



HAL
open science

Amélioration des performances des microbatteries au lithium : corrélation entre la structure locale et la conductivité ionique d'électrolytes solides amorphes

Benoit Fleutot

► **To cite this version:**

Benoit Fleutot. Amélioration des performances des microbatteries au lithium : corrélation entre la structure locale et la conductivité ionique d'électrolytes solides amorphes. Matériaux. Université de Bordeaux, 2010. Français. NNT : 2010BOR14162 . tel-01121194

HAL Id: tel-01121194

<https://theses.hal.science/tel-01121194>

Submitted on 27 Feb 2015

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

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



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

N° d'ordre : 4162



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Benoit FLEUTOT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**AMÉLIORATION DES PERFORMANCES DES
MICROBATTERIES AU LITHIUM, CORRELATION ENTRE
LA STRUCTURE LOCALE ET LA CONDUCTION IONIQUE
D'ELECTROLYTES SOLIDES AMORPHES**

Directeurs de thèse : A. LEVASSEUR et B. PECQUENARD

Date de soutenance : 14 décembre 2010

Devant la commission d'examen formée de :

M. DELMAS, Claude
M. ETCHEBERRY, Arnaud
M. FRANGER, Sylvain
Mme. PRADEL, Annie
M. MARTINEZ, Hervé
M. BOUILLON, Pierre
M. LEVASSEUR, Alain
Mme. PECQUENARD, Brigitte

Directeur de recherche – CNRS/ICMCB
Directeur de recherche - CNRS/Institut Lavoisier de Versailles
Maître de conférences (HDR) – ICMMO/Université Paris Sud XI
Directrice de recherche - CNRS/Institut Charles Gerhardt
Professeur – IPREM/Université de Pau et des Pays de l'Adour
Ingénieur R&D – STMicroelectronics
Professeur – ENSCBP/ICMCB
Maître de conférences (HDR) – ENSCBP/ICMCB

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Responsable industriel
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe GEMBatt (groupe énergie : matériaux pour batteries), laboratoire commun à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dirigé par Monsieur Claude Delmas et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique de Bordeaux dirigée successivement par Messieurs François Cansell et Jean-Marc Heintz. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir permis, dans des conditions privilégiées, de mener à bien mes travaux de thèse.

Je remercie Monsieur Claude Delmas, directeur de recherche au CNRS, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury lors de ma soutenance.

Je tiens à remercier les rapporteurs de mon manuscrit, Monsieur Arnaud Etcheberry, directeur de recherche au CNRS à l'Institut Lavoisier de Versailles qu'il dirige, et Monsieur Sylvain Franger, maître de conférences habilité à diriger les recherches à l'Université Paris-Sud XI. Je leur suis sincèrement reconnaissant pour toutes les remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude à Madame Annie Pradel, directeur de recherche au CNRS à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, et à Monsieur Hervé Martinez, professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Alain Levasseur, professeur émérite à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique de Bordeaux, pour avoir dirigé cette thèse, pour m'avoir fait confiance et pour son aide jusqu'à la fin de ma thèse et même au-delà.

Toutes mes pensées vont à Madame Brigitte Pecquenard, maître de conférences habilité à diriger les recherches à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique de Bordeaux, pour avoir dirigé ce travail. Je tiens à la remercier pour l'attention constante qu'elle a porté à mon égard, pour ce climat agréable et réconfortant qu'elle a su instaurer autour de moi. Je la remercie pour son aide scientifique efficace, ses conseils judicieux, son grand dynamisme, son aide dans la vie privée et dans les moments difficiles,

son amitié et l'ensemble de ces petits riens qui au fond sont vraiment tout et qui permettent d'avancer.

Ce travail a été en partie financé par la société STMicroelectronics (Tours). J'adresse mes remerciements à Monsieur Christian Nopper, directeur de la branche recherche et développement, pour m'avoir fait confiance ainsi qu'à Monsieur Pierre Bouillon, ingénieur de recherche au sein de la société, qui m'a fait le plaisir de participer à ce jury de thèse, pour ses nombreuses remarques pertinentes et pour l'intérêt et l'enthousiasme qu'il a porté à ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Frédéric Le Cras, ingénieur-docteur au CEA, pour l'aide qu'il a su m'apporter et pour les entretiens que nous avons eu ensemble.

Rien de tout cela n'aurait été possible sans les diverses collaborations.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux personnes de l'Equipe Chimie-Physique de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux de Pau : Monsieur Hervé Martinez, professeur pour avoir activement participé à ce travail et pour l'avoir suivi avec intérêt ; Madame Danielