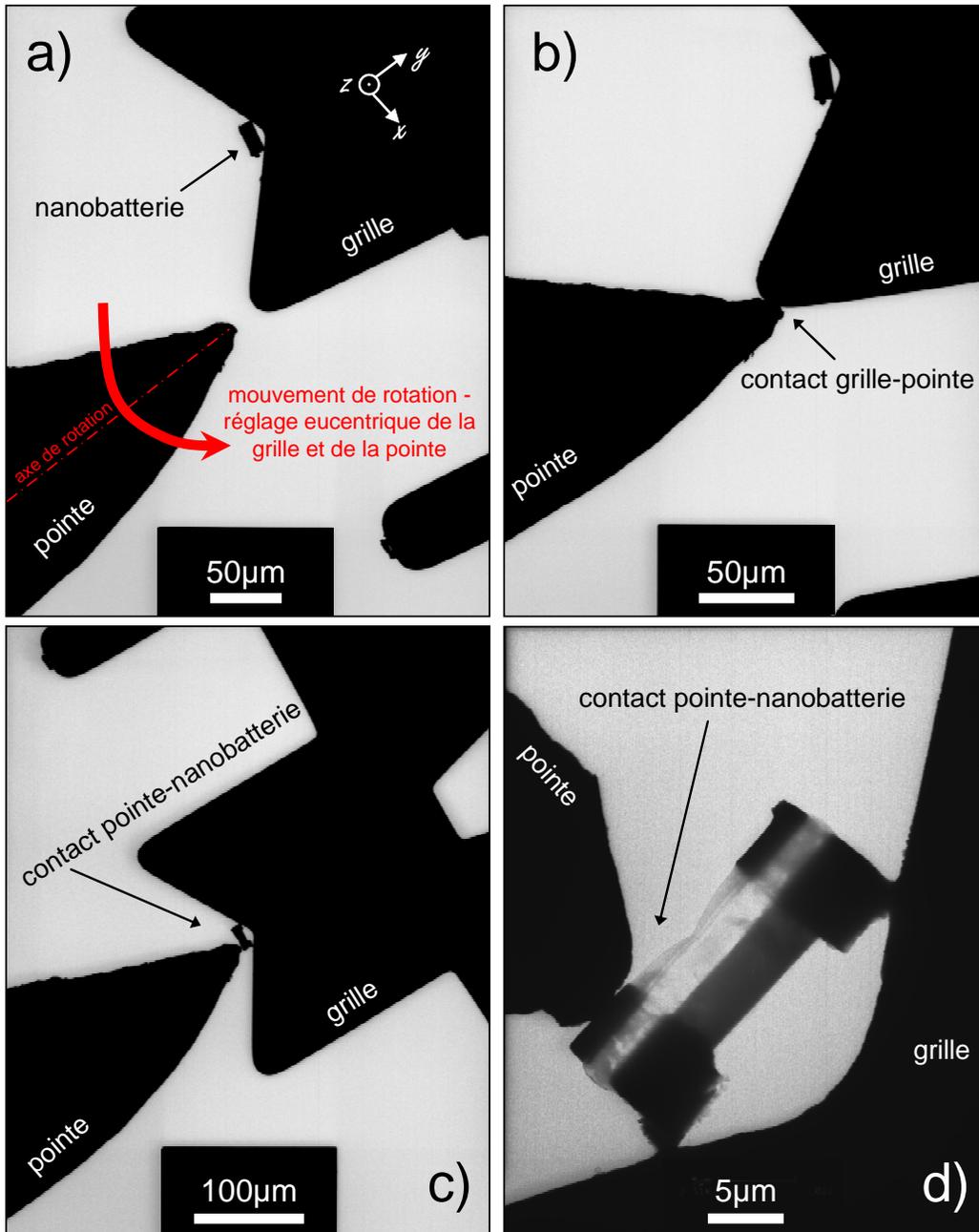


Figure 88: a) image MET de l'ensemble pointe-grille-nanobatterie au moment de l'approche de la pointe. b-d) différentes images de contact entre la pointe et la grille ou l'échantillon.

Pour ajuster la hauteur de la pointe par rapport à la grille, on utilise la position eucentrique du microscope. L'échantillon est placé en position eucentrique, c'est-à-dire que, lorsque celui-ci est incliné via une rotation du porte-objet selon l'angle α , la zone d'intérêt observée ne se déplace pas, ou très peu.

Pourtant, si la position eucentrique est réglée pour l'échantillon, elle ne l'est pas forcément pour la pointe puisqu'elle peut se situer à une position différente. Il s'agit donc là

d'un excellent moyen d'avoir un renseignement sur la hauteur de l'un par rapport à l'autre. Il faut dès lors ajuster la position de la pointe pour qu'elle se retrouve également en position eucentrique et par conséquent au même niveau que l'échantillon, tout en cherchant à rapprocher les deux éléments. On utilise alors l'option α -wobbler qui permet d'automatiser la rotation du porte-objet ($\pm 15^\circ$) afin de ramener la pointe en position eucentrique, ce qui est effectif lorsque son mouvement, très important au début, commence à se réduire en jouant sur sa hauteur, et est finalement proche de celui de la grille. A partir du moment où la pointe devient très proche de l'échantillon, il est possible de réduire le pas pour que le contact se fasse en douceur.

La Figure 88.b) montre le contact entre la pointe et la grille de cuivre. Il a été réalisé afin de vérifier qu'il n'y avait pas de problème dans le circuit électrique. En effet, la grille et la pointe sont reliées au circuit extérieur via un câble (Figure 86.a) et il est dès lors possible de valider les branchements avec un simple ohmmètre, avant de relier chaque électrode à l'unité de cyclage.

Les Figure 88.c) et d) montrent le contact entre la pointe et la nanobatterie à différents grandissements. Sur la dernière, le contact est clairement confirmé, et si la pointe est encore avancée, on voit la nanobatterie se déformer.

II.2 Premiers tests

II.2.a Test électrochimique

Avant chaque test électrochimique, les échantillons sont observés de la même manière que nous l'avons fait pour des nanobatteries non cyclées dans le Chapitre 2 de cette partie, afin de disposer d'une référence en cas de succès de cyclage *in situ*.

La connexion entre le porte-objet de microscopie et l'unité de cyclage se fait nécessairement avant la mise en contact entre la pointe et la nanobatterie : il est en effet préférable de ne pas toucher l'ensemble des connexions une fois le contact établi, puisque la moindre vibration, même infime, peut engendrer un mouvement brutal de la pointe, pouvant détruire l'échantillon. L'unité de cyclage est alors hors tension et la zone d'observation est irradiée par le faisceau (imagerie nécessaire pour réaliser l'approche).

Il est important de noter que pendant les périodes de cyclage électrochimique, le faisceau d'électrons sera coupé afin de minimiser les perturbations et notamment l'impact du faisceau sur la microbatterie.

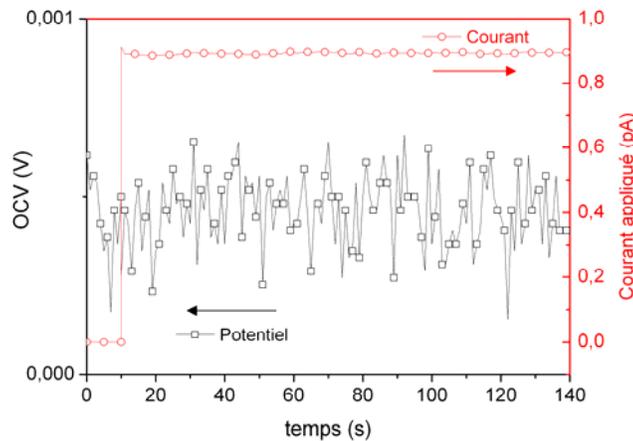


Figure 89: application d'un courant de 1pA dans la nanobatterie. La réponse est caractéristique d'un court-circuit.

Une fois le contact établi, l'unité de cyclage est allumée. Dans un premier temps, une méthode galvanostatique a été préférée, afin de garder le courant constant et de mesurer la réponse en potentiel.

Conformément au calcul décrit auparavant pour des échantillons de cette taille, un courant de 1 pA est appliqué, ce qui ne devrait pas être trop élevé. Comme on peut le voir sur la Figure 89, celui-ci est en fait de 0,9 pA, et reste assez constant. Malheureusement, on constate sur cette même figure qu'aucune réponse électrochimique n'est observée après 140 s et même encore par la suite. Le potentiel mesuré est proche de 0 V, caractéristique d'un court-circuit.

II.2.b Effets de la contamination

Comment expliquer que l'échantillon se retrouve en état de court-circuit ? Nous pouvons avancer plusieurs hypothèses. La première a été d'envisager une couche de contamination autour de l'échantillon, provenant soit des étapes du procédé d'extraction FIB comme nous l'avons déjà décrit auparavant, soit d'une pollution lors de l'installation du porte-objet dans le MET, ou encore de la remise à l'air de l'échantillon. Pour tenter d'éliminer cette couche, l'échantillon est ressorti du MET, inséré dans une enceinte de nettoyage par plasma pendant quelques minutes, puis réintroduit dans le microscope. Pourtant, malgré toute l'attention portée, une couche de contamination est visible sur la partie supérieure de l'échantillon (sur les couches de Pt déposées par FIB), comme l'atteste la Figure 90 : une couche plus claire (à gauche sur la figure), d'environ 10 nm d'épaisseur est aisément observable sur la couche de Pt (en sombre), sans que ni sa composition, ni son origine ne puissent être identifiées. En effet, s'il s'agit d'une couche composée d'éléments organiques, celle-ci aurait dû être éliminée par

nettoyage plasma. S'il d'agit au contraire d'un élément provenant de matière pulvérisée lors des étapes FIB, il est difficile de l'identifier par les méthodes classiques de type EDS, qu'il s'agisse du Pt (proximité des couches de protection de Pt) ou bien du Cu redéposé après pulvérisation de la grille (signal provenant de la grille).

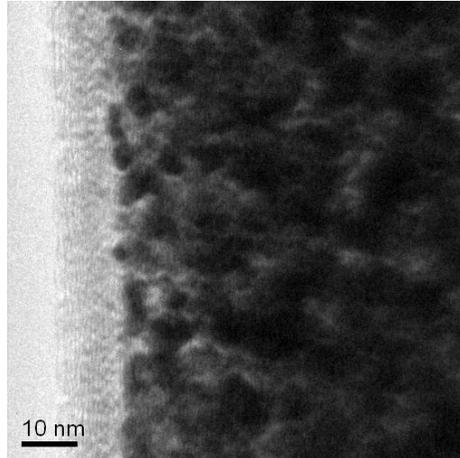


Figure 90: image de MET de la partie supérieure de la nanobatterie, montrant une couche de contamination.

Cette contamination est probablement présente à différents endroits de la nanobatterie, et peut créer le court-circuit. A l'avenir, une attention toute particulière devra être portée au nettoyage final de l'échantillon par FIB (en utilisant un faisceau d'ions de faible intensité peu énergétique) ; étape qui devra donc être accentuée par rapport à ces échantillons.

II.2.c Effets du faisceau d'électrons

Jusqu'ici, lorsque le faisceau d'électrons irradiait l'échantillon, celui n'était pas relié à l'unité de cyclage située à l'extérieur. L'impact du faisceau sur le système est ici mesuré, en irradiant l'échantillon et en mesurant l'évolution du potentiel en circuit ouvert.

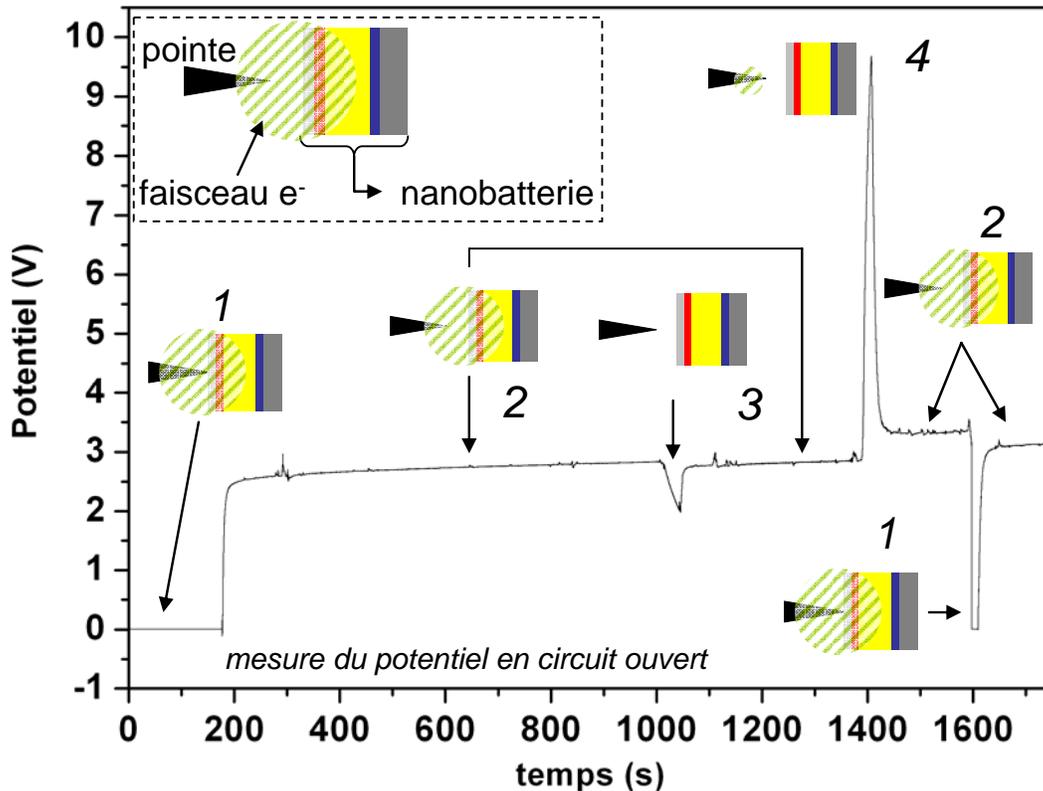


Figure 91: mesure du potentiel en circuit ouvert dans le microscope selon différentes configurations du système Pointe – nanobatterie – faisceau d'électrons.

La Figure 91 présente donc l'évolution du potentiel en circuit ouvert mesuré par l'unité de cyclage, en fonction de la configuration de l'ensemble échantillon-pointe-faisceau.

La configuration 1 est la même que pour la courbe de la Figure 89 (pointe en contact) avec en plus le faisceau d'électrons. Aucun potentiel n'est mesuré, ce qui semble normal si l'échantillon est en court-circuit.

Lorsque la pointe est éloignée de l'échantillon, toujours sous le faisceau, un potentiel apparaît et croît très rapidement pour se stabiliser à partir de 2,5V puis tendre vers les 3V (configuration 2). La réponse mesurée fait penser à celle d'un condensateur. Le vide peut en effet être considéré comme un milieu diélectrique, avec une rigidité diélectrique très élevée de l'ordre de 100kV/mm pour des pressions de 10^{-4} à 10^{-5} Pa et des propriétés d'isolation très intéressantes, si bien qu'il est souvent utilisé comme agent de coupure en moyenne tension¹². L'effet du faisceau est clairement mis en évidence lorsque celui-ci est coupé (configuration 3) : le potentiel diminue à nouveau vers des valeurs nulles, puis, lorsqu'il est de nouveau mis, la courbe reprend l'allure initiale.

Le faisceau a ensuite été concentré sur la pointe, afin d'augmenter le nombre d'électrons collecté par celle-ci, ce qui a eu pour conséquence d'augmenter drastiquement le potentiel. Afin de ne pas créer des potentiels trop importants (supérieurs à 10V) nous avons très rapidement élargi le faisceau, la courbe de potentiel reprenant quasi instantanément son allure normale (configuration 4).

L'effet du faisceau d'électrons est difficile à prévoir. Plusieurs questions se posent à ce sujet. Est-il à l'origine du court-circuit observé ? Peut-on se servir de ce faisceau comme source d'électrons pour le système ?

A la première question, il semble que la réponse soit non, puisque il y a également court-circuit lorsque le faisceau est coupé. De plus une autre origine potentielle a été mise en évidence avec la couche de contamination.

La question de savoir si le faisceau d'électrons peut être utilisé comme source d'électrons pour le système reste un sujet de controverse. En effet, l'effet capacitif mis en évidence ici tend à prouver qu'en concentrant le faisceau sur la pointe ou la grille, il serait possible de le faire. Mais les difficultés pour contrôler le courant rendent irréaliste une telle approche.

Quoi qu'il en soit, il semble obligatoire de n'utiliser le faisceau que lorsqu'il est indispensable, d'une part pour l'approche de la pointe (unité de cyclage on connectée) et d'autre part pour l'observation une fois que la pointe est hors du faisceau et les connexions électriques débranchées.

Conclusions

La technique d'amincissement par faisceau d'ions focalisé (FIB) a été utilisée avec succès pour la préparation de lames minces provenant des microbatteries étudiées dans la partie B. Elle permet d'extraire aisément un échantillon, véritable réplique sub-micrométrique du système d'où il provient, et de l'installer avec une grande liberté de mouvement et une grande facilité sur une grille de microscopie. Le côté pratique de cette technique rend indispensable pour notre étude, en comparaison avec les autres techniques de préparation d'échantillons pour le MET. De plus, l'observation en MET des lames minces obtenues, a permis de montrer que cette technique n'affectait pas de manière significative les couches (au niveau structural, chimique, ...) ou plus globalement l'empilement des couches (d'un point de vue mécanique).

La combinaison de tous les outils disponibles avec un MET, que ce soit bien sûr l'imagerie haute résolution, mais aussi les outils de spectroscopie (EDS, EELS) ou de diffraction des électrons, est susceptible de mettre en lumière les différences morphologiques, structurales et chimiques résultant des mécanismes électrochimiques. Ainsi, la comparaison entre des échantillons cyclés et non cyclés provenant d'empilements de couches quasi identiques (études semi *ex situ*), a montré des différences fondamentales : par exemple, une électro-migration évidente des éléments chimiques due aux cycles répétés de charge-décharge, notamment ceux de la couche d'électrolyte Li-V-Si-O, ou encore des changements particulièrement spectaculaires à l'électrode négative (expansion volumique, changement morphologique, ...). Pour expliquer clairement ces phénomènes observés, un cyclage *in situ*, couplé à une observation quasi simultanée, semble nécessaire pour au moins une raison : une telle expérience permettra de suivre au plus près l'évolution des mécanismes, notamment dans des états de charge différents, alors que l'observation semi *ex situ* réalisée ici ne permet l'observation qu'en fin de décharge.

Les premiers essais de cyclage *in situ* dans le MET ont ainsi été tentés. Pour cela, la stratégie que nous avons développée consiste à utiliser un porte échantillon modifié, couplant les avantages d'un MET et ceux d'un STM, et surtout une pointe permettant de réaliser un contact au niveau l'électrode négative pendant que les électrons de l'électrode positive

Partie C

transitent via la grille de cuivre sur laquelle l'échantillon est installé. Malheureusement, tous les échantillons que nous avons tenté de cycliser dans un MET présentaient un court-circuit probablement dû à la présence d'une couche de contamination autour de la lame, résultant soit du procédé FIB, soit de l'intégration dans le MET. De plus, nous n'avons pas pu mesurer l'influence du faisceau d'électrons du MET sur l'échantillon.

Dans la partie suivante, de nouveaux échantillons, de taille plus grande, seront mis au point afin de réduire les risques de court-circuit et d'augmenter l'intensité de la réponse électrochimique. Les tests les plus probants en utilisant cette nouvelle configuration d'échantillons seront aussi présentés.

-
- ¹ J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, Guide de préparation des échantillons pour la Microscopie Electronique en Transmission, Publications de l'Université de Saint-Etienne (2006)
 - ² J. Loos, J.K.J van Duren, F. Morrissey, R.A.J Janssen, *Polymer*, 43 (2002) 7493-7496
 - ³ J. Yu, J. Liu, J. Zhang, J. Wu, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 206-209
 - ⁴ L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, *Micron*, (1999) 197-204
 - ⁵ N. Kuwata, R. Kumar, K. Toribami, T. Suzuki, T. Hattori, J. Kawamura, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2827-2832
 - ⁶ I.A. Courtney, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (6) (1997) 2045-2052
 - ⁷ I.A. Courtney, W.R. McKinnon, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1) (1999) 59-68
 - ⁸ J.L. Labar, *Ultramicroscopy*, 103 (2005) 237-249
 - ⁹ A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Chem. Mater.*, (2009) DOI: 10.1021/cm901819c
 - ¹⁰ Z. Aslam, M. Abraham, R. Brydson, A. Brown, B. Rand, *J. Phys. Conf. Ser.*, 26 (2006) 54-58
 - ¹¹ M. Kaiser, M. Doytcheva, M. Verheijen, N. de Jonge, *Ultramicroscopy*, 106 (2006) 902-908
 - ¹² D. Dufournet, Appareillage électrique d'interruption HT (partie 2), *Techniques de l'ingénieur*, D4692 (2001)

Partie D Nouvelle configuration des échantillons en vue du cyclage *in situ* dans le MET

La stratégie que nous employons prend en compte les problèmes mis en évidence au début du projet. Cependant, à ce point de l'étude aucune réaction électrochimique n'a été ni observée ni mesurée sur les échantillons, après leur intégration dans le MET. La raison principale a été largement évoquée précédemment : chaque échantillon s'est avéré être en état de court-circuit, ce qui empêche évidemment tout mécanisme électrochimique, les électrons préférant prendre le chemin le plus facile. Les raisons d'un tel court-circuit ne sont pas encore bien comprises et plusieurs hypothèses ont été émises : premièrement, hypothèse la moins plausible, la structure de l'empilement a été détruite lors de l'extraction et de l'amincissement par FIB, mettant en contact les deux électrodes. Lors de l'étude dans le MET, aucun indice n'a permis d'abonder en ce sens. Deuxièmement, une couche de contamination entourant les échantillons a été mise en évidence : cette couche a pu se former à la suite de la remise à l'air de l'échantillon après sa fabrication dans le FIB ; elle peut aussi résulter d'une pollution provenant de l'intérieur du MET ou plus probablement, elle peut être la conséquence d'effets de redéposition lors de l'étape FIB. Cette dernière possibilité étant privilégiée, une attention particulière sera portée aux étapes finales de préparation des échantillons, notamment pour l'étape de nettoyage des bords visant à éliminer cette pollution. Enfin, on peut estimer que le faisceau d'électrons, même s'il n'est pas utilisé pendant le cyclage électrochimique, peut avoir une influence, puisque les courants émis sont de l'ordre du nanoampère et ne sont donc pas négligeables en comparaison de ceux que nous utilisons. Pour mettre en évidence tous ces problèmes, l'utilisation du FIB va être détournée : des mesures électrochimiques *in situ* vont être réalisées au sein du FIB afin de mesurer par exemple, l'impact du faisceau ou encore celui du nettoyage final de l'échantillon.

Pour diminuer l'impact du faisceau, une autre solution consiste à augmenter la taille de l'échantillon. L'intérêt est double puisque cela permettra en plus, d'améliorer la réponse électrochimique mesurée, et de la rendre plus facilement détectable. Encore une fois, les mesures FIB *in situ* vont être d'une aide précieuse pour évaluer la taille minimale nécessaire pour les échantillons.

L'augmentation significative de la taille des échantillons nécessite de modifier quelque peu le procédé de fabrication des échantillons dans le FIB. Cette nouvelle configuration sera finalement testée en cyclage *in situ* dans le MET.

Chapitre 1 Le FIB : au service de l'amélioration des échantillons en vue de leur cyclage dans le MET

Nous montrerons tout d'abord, comment des mesures électrochimiques *in situ* dans le FIB peuvent être utiles pour améliorer les procédés d'extraction et d'amincissement, afin notamment de minimiser les risques de court-circuit. Ensuite nous présenterons la nouvelle configuration des échantillons qui sera utilisée ultérieurement pour le cyclage.

I Cyclage *in situ* des microbatteries dans le FIB - Evaluation d'une taille préférentielle des échantillons en vue du cyclage dans le MET

I.1 Test de cyclage *in situ* dans le FIB sur des microbatteries entières

I.1.a Configuration générale des mesures électrochimiques dans le FIB

La stratégie employée pour cycliser les échantillons dans la chambre du FIB ne diffère pas trop de celle utilisée dans le MET. La pointe de tungstène servant au transport de l'échantillon (micromanipulateur) tient ici lieu de collecteur de courant à l'électrode négative, après avoir été mise en contact avec la surface. La pointe peut être facilement reliée au circuit extérieur, mais un gros inconvénient subsiste : le FIB n'ayant pas été développé pour ce genre de mesures électriques, les connexions et les contacts ne sont pas adaptés, et le risque d'augmenter le bruit lors de la mesure est grand (le micromanipulateur se termine par exemple à l'extérieur par une pointe métallique où l'on peut venir connecter l'unité de cyclage, mais qui peut également faire office d'antenne, pouvant récupérer des signaux électromagnétiques perturbateurs). L'électrode positive de la microbatterie est reliée au châssis du microscope, soit directement, via le substrat de Pt lorsque la microbatterie est posée dans la chambre, soit en plus via la grille de cuivre lorsqu'il s'agit d'un échantillon MET.

La Figure 92 présente les deux premiers cycles voltampérométriques obtenus sur une microbatterie complète cyclée *in situ* dans le FIB en mode voltampérométrie. Bien sûr ici, aucune observation n'est possible puisqu'il s'agit simplement de démontrer la possibilité d'un

cyclage *in situ* dans le FIB sur une microbatterie complète, et de valider ainsi l'ensemble du circuit. C'est pourquoi des vitesses de balayage très élevées sont utilisées (20mV/s au 1^{er} cycle et 10mV/s au 2nd).

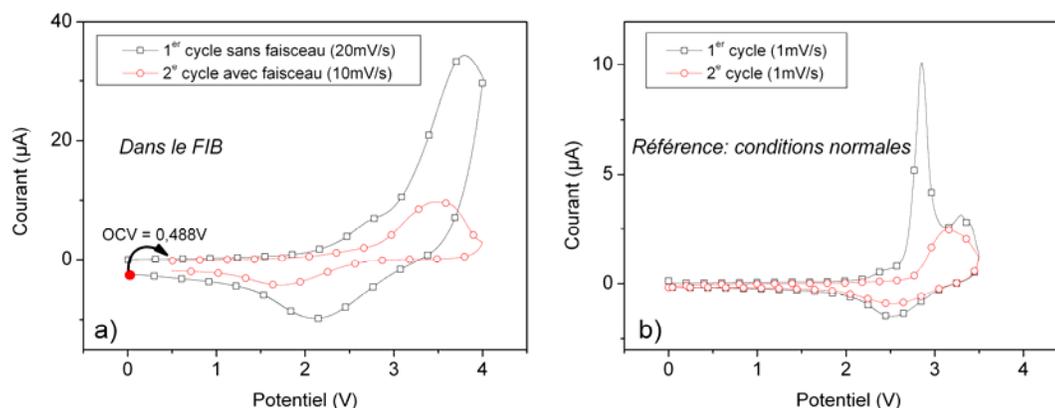


Figure 92: a) courbes de voltampérométrie cyclique réalisées dans un FIB sur une microbatterie $\text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ déposée sur un substrat de Pt massif avec une vitesse de balayage $v = 20\text{mV/s}$ au premier cycle et $v = 10\text{mV/s}$ au second, dans la gamme de potentiel 0-4V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative). b) référence : batterie cyclée dans les conditions normales (à l'extérieur du FIB). Ces cycles ont déjà été présentés Figure 76.

Les vitesses de balayage des mesures, plus élevées que d'habitude, changent l'allure des courbes, notamment au premier cycle, et semblent décaler les phénomènes vers les hauts potentiels en charge et vers les bas potentiels en décharge. Ainsi, même à 4V, les phénomènes ne sont pas encore terminés.

1.1.b Influence du faisceau sur les performances électrochimiques de la microbatterie

Le 2^e cycle présenté Figure 92 a été réalisé alors que la batterie sur sa partie supérieure était irradiée par le faisceau d'électrons, condensé de manière différente pendant le cyclage. Le FIB est un outil particulièrement indiqué pour anticiper les effets du faisceau d'électrons dans le MET, les courants utilisés et donc la densité d'électrons étant du même ordre de grandeur. Il ne semble pas, en tout cas, qu'il y ait d'influence notable du faisceau d'électrons sur des systèmes électrochimiques de cette taille.

I.2 Test de cyclage *in situ* dans le FIB sur des échantillons de tailles différentes

I.2.a Influence du nettoyage final

L'objectif ici est de démontrer l'influence du nettoyage des bords d'un échantillon après extraction.

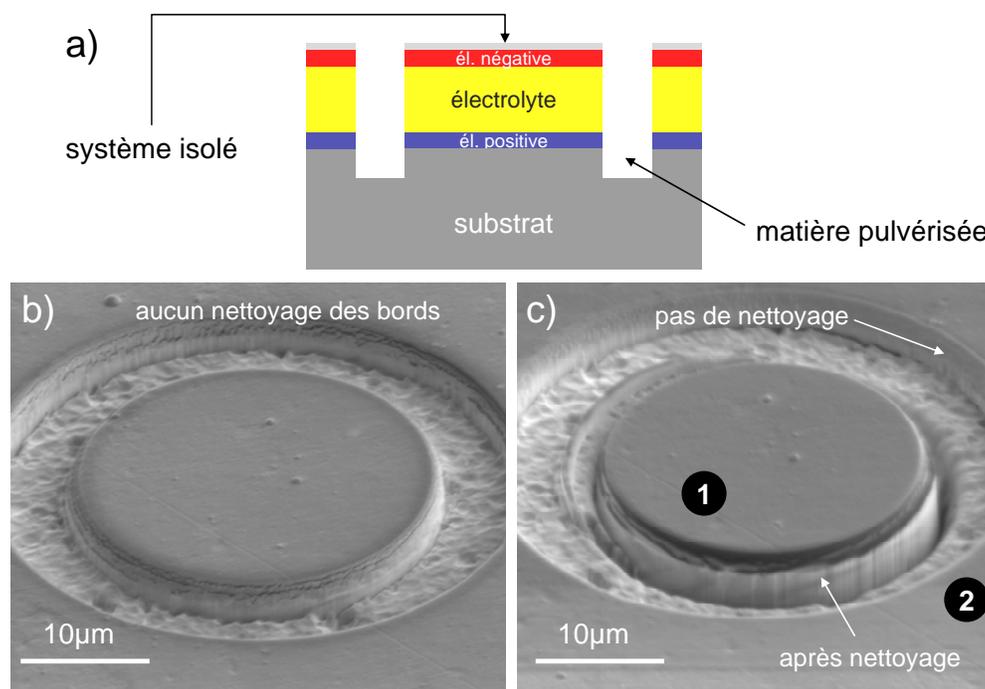


Figure 93: a) schéma présentant une coupe transverse d'un pilier creusé dans la microbatterie. b) pilier de d'environ 25µm de diamètre avant nettoyage des bords et c) après nettoyage.

Sur la microbatterie précédemment cyclée à l'intérieur du FIB, un échantillon de forme circulaire a été isolé comme le montrent les images de la Figure 93 : ce pilier de 25µm de diamètre a été creusé en arrêtant la pulvérisation de la matière dans l'épaisseur du substrat de Pt (cf. schéma Figure 93.a). La Figure 93.b) représente le pilier juste après la pulvérisation de la matière située autour, et la Figure 93.c) représente ce même pilier après un nettoyage minutieux et assez long de ses bords tout autour, en utilisant des courants bas et une tension d'accélération des ions plus faible. La différence est nette puisque l'on voit apparaître les couches après nettoyage (le grandissement ne permettant pas de les différencier).

Dès lors, nous avons essayé de cycliser (sans faisceau d'électrons) d'abord la partie isolée de la microbatterie en appliquant la pointe à l'endroit indiqué par la zone 1 (Figure 93.c), puis le reste de la microbatterie (zone 2). Les résultats sont visibles respectivement Figure 94 et Figure 95. Il est à bien noter, qu'après la pulvérisation de la matière en forme d'anneau, les

bords extérieurs (ceux du reste de la batterie) n'ont pas été nettoyés. La réponse en courant est alors clairement différente entre les deux zones : le pilier ayant été nettoyé présente une signature électrochimique caractéristique d'un cycle de l'empilement $\text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ (Figure 94) alors que le reste de la batterie présente un caractère purement résistif, indiquant bien que le système est court-circuité au niveau de la zone non nettoyée, créant un passage pour les électrons.

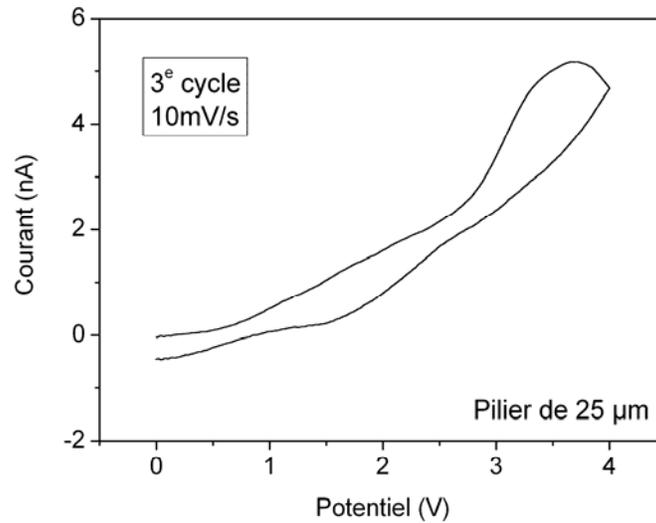


Figure 94 : a) 3^e cycle voltampérométrique réalisée dans un FIB sur un pilier de 25µm de diamètre (zone 1 Figure 93.c), issu d'une microbatterie $\text{Pt}_{\text{massif}} / \text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ avec une vitesse de balayage $v = 10\text{mV/s}$ dans la gamme de potentiel 0-4V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative). La courbe a été lissée ($n = 1000$ pts).

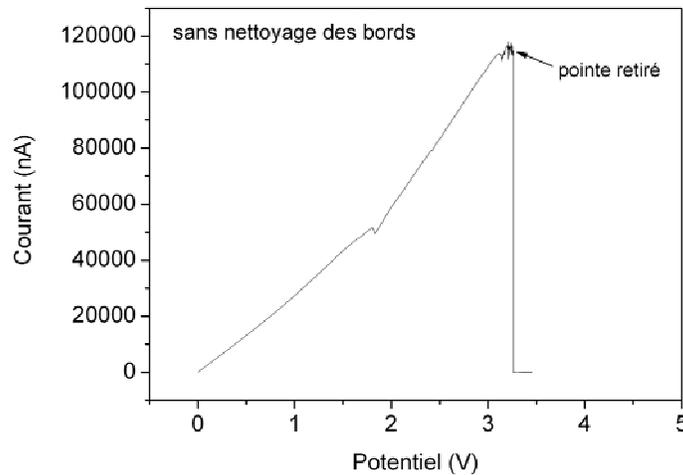


Figure 95: courbe voltampérométrique (non complète) réalisée sur la microbatterie après le creusement d'un pilier de 25µm, et en l'absence de nettoyage des bords (zone 2 Figure 93.c). Peu après 3V, la pointe est déconnectée de la batterie et aucun courant ne transit dans le circuit.

A noter que la courbe de la Figure 94, comme toutes les courbes issues de cyclage dans le FIB qui suivront, a été lissée après l'acquisition, chaque point étant la moyenne de ses n voisins, n étant un nombre entier. Ceci a pour but de minimiser le bruit mesuré, qui peut être très important. Les phénomènes parasites lors des mesures de courant dans le FIB seront discutés en I.3.

Le pilier de $25\mu\text{m}$ possède une bosse à haut potentiel en charge (environ $3,5\text{V}$) et une autre à assez bas potentiel en décharge (environ $1,5\text{V}$). Comme pour le cyclage de la batterie entière, les réactions électrochimiques semblent avoir été déplacées vers les potentiels plus élevés en charge et plus bas en décharge, ce qui peut encore être expliqué par les vitesses de balayage élevées en mode voltampérométrie ($v = 10\text{mV/s}$) et par une résistance globale du système, plus importante. De plus, si la réponse électrochimique est moins bien définie ici, c'est à cause de taille très petite des piliers isolés ($\sim 500\mu\text{m}^2$ contre $\sim 9.10^6\mu\text{m}^2$ pour une microbatterie entière).

Pour confirmer ce qui a été obtenu, un autre cycle a été enregistré sur ce pilier (correspondant ainsi au 4^e cycle de charge-décharge obtenu sur cette zone) alors que le faisceau irradiait la zone. La courbe de cyclage lissée est visible sur la Figure 96.

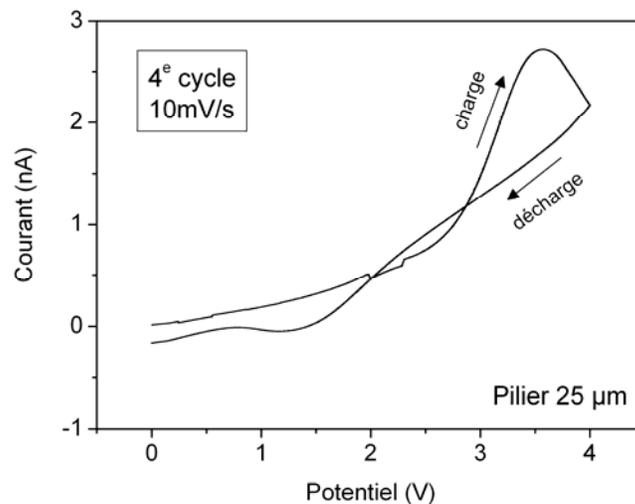


Figure 96: 4^e cycle voltampérométrique réalisée dans un FIB sur un pilier de $25\mu\text{m}$ de diamètre, issu d'une microbatterie $\text{Pt}_{\text{massif}} / \text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ avec une vitesse de balayage de $v = 10\text{mV/s}$ dans la gamme de potentiel $0\text{-}4\text{V}$ (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative). La courbe a été lissée ($n = 1000$ pts).

Cette courbe a sensiblement la même allure que celle obtenue au 3^e cycle, et malgré une intensité plus faible, on retrouve une bosse en charge au dessus de $3,5\text{V}$ et une bosse en

décharge autour de 1,2V, montrant une faible influence de la présence du faisceau d'électrons lors des cycles de charge-décharge.

Ces expériences ont clairement insisté sur la nécessité de nettoyer de façon rigoureuse les bords des échantillons qui seront extraits, le procédé FIB induisant un court-circuit par la mise en contact des deux électrodes par le biai de matière redéposée.

I.2.b Evaluation d'une taille minimale pour les échantillons MET

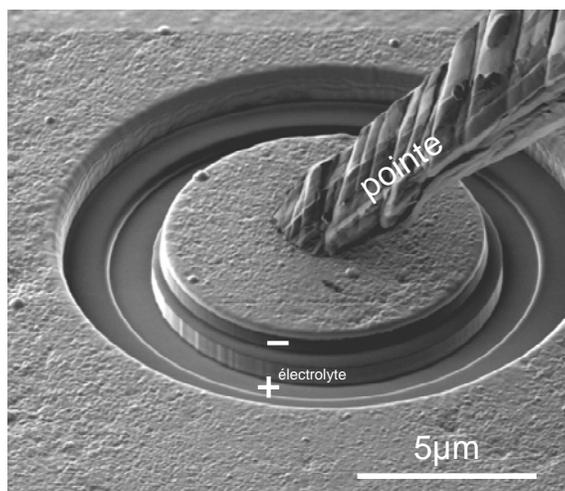


Figure 97: pilier de 10 μ m obtenu dans une microbatterie ayant subi déjà 2 cycles (Figure 92).

Un autre pilier avait été isolé sur la microbatterie ayant subi deux cycles voltampérométriques en I.1.a. Ce pilier a une taille d'environ 10 μ m de diamètre (Figure 97), correspondant à une surface d'environ 80 μ m², et a été creusé afin de vérifier si, pour des petites surfaces, une réponse électrochimique est toujours mesurée. A noter sur la Figure 97, que des marches peuvent être observées sur les bords de l'échantillon. Elles apparaissent lors de l'étape de nettoyage, si cette dernière est suffisamment longue, et montrent que la vitesse de pulvérisation de la matière dépend de la phase concernée. On peut également noter ici la présence de la pointe du micromanipulateur, en contact avec le collecteur de courant de Pt.

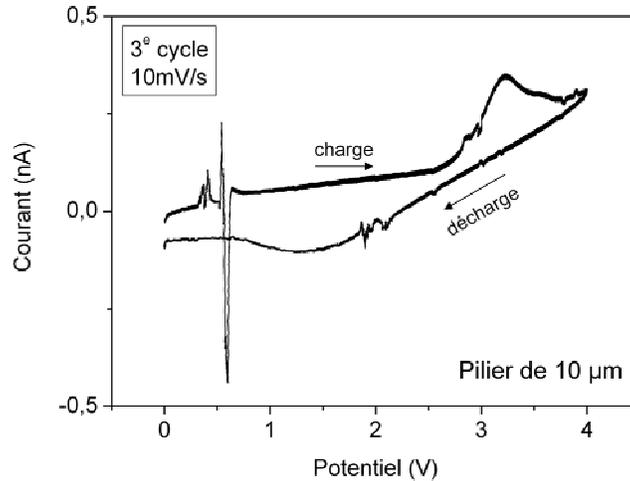


Figure 98: 3^e cycle voltampérométrique réalisée dans un FIB sur un pilier de 10µm de diamètre, issu d'une microbatterie Pt_{massif} / LiCoO₂ / LVSO / SnO avec une vitesse de balayage de $v = 10\text{mV/s}$ dans la gamme de potentiel 0-4V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative). La courbe a été lissée ($n = 100$ pts).

La Figure 98 montre la courbe voltampérométrique obtenue (correspondant au 3^e cycle de charge-décharge dans cette zone). La signature électrochimique est quasiment la même que celle présentée précédemment, avec des intensités de pics inférieures, la surface mise en jeu pour les réactions électrochimiques étant nettement plus petite.

Pour confirmer que les phénomènes observés sont bien dus aux réactions électrochimiques ayant lieu dans la batterie, nous avons décidé de réaliser les mêmes tests électrochimiques que précédemment sur une microbatterie n'ayant pas encore été cyclée et qui devrait révéler les pics caractéristiques de la première charge pour un tel empilement. De la même manière, on réalise un pilier d'une taille cette fois ci plus grande (près de 45 µm de diamètre, soit une surface estimée à près de $1600\mu\text{m}^2$), comme on peut le voir sur les deux images FIB Figure 99.a) et .b). Encore une fois, les couches peuvent être observées sur la Figure 99.a) (seulement après nettoyage final).

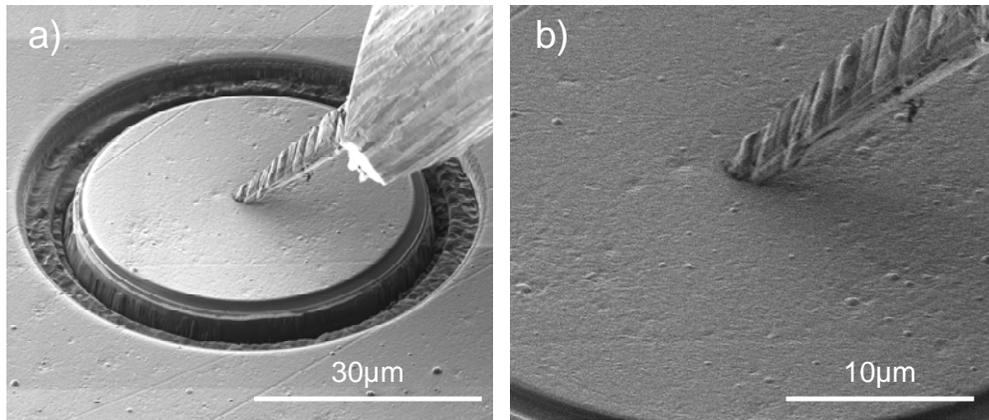


Figure 99: a) et b) pilier de 45 μm obtenu dans une microbatterie n'ayant subi aucun cycle.

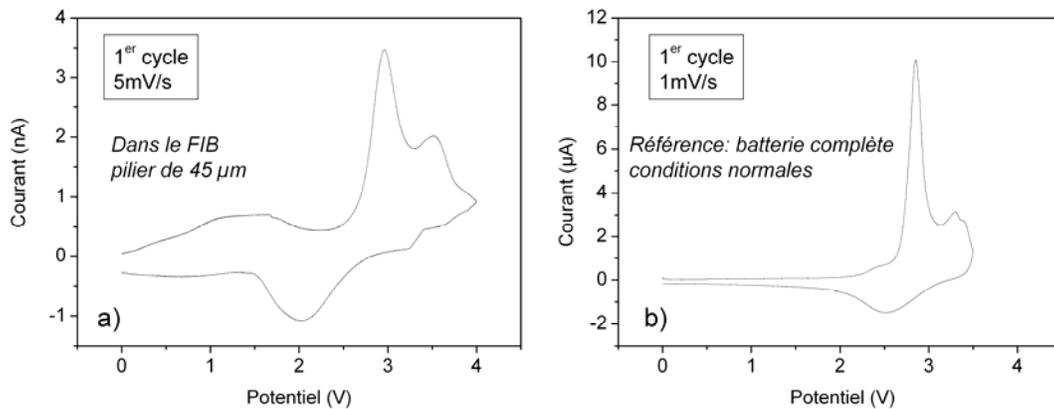


Figure 100: 1^{er} cycle voltampérométrique réalisé dans un FIB sur un pilier de 45 μm de diamètre, issu d'une microbatterie $\text{Pt}_{\text{massif}} / \text{LiCoO}_2 / \text{LVSO} / \text{SnO}$ avec une vitesse de balayage de $v = 5\text{mV/s}$ dans la gamme de potentiel 0-4V (l'électrode de référence est connectée à l'électrode négative).

La Figure 100.a présente le premier cycle voltampérométrique réalisé sur ce pilier. Il est bien caractéristique de la signature électrochimique du premier cycle de l'empilement que nous utilisons, et est très comparable, par exemple, à ce qui a été présenté Figure 76 (p.163) pour une microbatterie cyclée dans des conditions classiques. La seule différence notable est, comme pour toutes les mesures effectuées dans le FIB, l'augmentation du potentiel de réaction électrochimique en charge et sa diminution en décharge, comme nous avons déjà pu le constater, même si l'effet semble être moins important, notamment grâce à la réduction de la vitesse de balayage ($v = 5\text{mV/s}$). La capacité calculée lors de la première charge est de $1,2 \cdot 10^{-4} \mu\text{Ah}$ soit $\sim 7,7 \mu\text{Ah/cm}^2$, et lors de la première décharge de $1,075 \cdot 10^{-4} \mu\text{Ah}$, soit $\sim 6,72 \mu\text{Ah/cm}^2$. Ces valeurs sont en accord avec ce qui avait été obtenu pour les microbatteries entières.

Nous avons montré dans ce paragraphe qu'un nettoyage rigoureux des bords des échantillons avec le faisceau d'ions permet d'éviter tout phénomène de court-circuit dû à de la matière redéposée.

Les tests électrochimiques réalisés sur des échantillons de différentes tailles (non prévus pour des observations en MET) ont montré qu'il était possible d'obtenir la signature électrochimique de l'empilement LiCoO_2 / LVS0 / SnO jusqu'à des surfaces d'environ $80 \mu\text{m}^2$. Les nanobatteries étudiées dans la partie précédente avaient des tailles bien inférieures (globalement en deçà de $5 \mu\text{m}^2$). De plus, même si aucun effet évident du faisceau n'a été mis en jeu, il est clair que s'il en existe un, il sera minimisé sur des échantillons plus grands. L'objectif de la nouvelle configuration des échantillons qui sera présentée en II est donc d'augmenter significativement leur taille.

Mais avant de passer à cette nouvelle configuration des échantillons, nous allons essayer de comprendre l'origine des signaux perturbateurs mis en évidence sur les courbes voltampérométriques réalisées dans le FIB, afin d'anticiper les résultats en vue des expériences à l'intérieur du MET.

I.3 Bruit – phénomènes parasites lors des mesures dans le FIB

Les phénomènes perturbateurs observés sont particulièrement gênants puisqu'ils se superposent au signal utile, rendant difficile la visualisation des pics d'oxydoréductions lors des expériences *in situ* dans le FIB.

Comme on peut le constater ci-dessous sur la Figure 101 qui reprend les cycles voltampérométriques non lissés et présentés dans le paragraphe précédent, ces phénomènes perturbateurs ne sont pourtant pas toujours les mêmes, suivant les mesures qui ont été effectuées. Ces différences observées sont purement aléatoires, et rien de ce qui a été fait pour supprimer ces effets n'a fonctionné. De ce fait, même quand les mesures sont réalisées dans des conditions identiques (paramètres de cyclage électrochimique, paramètres d'acquisition), des changements flagrants apparaissent. La perturbation lors des mesures sur le pilier de $25 \mu\text{m}$ (Figure 101.a) ressemble plus à un bruit aléatoire mais on voit bien en lissant la courbe qu'il y a une périodicité de très faible fréquence ($\sim 0,15\text{Hz}$). La périodicité est encore plus flagrante pour la mesure du courant sur le pilier de $10 \mu\text{m}$ (Figure 101.b), où l'on peut observer une alternance répétée de pics de fortes amplitudes et d'autres de moindre avec une fréquence bien plus élevée ($\sim 16\text{Hz}$). La forme particulière suggère que le signal obtenu ici est la superposition de deux signaux (ou plus) de fréquence différente (en plus de celui de 16Hz , on peut supposer la présence d'un signal sinusoïdal d'environ 2Hz). Le dernier cas, pour le

pilier de 45 μm , est un signal sinusoïdal de fréquence d'environ 1Hz et d'amplitude d'environ 1nA. Il est difficile de ressortir une origine commune à tous ces signaux perturbateurs, tant leur fréquence prend une valeur différente sans que rien ne soit clairement changé ; c'est pourquoi on peut donc imaginer qu'ils proviennent de sources différentes.

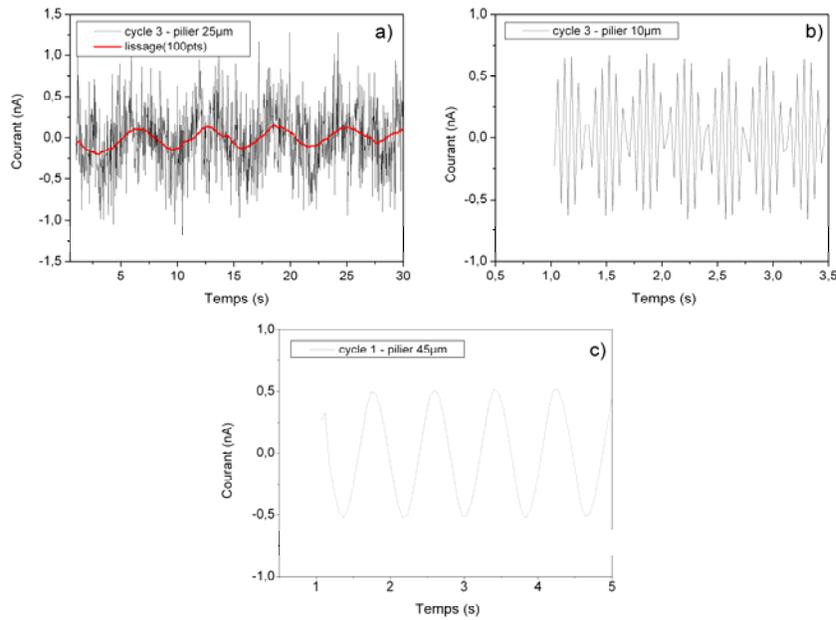


Figure 101: Courbes du courant en fonction du temps au tout début des charges pour a) le pilier de 25 μm (Figure 94), b) le pilier de 10 μm (Figure 98) et c) le pilier de 45 μm (Figure 100.a)

On peut voir l'ensemble de notre système de mesures comme la connection de trois entités : la source (regroupant le système électrochimique et le FIB), l'appareil de mesure, et les câbles qui les relie, chacun ayant sa propre impédance et pouvant être à l'origine de perturbations lors de la mesure du courant (ou du potentiel suivant la technique).

Nous avons essayé de regrouper ci-dessous les sources éventuelles de perturbations qui peuvent apparaître dans notre étude¹ :

- Courant de mode commun : tout appareil relié au réseau d'alimentation classique présente le plus souvent une différence de potentiel entre sa sortie et la terre, due à des capacités de fuite du transformateur d'alimentation ou à des effets de couplage avec le réseau. Ici, le microscope et l'unité de cyclage sont tout deux branchés sur le réseau d'alimentation, et peuvent être source de ce type de courant perturbateur. Pour en limiter les effets, une technique consiste à relier à la terre le point de plus bas potentiel de l'appareil présentant a priori le plus de risque, ce qui au niveau de

ce nœud fait passer le courant directement à la terre sans qu'il ne traverse l'impédance du câble.

- Les champs magnétiques : un champ magnétique régnant autour de l'appareil de mesure peut modifier la valeur de tension indiquée, soit en induisant une f.é.m. dans la boucle de prise de tension, soit en agissant directement sur certains organes de l'appareil. Il faut bien faire attention à l'utilisation des câbles branchés à l'entrée de l'appareil de mesure, notamment au niveau du blindage électromagnétique. A priori, il n'y a pas trop de problèmes de ce point de vue là, puisque la société Bio-Logic[®] qui développe l'unité de cyclage a choisi des câbles coaxiaux à blindage tressé, qui éliminent normalement ce genre de risque. L'autre solution serait d'éloigner l'unité de mesure de la zone perturbée (encore faut-il l'avoir identifiée) ou alors de la placer dans un blindage magnétique (cette solution reste encore à tester).
- Les champs électriques : ce genre de perturbations est dû à la proximité de conducteurs sous tension. Nous avons essayé de minimiser les risques en limitant les appareils sous tension dans l'environnement du potentiostat (en l'éloignant par exemple du FIB), sans toute fois identifier la moindre source parasite.

Il est donc difficile de trouver une origine aux différentes sources de perturbations électriques mises en évidence sur les courbes voltampérométriques. On peut seulement avancer que les mesures réalisées dans le FIB sont loin d'être parfaites puisqu'un tel appareil n'est pas dédié à cela. Les connections électriques ne sont pas forcément bonnes, que ce soit à l'extérieur (connexion sur le micromanipulateur avec une pince crocodile), ou à l'intérieur du FIB (la pointe sur l'échantillon), ce qui génère des impédances élevées. Les risques sont multipliés par la présence d'effets antenne (micromanipulateur) pouvant capter des signaux électromagnétiques, ou encore par des effets de couplage entre les câbles qui ne sont pas blindés (ceux venant faire la connection sur le FIB).

Cependant, la Figure 101 montre bien que les signaux sont le plus souvent périodiques et d'amplitude relativement constante, ce qui rend possible le lissage effectué pour la présentation des courbes. Les mesures de courant à l'échelle du nanoampère sont loin d'être évidentes. Si on fait un rapprochement avec la qualité des mesures voltampérométriques réalisées à l'aide d'une microélectrode à cavité^{2,3} où des courants résultants de réactions électrochimiques peuvent parfois être de l'ordre du nA, nous pouvons dire que les résultats

obtenus sont plutôt encourageants, sachant qu'un outil comme le FIB n'est pas prévu pour réaliser de telles mesures et que de nombreux problèmes technologiques se sont posés.

Pour identifier la source correspondant à chaque signal observé sur la Figure 101, il aurait fallu mener une étude supplémentaire, ce qui n'a pas pu être fait, par manque de temps et parce que nous ne sommes pas des spécialistes dans ce domaine. Quoiqu'il en soit, il est possible de penser qu'avec le système employé en MET, système qui utilise la pointe STM et le porte-échantillon spécialement développé pour des mesures électriques, nous devrions avoir moins de problèmes, notamment en ce qui concerne les contacts et les connectiques.

II Préparation de la nouvelle configuration des échantillons

II.1 Technique

La volonté est de réaliser des échantillons d'une taille significativement supérieure à celles des lames minces dont la fabrication est expliquée dans la partie C. Si auparavant les techniques d'extraction *lift-out* et celles d'amincissement étaient très classiques, quelques changements sont ici indispensables. La présente méthode est tout à fait originale, et a été développée en prenant en compte spécifiquement les problèmes qui se posent dans notre étude.

Globalement, l'objectif est le même : extraire un échantillon d'une microbatterie, le transporter sur une grille de microscope, le fixer pour ensuite l'amincir en partie, afin de créer une fenêtre d'observation transparente aux électrons. Les différences sont énoncées dans la description des diverses étapes de fabrication (Figure 102) et sont reprises ci dessous.

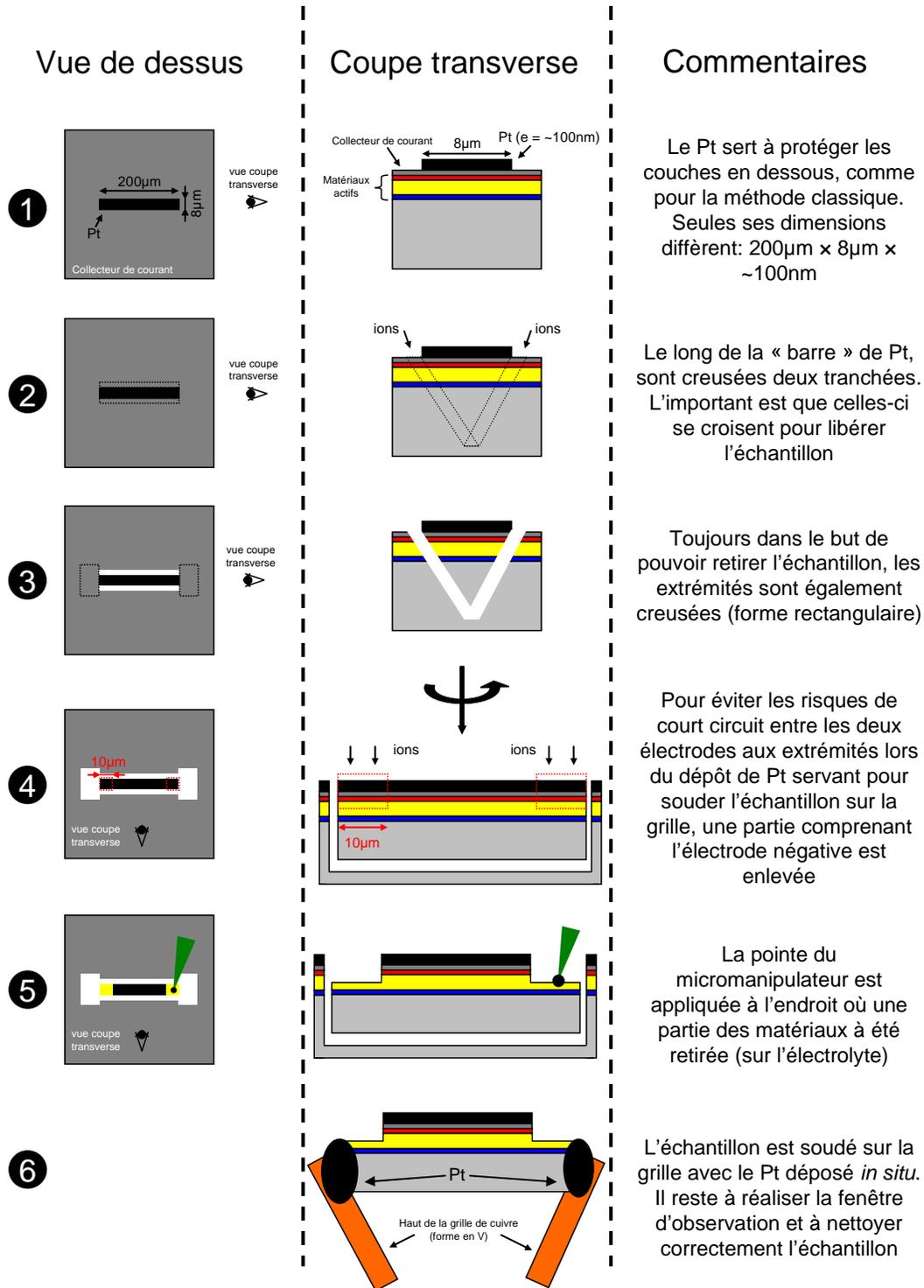


Figure 102: présentation schématisée des 6 étapes nécessaires à l'extraction et au transport des échantillons dans leur nouvelle configuration. Les échelles ne sont pas respectées.

L'étape 1 est celle du dépôt de la couche protectrice sur le haut de la microbatterie : première différence, la taille de cette barre de Pt, qui a des dimensions d'environ 200µm × 8µm. La longueur de 200µm est le maximum qu'il est possible de déposer au plus faible

grandissement. La largeur de $8\mu\text{m}$ est fixée conventionnellement pour qu'après les diverses étapes d'extraction et d'amincissement, il reste au moins 2 à $5\mu\text{m}$. Ainsi, la surface disponible pour les réactions électrochimiques pourrait atteindre de 400 à $1000\mu\text{m}^2$, ce qui, au vu de l'étude précédente portant sur l'évaluation d'une taille minimale pour les échantillons, semble suffisant pour observer un signal électrochimique ayant une bonne résolution.

Lors de **l'étape 2**, l'extraction de l'échantillon débute. Tout comme pour la méthode traditionnelle, deux tranchées sont creusées de chaque côté, mais à cause de la largeur de l'échantillon, et pour pouvoir dégager aisément celui-ci, il convient que l'axe d'attaque des ions ne soit pas perpendiculaire à la surface, mais qu'un angle soit appliqué (50 à 60° typiquement), comme on le voit sur le schéma en coupe transverse. La Figure 103.a) montre un échantillon à l'issue de ces deux étapes.

A la fin de **l'étape 3**, l'échantillon doit être entièrement libre dans son logement. Pour cela, aux deux extrémités sont creusés deux trous de forme rectangulaire. C'est à ce moment là qu'il est possible de savoir si les deux tranchées de chaque côté se sont bien croisées, libérant ainsi l'échantillon. La Figure 103.b) donne l'impression que l'échantillon présenté n'est pas détaché totalement, mais ce n'est pas le cas : la flèche blanche sur cette figure indique bien que les deux tranchées se sont croisées, et si l'échantillon semble toujours accroché, il s'agit juste d'un effet local de redéposition de la matière.

L'étape 4 a pour but de minimiser les risques de court-circuit lors de l'installation et de la soudure de l'échantillon sur la grille de cuivre. A chaque extrémité, une partie de l'empilement des couches de matériaux actifs est retirée (si possible, l'électrode négative et son collecteur de courant ainsi qu'une partie de l'électrolyte) : de cette façon, il n'y aura plus de risque que l'échantillon se retrouve en état de court-circuit à cause des différentes soudures de Pt (transport ou installation) ou via la grille de cuivre. Une longueur d'environ $10\mu\text{m}$ est enlevée de chaque côté. L'échantillon à l'issue de cette étape est visible Figure 103.c).

L'étape 5 est plus classique : le micromanipulateur est soudé sur une des parties qui vient d'être dégagée, ce qui permet de retirer l'échantillon de son logement et de le transporter vers une grille dans un espace en forme de "V" (grille omniprobe[®]), où il est soudé de part et d'autre (**étape 6**), comme on peut le voir sur la Figure 103.d).

Du fait de la longueur de l'échantillon, toutes les manipulations entreprises requièrent une grande minutie, et les diverses étapes indiquées Figure 102 sont plus fastidieuses.

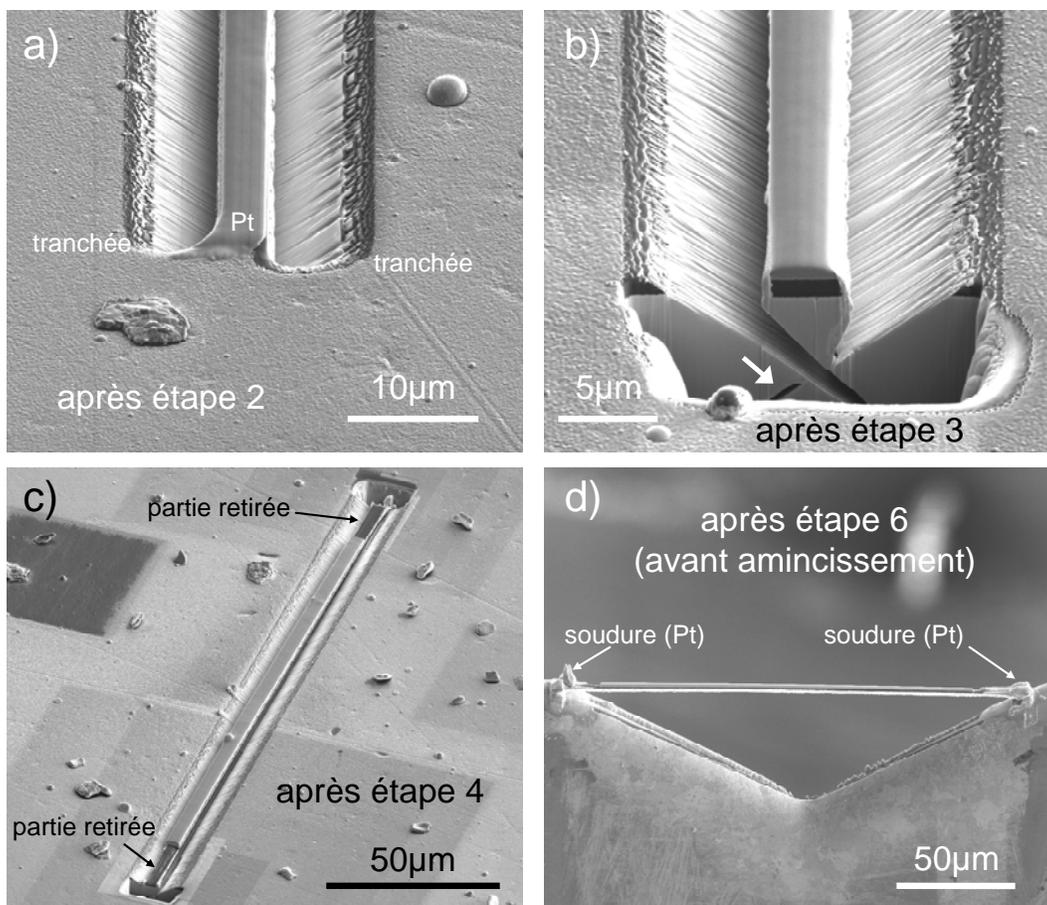


Figure 103: images FIB (faisceau d'électrons) lors de la fabrication des échantillons selon la nouvelle configuration. Les images sont prises à l'issue de a) l'étape 2, b) l'étape 3, c) l'étape 4 et d) l'étape 6 (d'après le schéma de la Figure 102).

Avant de passer à l'étape d'amincissement des échantillons, nous avons voulu vérifier que ceux-ci étaient bien fixés, et qu'une réponse électrochimique était mesurable. Pour cela, il faut déjà nettoyer les bords de l'échantillon, afin d'éviter un court-circuit dû à un effet de redéposition.

II.2 Cyclage *in situ* dans le FIB – validation des échantillons

La Figure 104.a) présente le même échantillon que la Figure 103.d), mais lorsque la pointe du micromanipulateur est appliquée en plein milieu. A l'aide des deux faisceaux d'ions et d'électrons, l'approche de la pointe est rendue assez facile, et il est aussi possible de réduire la vitesse de déplacement pour faire un contact en douceur. La Figure 104.b) montre les images qu'il est possible d'obtenir dans le FIB (ici avec le faisceau d'électrons). Malheureusement il est difficile de faire des images à un plus fort grandissement que celui de l'image présentée

sur cette figure, et à cause de la faible résolution rien ne pourra être observé, même pas à priori, l'éventuelle expansion volumique dans SnO, comme nous l'avions espéré.

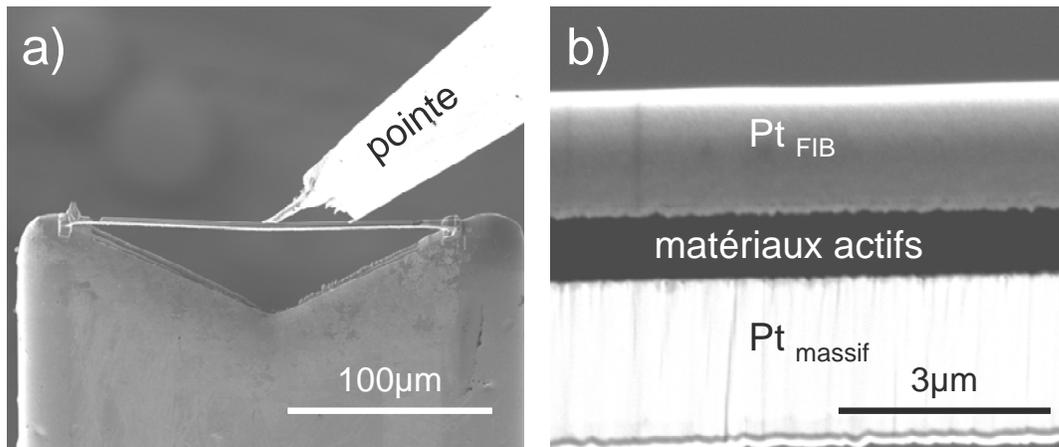


Figure 104: a) images FIB (faisceau d'électrons) de l'échantillon dont la préparation est présentée Figure 103. Cet échantillon est prêt à être cyclé grâce au micromanipulateur du FIB. b) Grandissement maximal d'observation de l'échantillon.

D'un point de vue mécanique, les soudures semblent solides, puisqu'en appliquant une contrainte relativement importante (plus que nécessaire), l'échantillon reste en place. On assiste tout au plus à la courbure légère de l'échantillon selon l'axe de la contrainte de la pointe, mais sans dommage particulier.

La configuration présentée Figure 104.a) a permis de réaliser trois cycles voltampérométriques ($v = 5 \text{ mV/s}$) sur l'échantillon. La Figure 105 présente le 1^{er} cycle réalisé et un grandissement du signal obtenu en charge dans la zone 1-3,5V. La réponse est plutôt inhabituelle et assez inattendue. Si le début de la charge est assez classique dans la zone de 0 à 3V, avec un pic de faible intensité vers 2,8V, il n'en est pas de même après 3V, l'intensité du courant augmentant brutalement pour atteindre près de 50 nA. Lors de la décharge, le courant est encore largement positif, montrant ainsi qu'un phénomène d'oxydation a toujours lieu. La charge positive délivrée ici est très grande ($Q^+ \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mC}$), en tout cas bien supérieure à celle délivrée hypothétiquement par LiCoO_2 , dans le cas d'un film de $3\mu\text{m} \times 180\mu\text{m} \times 250\text{nm}$ qui s'oxyderait complètement ($Q \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ mC}$). Ce phénomène n'est donc à priori pas dû à un mécanisme électrochimique ayant lieu dans l'échantillon.

Un phénomène de corrosion est fortement suspecté. Nous avons donc cherché dans l'entourage de l'échantillon, ce qui pouvait bien s'oxyder de la sorte. Le platine, présent en nombre, que ce soit dans l'échantillon en tant que substrat, ou dans les couches de protection, ou bien encore au niveau des soudures, est mis hors de cause, au regard des potentiels utilisés.

Ce phénomène n'est rencontré que lorsque les échantillons sont soudés sur la grille de cuivre. C'est donc logiquement cette dernière que nous avons suspectée par la suite. Pourtant, si celui-ci s'oxyde ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$), il faut bien compenser la charge avec un contre-anion. Nous avons tout d'abord émis l'hypothèse que le cuivre formait simplement un oxyde, mais nous avons aussi envisagé que le contre-ion pouvait provenir de la microbatterie. Le vanadium a montré dans la partie C toute sa capacité à migrer sous l'application d'une contrainte électrique. Nous avons donc émis l'hypothèse que l'ion vanadium, pourrait migrer sous forme de vanadate, jusqu'au cuivre en contact avec la microbatterie, pour former un vanadate de cuivre.

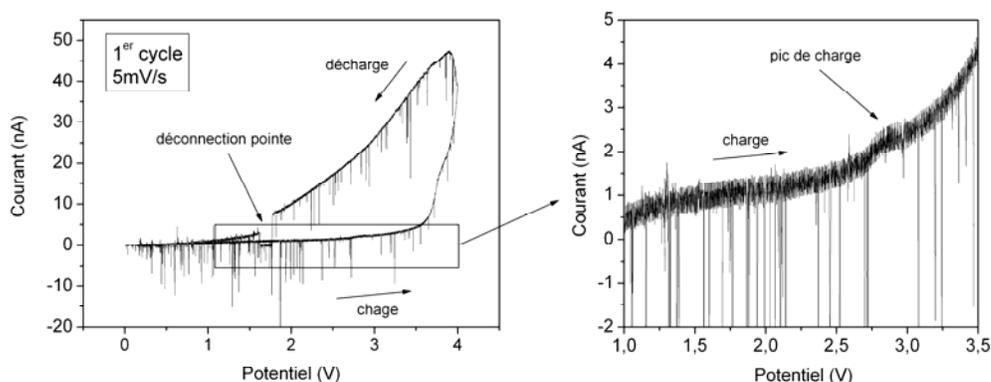


Figure 105: 1^{er} cycle voltampérométrique réalisé sur un échantillon (selon la nouvelle configuration) soudé sur une grille de cuivre, avant que celui-ci soit aminci. Le signal n'a pas été traité ici, ce qui explique le bruit.

Ce phénomène continue tant que la surface de contact n'est pas totalement corrodée. C'est pour cela, qu'au 2^e cycle, le même type de courbe est obtenu (Figure 106.a), même si l'intensité des courants mesurés est moins importante, preuve que le phénomène a tendance à s'amenuiser. Dès le 3^e cycle (Figure 106.b), on retrouve une signature électrochimique plus proche de celle que nous obtenions auparavant, montrant d'une part que le phénomène de corrosion parasite est terminé, et d'autre part que le cyclage de l'échantillon est toujours possible.

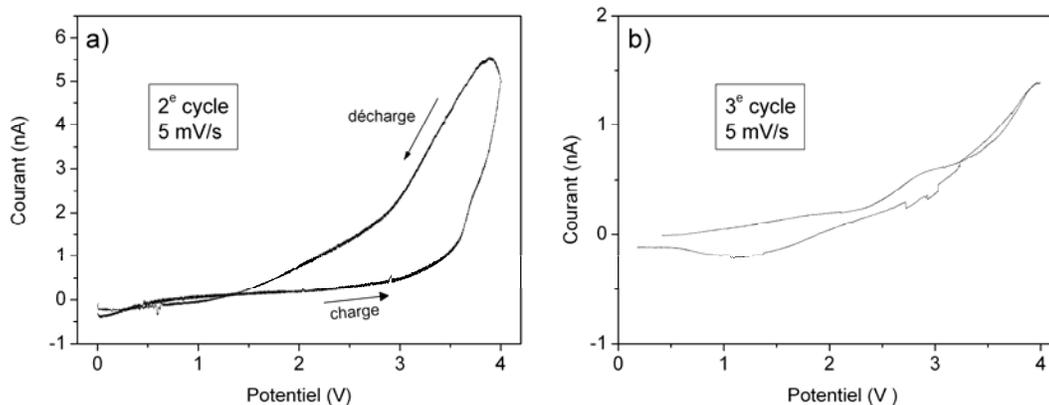


Figure 106: 2^e et 3^e cycles voltampérométriques réalisés sur un échantillon (selon la nouvelle configuration) soudé sur une grille de Cuivre, avant que celui-ci soit aminci.

Quelles solutions apporter à ce problème ? L'idéal serait d'avoir un matériau plus noble à la place du cuivre. Omniprobe™ ne propose pour ses grilles, que le molybdène (très cher) et nous n'avons pas l'assurance que le problème soit ainsi réglé. Une autre solution serait de recouvrir la grille de cuivre avec un matériau comme le Pt, mais il est difficile d'avoir alors un recouvrement total et homogène avec les techniques classiques de pulvérisation.

Une bonne alternative serait peut-être de corroder volontairement la surface de la grille, en créant un alliage Cu-Pd. Une solution facile a d'ailleurs été proposée récemment⁴ : en plongeant une grille de cuivre dans une solution de $(\text{PdSO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 0,1N H_2SO_4 , il se forme en surface une couche très stable d'un alliage Cu-Pd, qui pourrait bien empêcher le phénomène de corrosion précédemment cité.

Malheureusement pour les mesures dans le MET, nous n'avons pas eu le temps de changer de dispositif si bien que les grilles seront toujours en cuivre par la suite.

II.3 Amincissement des échantillons réalisés selon la nouvelle configuration

Afin que les échantillons puissent être étudiés en MET, il convient de réaliser une fenêtre d'observation, de moins de 100nm d'épaisseur, transparente aux électrons. Le procédé est le même que dans la partie précédente, c'est seulement la taille qui diffère.

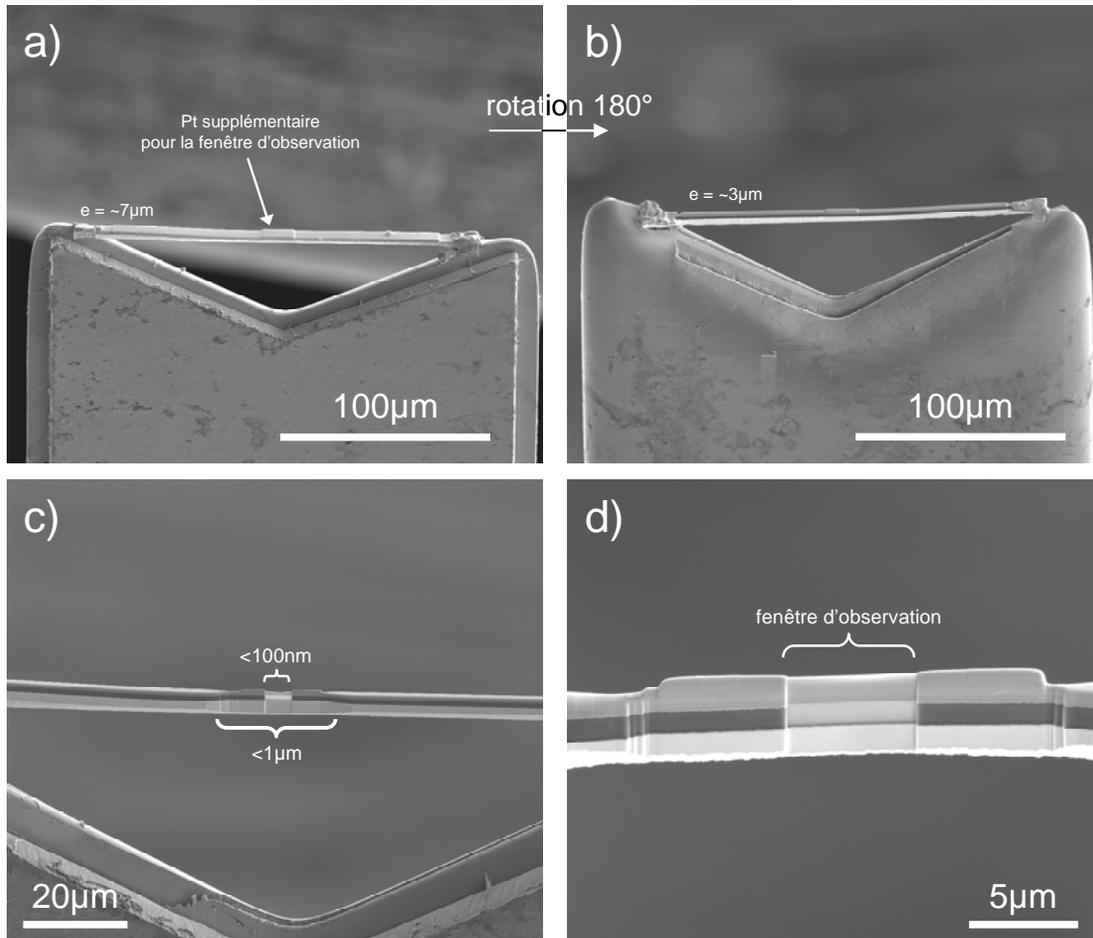


Figure 107: a) échantillon après soudure sur la grille, avant le nettoyage des bords. b) Echantillon qui vient d'être nettoyé. Son épaisseur réduit de plus de moitié. c) L'amincissement débute dans la partie centrale. d) Une fenêtre d'observation d'environ 5 μm de longueur est réalisée.

La Figure 107 présente en image FIB (faisceau d'électrons) un échantillon en cours d'amincissement. Sur la Figure 107.a), l'échantillon vient juste d'être soudé à la grille de cuivre et n'a même pas encore été nettoyé ; son épaisseur est d'environ 7 μm . L'étape de nettoyage qui a notamment rendu possible le cyclage électrochimique *in situ* dans le FIB réduit l'épaisseur de l'échantillon à moins de 3 μm (Figure 107.b). On peut noter sur ces deux images, que dans la zone où la fenêtre va être réalisée (au centre), la couche de Pt de protection est plus importante, afin de réduire les risques déjà évoqués dans les parties précédentes (amorphisation, implantation,...). Une zone assez large (20 μm) est amincie jusqu'à atteindre une épaisseur inférieure au micromètre, puis dans celle-ci, la fenêtre d'observation est réalisée dans une zone de moins de 5 μm . (Figure 107.c) et Figure 107.d)). On remarque que les contrastes sont différents entre les parties transparentes aux électrons et celles qui sont plus épaisses. Le nettoyage des parties amincies est également un paramètre primordial.

Partie D

Les échantillons sont maintenant prêts à être transférés du FIB au MET. Des précautions particulières doivent être prises lors du transport, afin de minimiser les risques de cassure des échantillons rendus fragiles par l'amincissement dans leur partie centrale. Ainsi, il faut éviter à tout prix les vibrations ou bien encore les chocs importants, en utilisant des boîtes spéciales qui prennent en sandwich l'échantillon. Comme nous le verrons juste après, cela n'évite pas la cassure de certains échantillons.

La partie suivante présentera les résultats de cyclage électrochimique obtenus sur ces échantillons qui ont été réalisés malgré la présence de la grille de cuivre, identifiée dans ce chapitre comme étant le siège d'une réaction d'oxydation à l'endroit du contact avec la microbatterie. Nous avons en tout cas montré ici, qu'une fois réglée la question de la grille, nous serons en mesure d'enregistrer un signal électrochimique : en effet l'unité de cyclage utilisée a une résolution suffisante pour mesurer un tel signal des échantillons qui ont été fabriqués.

Chapitre 2 Premiers essais de cyclage électrochimique dans un MET avec la nouvelle configuration d'échantillon

Les échantillons préparés dans le chapitre précédent en suivant une technique spécifiquement étudiée pour réduire les risques mis en évidence au cours de notre étude, ont été transférés à l'Institut de Recherche sur les Matériaux (*Institute for Materials Research*) de l'université de Leeds, afin d'être cyclés dans le MET. La stratégie est ici strictement la même que celle proposée dans le Chapitre 3 de la partie C (p. 170) : nous nous servons donc une nouvelle fois du porte-objet modifié muni d'une pointe STM permettant de faire le contact sur la microbatterie, ainsi que le VSP développé par Bio-Logic[®], qui a été utilisé avec succès dans la mesure de courant à l'échelle du nanoampère dans le FIB. Pour le reste, le montage est exactement le même que celui de la Figure 86 (p.175).

Dans le MET, l'approche de la pointe se fera également de la même façon, en utilisant la position eucentrique du microscope. Le contact se fera sur les parties les plus épaisses de l'échantillon, d'un côté ou de l'autre de la fenêtre d'observation.

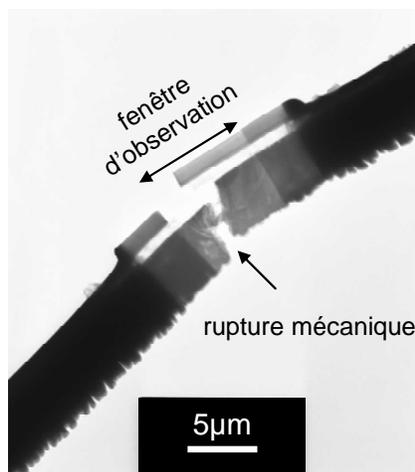


Figure 108: cassure d'un des échantillons à la suite de sa manipulation intensive.

Le risque de casser les échantillons dans leur zone de fragilité (fenêtre d'observation) est élevé. Une manipulation intensive (lorsqu'on installe la grille sur le support relié au porte-

échantillon, lorsqu'on entre ce porte-échantillon dans le microscope, ou qu'on l'en sort, afin d'ajuster la hauteur de l'échantillon par rapport à la pointe,...) ou encore le transport d'un site à un autre, peut engendrer une rupture presque nette, perpendiculaire aux couches, comme on le constate sur la Figure 108. L'échantillon est alors inutilisable.

La Figure 109 montre une image MET d'un échantillon non cassé après la mise en contact de la pointe avec celui-ci.

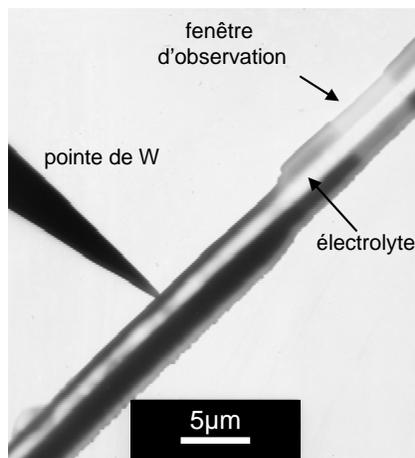


Figure 109: mise en contact de la pointe avec l'échantillon sur les zones les plus épaisses, à une quinzaine de µm du centre de l'échantillon.

Tout comme dans la partie C, la pointe est maintenant reliée à l'électrode négative, via le collecteur de courant et les couches de Pt de protection, tandis que l'électrode positive est reliée à la grille de cuivre via le substrat de Pt. Le circuit est ensuite fermé en connectant les sorties du porte-échantillon au VSP. Le faisceau est alors coupé afin de débiter les mesures électrochimiques.

Malgré les problèmes rencontrés avec la grille de cuivre dans le FIB lors du cyclage des échantillons non amincis, nous avons tout de même tenté un cyclage voltampérométrique à la vitesse de balayage $v = 2\text{mV/s}$. Le résultat pour le 1^{er} cycle est visible Figure 110.

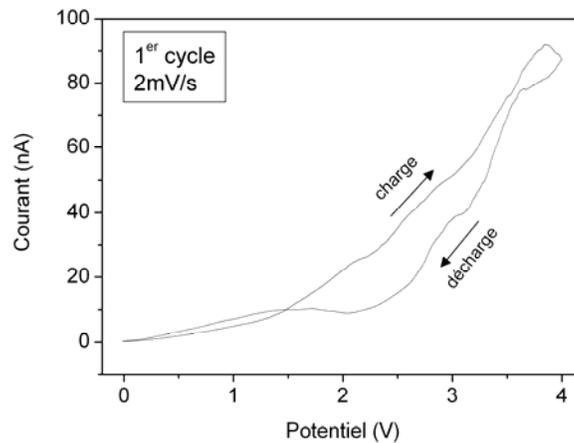


Figure 110: 1^{er} cycle voltampérométrique ($v = 2\text{mV/s}$) réalisé dans le MET, sur un échantillon préparé selon la nouvelle configuration présentée dans cette partie.

Le caractère non-résistif de la réponse en courant indique qu'il n'y a pas de court-circuit, contrairement aux nanobatteries développées dans la partie C (cf. Figure 89 p.181). Cela prouve à nouveau la nécessité de réaliser un nettoyage minutieux du bord des échantillons, mais aussi d'augmenter substantiellement leur taille (ce qui limiterait probablement les effets néfastes du faisceau d'électrons).

De plus on a ici la confirmation par rapport au cyclage *in situ* dans le FIB (p.206) que la création d'une fenêtre d'observation n'entraîne pas de court-circuit (lors des tests électrochimiques dans le FIB sur les échantillons extraits, la fenêtre n'était pas encore réalisée).

La réponse en courant obtenue lors du cycle voltampérométrique n'est pas caractéristique de la signature électrochimique de l'empilement. Les courants sont de surcroît plus importants que pour les mesures électrochimiques réalisées dans le FIB (une centaine de nanomètre ici contre quelques nanomètres pour les mesures sur les piliers dans le FIB) : cela fait penser au phénomène de corrosion que nous avons rencontré précédemment, dû au contact de l'échantillon avec la grille de cuivre. Encore une fois il est très difficile de vérifier les hypothèses que nous avançons, puisque l'interface entre la batterie et le cuivre est dissimulée par la soudure de platine.

Pourtant ce cycle électrochimique n'a pas été sans conséquence pour l'échantillon. En effet, aussitôt l'acquisition terminée, le faisceau d'électrons a été rallumé afin d'examiner l'évolution de la morphologie des couches et de la tenue mécanique de l'ensemble. La Figure 111 permet de comparer l'état de l'échantillon avant et après ce cycle voltampérométrique.

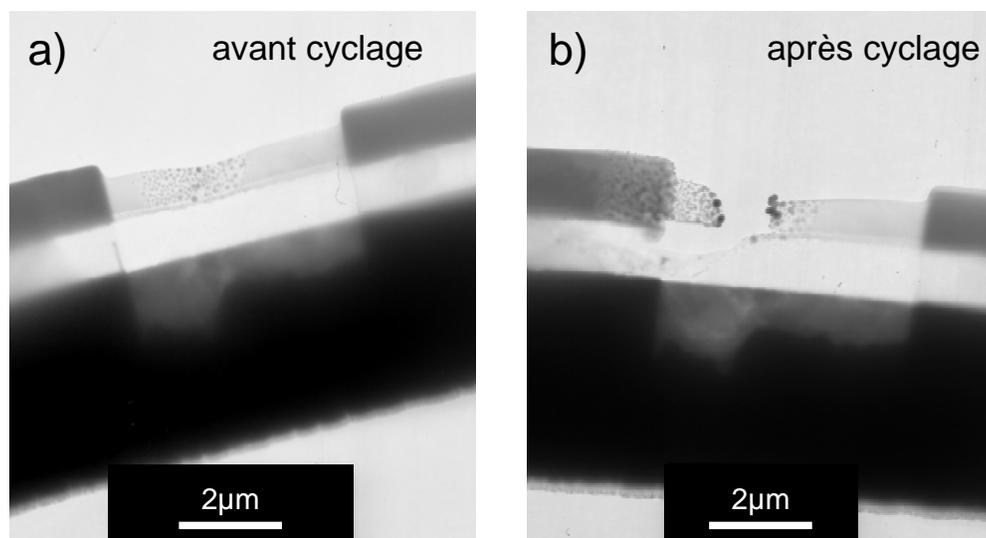


Figure 111: état général de l'échantillon avant et après un cyclage voltampérométrique réalisé dans le MET (Figure 110).

On remarque sur la Figure 111.a), que la partie correspondant au Pt déposé dans le FIB sur l'échantillon avant cyclage a une morphologie différente par rapport à la même couche présentée Figure 109 : des particules noires, sphériques sont visibles dans une partie localisée dans la fenêtre d'observation. Ce phénomène est apparu à la suite d'un nettoyage par plasma (7 min dans une atmosphère Ar-O₂), qui avait pour but d'éliminer une impureté que nous pensions être d'origine organique à l'une des extrémités de l'échantillon. Dans cette zone se produit une cassure à la suite du cycle voltampérométrique présenté Figure 110, (cette cassure est visible sur la Figure 111.b). Il semble également qu'une partie de l'électrolyte soit atteinte. Enfin les particules noires ont l'air d'être en plus grand nombre et de taille plus importante, comme si elles s'étaient agglomérées.

La Figure 112 est une image MET à un plus fort grandissement, qui permet une meilleure observation de la zone de rupture et du Pt servant de couche de protection. Les particules apparues à la suite du nettoyage par plasma sont également plus visibles. Ce phénomène, plutôt inhabituel, est difficile à expliquer.

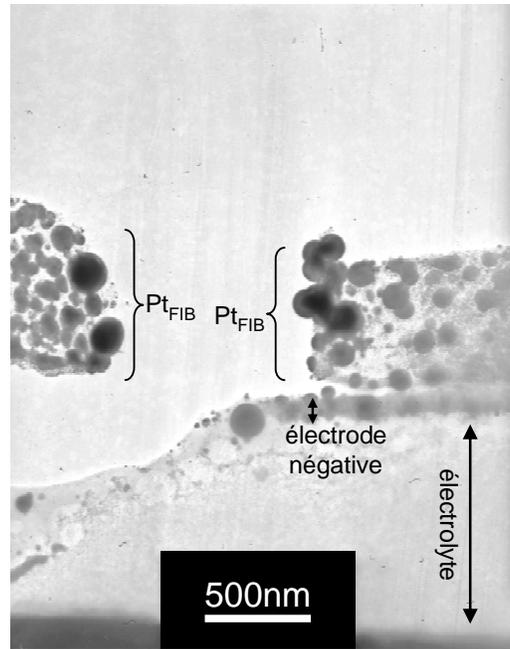


Figure 112: zone de rupture après un cycle voltampérométrique (Figure 110).

La rupture semble avoir été initiée à l'interface électrolyte / électrode négative ou bien électrode négative / collecteur de courant. Il semble sur la gauche de la Figure 112, qu'une partie de la matière correspondant à l'électrolyte ait disparu ou bien qu'elle se soit enroulée. Pourtant il est à peu près certain qu'aucun choc n'est à l'origine d'une telle cassure, les deux photos de la Figure 111 ayant été prises avant et juste après le cyclage (la pointe était toujours en contact avec l'échantillon après le cyclage). Comment dès lors expliquer une telle rupture ?

Si nous mettons de côté l'hypothèse du choc, il reste tout d'abord l'hypothèse des contraintes mécaniques engendrées par l'expansion volumique des alliages de Li-Sn, lors du cyclage électrochimique. Cela suppose bien entendu que, lors du cycle présenté Figure 110, en plus du phénomène de corrosion que nous attribuons au cuivre, il y a bien eu un échange de lithium entre les électrodes, échange qui a permis la formation des alliages Li-Sn. Il est pourtant impossible de dire si cela s'est réellement passé comme cela. De plus, il paraît difficile d'imaginer que la seule expansion volumique de l'électrode négative ait créé une telle rupture, perpendiculaire au plan des couches, dans la couche de Pt. Nous aurions plus attendu une délamination des couches au niveau des interfaces, c'est-à-dire parallèlement au plan des couches. Cette hypothèse est ainsi mise de côté.

La cassure est donc probablement indépendante du cycle réalisé, et si elle semble avoir eu lieu pendant le cyclage, ce n'est peut être qu'une simple coïncidence due au fait que les deux

images ont été prises à environ 1h10 d'intervalle, le temps que le cycle complet soit effectué. De plus, le phénomène d'agglomération des particules semble s'être accru, et sur la Figure 112 on voit bien à la droite de la cassure, au niveau de la couche de Pt, que la coalescence est toujours en cours. La couche de Pt déposée à partir d'un gaz précurseur organométallique se décomposant sous faisceau d'ions ou d'électrons n'est ni dense ni pure. En effet, il est fort probable que cette couche contienne toujours, à la suite d'une décomposition incomplète du précurseur, une quantité importante d'éléments carbonés qui auraient pu être éliminés lors du nettoyage par plasma, fragilisant ainsi cette couche. Les particules de Pt agglomérées, de par leur forme sphérique, semblent avoir fondu, ce qui est tout à fait probable puisque le nettoyage par plasma induit localement des températures très élevées. Il est tout de même étonnant que le phénomène se soit poursuivi par la suite, après l'intégration de l'échantillon dans le MET. Pourtant, il est indéniable que le phénomène s'est poursuivi et qu'il est à la base de la rupture du film.

Le phénomène de corrosion observé est toujours très important pour les cycles qui suivent, ce qui montre que le contact est très grand entre l'échantillon et la grille de cuivre.

Ce problème de la présence de la grille de cuivre, nous l'avons déjà dit, n'a pas pu être résolu, par manque de temps. De plus, l'expérience réalisée ici nous a prouvé que le nettoyage par plasma, que nous utilisons régulièrement, est une étape à bannir, au vu des dégâts observés.

Conclusions

Dans cette partie, nous avons développé des échantillons ayant un design tout à fait original. Ils sont beaucoup plus grands que de simples coupes transverses destinées à être seulement observées en MET, la surface électrochimiquement active étant typiquement supérieure à $400 \mu\text{m}^2$ contre quelques μm^2 pour un échantillon normal. L'avantage est double puisque cela permet de réduire les effets néfastes du faisceau d'électrons, mais également d'augmenter l'intensité de la réponse électrochimique mesurée.

Afin de permettre l'observation en MET, une fenêtre de quelques micromètres de largeur, et faisant moins de 100 nm d'épaisseur a été réalisée au milieu de l'échantillon. L'effet direct est la fragilisation des ces échantillons qui doivent dorénavant être maniés avec la plus grande précaution.

Lors des diverses étapes de préparation des échantillons (extraction et amincissement), une couche de matière pulvérisée peut se redéposer, principalement sur les bords, induisant un court-circuit. Un nettoyage rigoureux en utilisant un faisceau d'ions de courant faible est dès lors indispensable pour permettre le cyclage électrochimique *in situ* dans le MET.

La stratégie pour le cyclage *in situ* développée dans la partie C a été à nouveau utilisée : l'observation *in situ* et le cyclage sont rendus envisageables grâce à l'utilisation d'un porte-objet MET modifié, muni d'une pointe STM, permettant de faire un contact à l'échelle sub-micrométrique. Si les nouveaux échantillons ne présentent pas de court-circuit, deux problèmes majeurs ont été mis en évidence. Les tests électrochimiques montrent ainsi des courants d'oxydation à haut potentiel, attribués à la corrosion du cuivre présent dans la grille. Un traitement de ces grilles sera donc à l'avenir nécessaire pour prévenir un tel phénomène. De plus, l'empilement a été rendu particulièrement fragile à la suite d'un nettoyage par plasma, surtout la couche de Pt située au dessus de celui-ci et qui sert à protéger les autres couches. Cette étape doit donc être supprimée afin de limiter encore plus les dégâts dans l'échantillon.

Si aucune observation *in situ* dans le MET n'a encore été réalisée à ce jour, les premiers résultats sont plus qu'encourageants, et lorsque les derniers problèmes identifiés seront résolus, il est fort à parier qu'une telle expérience pourra être réalisée prochainement.

-
- ¹ J. Manceau, Phénomènes perturbant les mesures de tension en courant alternatif, *Techniques de l'ingénieur*, D995 (2005)
- ² V. Vivier, S. Belair, C. Cachet-Vivier, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, *J. Power Sources*, 103 (2001) 61-66
- ³ M. Bozlar, F. Miomandre, J. Bai, *Carbon*, 47 (2009) 80-84
- ⁴ J. Simonet, P. Poizot, L. Laffont, *J. Electroanal. Chem.*, 591 (1) (2006) 19-26

Conclusions générales

Conclusions générales

L'idée originale et novatrice de ce projet était de réaliser l'observation et l'étude *in situ* dans un Microscope Electronique en Transmission (MET) d'un système électrochimique en fonctionnement, dans le but d'aboutir, à terme, à une nouvelle technique de caractérisation fiable, s'appuyant d'une part sur la puissance du MET, qui a déjà fait ses preuves pour les matériaux d'électrochimie grâce à la combinaison des techniques qui lui sont associées, et d'autre part sur l'aspect *in situ* permettant de suivre quasiment instantanément l'évolution des phénomènes mis en jeu.

La première étape a été d'identifier les problèmes technologiques et ensuite de proposer des solutions technologiques afin de s'en affranchir. Ainsi, les contraintes imposées par le MET, liées notamment à la taille des échantillons mais également à la nécessité d'utiliser un vide poussé, ont conduit à l'utilisation de systèmes tout-solide de taille micrométrique, appelés microbatteries.

L'étude d'un tel système électrochimique a été menée de la manière suivante : dans un premier temps, chaque composant de la microbatterie a été étudié séparément, puis dans un deuxième temps ont été présentées les étapes permettant d'obtenir les systèmes complets.

Afin d'éviter l'utilisation du lithium métallique comme électrode négative pour des raisons de réactivité, la technologie Li-ion a été envisagée. Tout au long de cette étude, SnO a donc été choisi en tant que matériau d'électrode négative. Cette étude a montré d'une part que SnO a été déposé avec succès par ablation laser (laser Nd :YAG à $\lambda = 266\text{nm}$) et d'autre part que ses performances en termes de capacité et de stabilité ($\sim 680 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \mu\text{m}^{-1}$ stable sur 10 cycles) sont tout à fait satisfaisantes pour la suite de notre étude. Toutefois, l'impossibilité de contrôler l'épaisseur du film avec cette technique de dépôt reste un problème majeur, notamment pour équilibrer parfaitement les capacités des deux électrodes, dans le cas des systèmes complets. Ce problème de contrôle de l'épaisseur peut d'ailleurs être généralisé à l'ensemble des films qui ont été déposés par ablation laser au cours de ce projet.

Afin de comprendre davantage les mécanismes mis en jeu dans SnO, il conviendrait de réaliser un suivi en MET d'un film en fonction du nombre de cycles.

Le choix des électrolytes s'est porté sur les phases $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (LVSO) et de type LiPON (azote incorporé dans Li_3PO_4), respectivement déposées à l'aide d'un laser Nd :YAG ($\lambda = 266 \text{ nm}$) et d'un laser excimer ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$). L'utilisation de deux lasers différents s'explique par l'impossibilité de déposer la phase LiPON à 266 nm, du fait de la très

Conclusions générales

mauvaise morphologie de surface obtenue. Les mécanismes influençant la morphologie de surface de ces matériaux ne sont pas encore bien compris à l'heure actuelle : ils seraient cependant liés à l'interaction du faisceau laser et de la matière (absorption à la longueur d'onde envisagée, surface de la cible...).

Les valeurs de conductivité ionique de ces électrolytes sont relativement similaires ($\sim 1.10^{-7}$ S/cm) et bien que légèrement inférieures à celles reportées dans la littérature, elles se sont avérées suffisamment élevées pour envisager l'intégration de ces phases dans les systèmes complets.

Un matériau d'électrode positive, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ possédant une activité électrochimique à haut potentiel ($> 4,5$ V vs. Li^+/Li^0) a été choisi dans le but d'augmenter l'énergie des microbatteries. D'un point de vue expérimental, la pression d'oxygène de dépôt a été identifiée comme étant le paramètre le plus important à contrôler pour obtenir une signature électrochimique caractéristique de ce matériau, ce comportement ayant été mis en évidence en parallèle sur poudre. Des observations MET sur des lames minces de films déposés à différentes pressions d'oxygène ont montré que la morphologie et la croissance de ces films pouvaient présenter des caractéristiques particulières comme un mélange de phases amorphes et cristallisées, des films non denses, et une migration des éléments depuis le substrat. L'étude de ces films d'électrode positive est toujours en cours et aboutira prochainement à l'intégration de ce matériau dans une microbatterie Li-ion.

Des films de LiCoO_2 déposés avec un laser KrF ($\lambda = 248$ nm) sur acier ont montré une capacité élevée ($\sim 65 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \mu\text{m}^{-1}$) avec une rétention de capacité tout à fait acceptable (80% de la capacité initiale en décharge après 75 cycles). Par ailleurs des films déposés avec le laser Nd:YAG précédemment évoqué ont été intégrés avec succès dans les microbatteries. De la même manière, une interaction importante entre le substrat (Si, Acier ou même Pt/Cr/verre) et le film de LiCoO_2 a été révélée par MET : une migration sous l'effet de la température de dépôt peut être facilement mise en évidence par spectroscopie dispersive en énergie (EDS). Cette interaction semble être récurrente lors du dépôt de l'électrode positive, et pose le problème du choix du substrat. Au final, les substrats de Pt massif utilisés à la fin du projet semblent être ceux qui posent le moins de problème malgré un prix prohibitif.

Deux types d'empilements ont donc été obtenus : LiCoO_2 / LVSO / SnO et LiCoO_2 / LiPON / SnO, déposés sur des substrats de verre recouverts d'un collecteur de courant en Pt/Cr, ou bien déposés sur des substrats de Pt massif, en fonction de l'application voulue.

Conclusions générales

Les performances de ces systèmes Li-ion sont très inégales, et ce, même si les conditions utilisées sont similaires, à cause de la difficulté d'ajuster les épaisseurs des matériaux actifs que nous avons déjà évoquée. Au regard de cette étude, on peut juger de l'intérêt d'utiliser cette technique de dépôt pour réaliser des empilements nécessitant un contrôle précis de la quantité de matière. Ainsi il est difficile d'obtenir une microbatterie ayant une capacité supérieure à $10 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, et encore plus d'obtenir une bonne rétention.

La combinaison FIB et MET a été largement utilisée pour caractériser ces batteries, que celles-ci aient subi ou non des cycles électrochimiques. Le FIB a permis ainsi d'extraire des échantillons quasiment dépourvus de défauts, que ce soit d'un point de vue mécanique, structural ou de la composition. Le panel de techniques du MET a ainsi révélé pour la première fois, lors d'études semi *ex situ*, une électro-migration des éléments à la suite des cycles électrochimiques. Sur un autre exemple, des changements induits par le cyclage sont visibles aux électrodes, en particulier à l'électrode négative de SnO qui, comme nous l'avons précisé auparavant, est le siège de réactions relativement spectaculaires : des changements d'épaisseurs, de morphologie, ou encore une agglomération de particules ont été mis en évidence sans que leur origine ne puisse être facilement discutée. On atteint ici les limites des expériences semi *ex situ* que nous avons entreprises (comparaison de deux microbatteries différentes, une avant cyclage et l'autre après), qui montrent encore plus la nécessité de réaliser ces mêmes observations *in situ*.

Les modifications nécessaires au niveau de la configuration des échantillons extraits et amincis par FIB ont été apportées pour que ceux-ci puissent à la fois être intégrés et cyclés dans le MET. La dernière configuration envisagée est totalement nouvelle et donne des échantillons d'une taille relativement importante, entre 400 et $1000 \mu\text{m}^2$, possédant des parties épaisses (typiquement $2 \mu\text{m}$) et une fenêtre d'observation en leur centre, de moins de 100 nm d'épaisseur.

Cependant, il n'a pas encore été possible d'observer par MET des modifications consécutives à des réactions électrochimiques, ou même simplement de mesurer une signature électrochimique cohérente des empilements. L'analyse des tests de cyclage *in situ* développés dans le FIB a permis de mettre en évidence un phénomène de corrosion d'une partie de la grille de cuivre, à l'endroit de contact avec l'échantillon, empêchant ainsi l'occurrence des phénomènes électrochimiques dans l'échantillon. Les expériences de cyclage dans le FIB se

Conclusions générales

sont d'ailleurs révélées très utiles pour anticiper la réponse électrochimique susceptible d'être mesurée dans le MET.

Ainsi, grâce à cet outil, nous avons par exemple pu démontrer la nécessité d'effectuer un nettoyage minutieux des bords de l'échantillon, afin d'éliminer tout risque de court-circuit lié à la présence d'une couche de contamination provenant de matière pulvérisée par le faisceau d'ions puis redéposée autour de la partie extraite. C'est aussi avec le FIB que nous avons réussi à obtenir une réponse électrochimique de bonne résolution sur des échantillons de taille très petite (de 80 à 1600 μm^2). Le FIB ne doit alors plus être considéré uniquement comme un outil de fabrication d'échantillon MET, puisque nous avons clairement montré qu'il pouvait devenir le support d'expériences, dans le domaine de l'électrochimie, ce qui constitue indéniablement une nouveauté.

Une fois résolu le problème lié à la grille de cuivre, il semble en tout cas que le cyclage *in situ* dans un MET d'un échantillon extrait d'une microbatterie soit possible. D'autres problèmes se poseront peut-être alors, comme la tenue mécanique dans la fenêtre d'observation MET (zone fragile), à la suite des contraintes engendrées par le cyclage, ou bien encore le fait de savoir si le comportement électrochimique sera le même dans la fenêtre d'observation et les parties les plus épaisses.

De plus, le problème éventuel du bruit lors des mesures *in situ* MET devra être corrigé. Pour cela, il conviendra d'améliorer l'ensemble du circuit amenant le courant des collecteurs de l'échantillon jusqu'à l'unité de mesure. Ainsi, toute l'isolation et le blindage du système de câblage pourra être renforcée, de manière à améliorer la réponse électrochimique reportée. Il serait également intéressant de pouvoir réaliser sur l'ensemble regroupant le porte-objet et les connectiques, que nous avons développées, certains tests électriques de façon à évaluer par exemple les pertes de courant, ou encore les résistances internes. Pourquoi ne pas envisager de relier les électrodes d'une cellule externe (une microbatterie ou une microélectrode à cavité par exemple) directement sur le porte-objet, et d'utiliser pour les électrons le chemin qu'ils prendraient dans la configuration de cyclage MET ? Bien sûr les courants qui seront alors mesurés seront supérieurs de plusieurs ordres de grandeur, mais cela permettrait déjà de mettre en évidence un éventuel dysfonctionnement et de pouvoir apporter les modifications nécessaires.

Conclusions générales

Le faible nombre de techniques de caractérisation permettant de suivre les évolutions chimiques et structurales d'un matériau électrochimique en cours de fonctionnement est particulièrement flagrant aujourd'hui, compte tenu d'une demande de plus en plus forte de la part des chercheurs dans le domaine de l'électrochimie du solide. Si nous avons privilégié la voie tout solide, il ne faut cependant pas exclure l'utilisation d'électrolyte liquide. Toutefois si l'on considère l'ensemble des ressources mises en commun dans le cadre de notre projet, il est légitime de penser que des difficultés apparaîtraient si nous venions à utiliser un électrolyte liquide, notamment parce qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de porte-objet permettant une telle expérience.

De nombreux efforts sont encore nécessaires avant que cette technique devienne fiable et soit utilisée largement, mais force est de constater que ces résultats préliminaires sont encourageants et que ce projet mérite d'être poursuivi.

Annexes

Annexe 1 : Principe de l'ablation laser pulsé

L'effet laser, acronyme anglais de « *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* » est un principe d'amplification cohérente de la lumière par émission stimulée. Une source laser est une source de lumière spatialement et temporellement cohérente.

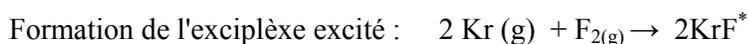
Principe et fonctionnement du laser

Les lasers de type excimer KrF ou ArF, émettent respectivement à une longueur d'onde de 248nm et de 193nm. L'expression « excimer » est un acronyme pour « Excited Dimer ». La dénomination excimer correspond aux dimères homonucléaires (type F₂). Le terme correct pour les molécules homonucléaires, telles que KrF et ArF, serait exciplèxe pour « Excited Molecular Complex »



- 1) milieu excitable
- 2) énergie de pompage
- 3) miroir totalement réfléchissant
- 4) miroir semi-réfléchissant
- 5) faisceau laser

Un tube rempli de gaz Krypton et fluor joue le rôle d'amplificateur. L'apport d'une énergie dans ce tube provoque une série de réactions qui engendrent l'effet laser.



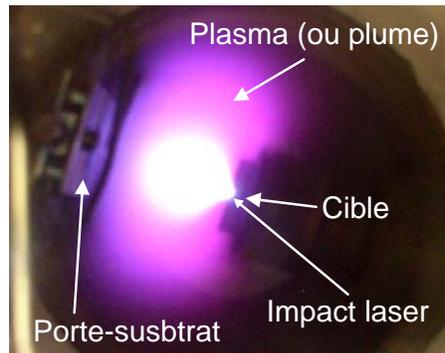
Le rayonnement induit est rebouclé sur son entrée au moyen de miroirs, qui constituent une « cavité » (ou la lumière est piégée). Bien sûr, un dispositif (comme un miroir partiellement réfléchissant) permet d'extraire de la lumière de ce système, pour obtenir le rayonnement laser utilisable. Ainsi un rayonnement initialement présent dans le système va être amplifié une première fois, puis rebouclé, puis réamplifié, etc. On peut ainsi construire un rayonnement intense, même à partir d'un rayonnement extrêmement faible.

On notera que la charge gazeuse se dégrade avec l'usage par réaction du fluor avec la paroi de la cuve du laser.

Le laser Nd-YAG (acronyme du nom anglais : *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*) utilisé dans le laboratoire du Pr Kawamura à l'université de Sendai, émet à la longueur d'onde de 266nm. Le milieu amplificateur de ce type de laser est un cristal ce qui présente l'avantage de ne pas utiliser de gaz.

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser pulsé.

L'ablation laser pulsé (ou PLD, acronyme de l'anglais *Pulsed Laser Deposition*) est une technique de dépôt de couches minces, qui joue sur les interactions entre un laser et la matière que l'on veut déposer. Un faisceau laser impulsif (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible dense, placée dans une enceinte ultravide (inférieur à 10^{-6} bar). Lors de l'interaction, la température locale de la cible s'élève, et par suite d'atomisation/ionisation à la surface, un plasma est créé. Une quantité de matière est alors éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...).



Influence des différents paramètres de dépôt.

Pour obtenir un film à la composition voulu et à la cristallinité contrôlé, il est nécessaire d'optimiser une combinaison d'un certain **nombre de paramètres** :

- L'énergie surfacique (en $J.cm^{-2}$) (*fluence* en anglais).

Elle représente le rapport entre l'énergie d'une impulsion laser et la surface sur laquelle est répartie cette énergie : $F = E / S$

On peut faire varier cette fluence en faisant varier l'énergie du laser ou la taille de l'impact. Cette énergie au niveau de la cible va avoir une influence sur la taille des particules,

puisque l'énergie va influencer le nombre de particules ainsi que leur énergie cinétique au sein du plasma.

- La longueur d'onde.

Pour un même matériau, l'absorption de l'énergie au niveau de la cible va varier en fonction de la longueur d'onde. L'ablation sera d'autant plus efficace que l'absorption sera élevée. Pour les métaux, le coefficient d'absorption diminue avec la longueur d'onde. Pour les autres matériaux, la variation du coefficient d'absorption avec la longueur d'onde est plus complexe.

- La nature et la pression du gaz de dépôt :

Le gaz peut avoir un effet passif ou actif lors des dépôts par PLD. La nature du gaz peut permettre de contrôler l'état d'oxydation des différents éléments déposés en compensant par exemple les pertes éventuelles en oxygène lors du processus. Dans d'autres cas, le gaz intervient de manière plus directe en modifiant la composition chimique du matériau (comme c'était le cas pour le LiPON).

La pression agit principalement sur l'énergie cinétique des particules du plasma. Plus la pression sera grande, plus les particules rentreront en collision avec des particules du gaz ambiant, diminuant ainsi leur énergie. Par la suite, ce fait influencera la morphologie ainsi que la composition du film déposé.

- La température du substrat.

La température du substrat influence la cristallinité du film, puisqu'elle influe sur l'énergie totale des particules qui arriveront à la surface du substrat.

- La fréquence du laser.

Les particules qui arrivent sur le substrat possèdent une certaine énergie, et un certain temps est nécessaire pour qu'elles s'organisent dans l'espace. Si d'autres particules arrivent avant que les premières n'aient eu le temps de correctement s'orienter, il en résultera un désordre. Un temps de relaxation entre deux impulsions laser est donc nécessaire pour obtenir un contrôle de l'étape de nucléation et de croissance du film.

- La nature du substrat.

La cristallisation de la couche mince sera influencée par un substrat cristallisé. Ainsi, il sera plus difficile d'obtenir un film cristallisé à partir d'un substrat de verre qu'à partir d'un substrat de silicium monocristallin.

- La distance cible-substrat

Annexes

La réduction de la distance entre la cible et le substrat permet de diminuer l'interaction entre le plasma et le gaz. La distance permet également de contrôler l'homogénéité du film obtenu en prévenant la dispersion d'éléments volatils et en positionnant le substrat dans la zone la plus homogène de la plume.

Annexe 2 : Elaboration des électrodes selon la méthode NMP

Les électrodes préparées selon la méthode NMP ont toujours montré de meilleures performances que celles préparées avec des techniques plus traditionnelles de type Swagelok™. La poudre de matière active est tout d'abord mélangée à du carbone SP et à du Kynar, dans les proportions d'environ 85 :10 :5. A ce mélange sont ensuite ajoutées quelques gouttes de N-méthyl pyrrolidone. La mixture, légèrement visqueuse, est récupérée avec une spatule plate puis déposée sur un collecteur de courant en acier plat. Il faut prendre soin de bien homogénéiser le dépôt. Les collecteurs de courant recouverts du mélange sont ensuite placés à 100-120°C à l'étuve pendant quelques heures afin de parfaire l'évaporation du solvant. La masse de matière active déposée sur le collecteur de courant est mesurée en pesant l'ensemble (auquel est soustrait la masse du collecteur de courant pesée préalablement).

Ces collecteurs de courant avec la matière active sont ensuite intégrés dans une pile bouton (montée en boîte à gants). Ils sont séparés d'un morceau de lithium, par un séparateur imbibé d'une quinzaine de gouttes d'un mélange LiPF_6 + EC/DMC (vol. 1 :1) faisant office d'électrolyte. La pile bouton est ensuite celée et peut donc être sortie de la boîte à gants pour être cyclée à l'extérieure.

Annexe 3 : Equipements utilisés en microscopie

Nous avons employé deux sortes de MET au cours de ce projet. A chaque fois que l'étude en MET est associée aux tentatives de cyclage *in situ* (à partie du Chapitre 3 de la Partie C), nous avons utilisé un microscope Philips CM200 FEG Supertwin. Il peut être équipé avec un porte-objet STM/TEM fabriqué par NanofactoryTM Instruments. Comme nous l'avons déjà précisé dans le mémoire, ce microscope ainsi que le porte-objet sont disponibles à l'"*Institute for Materials Research*" de l'université de Leeds.

Toutes les autres caractérisations par MET ont été réalisées au "Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides" (UPJV), avec un FEI Tecnai F20 Supertwin G2, qui peut être équipé d'un porte-objet double tilt.

Le FIB du "*Kelvin Nanocharacterisation Centre*" est un FEI Nova 200 Dualbeam, spécialisé pour la découpe d'échantillon MET. Associé à un micromanipulateur OmniprobeTM, il permet l'installation des échantillons sur une grille directement dans l'enceinte du FIB (technique *lift-out*).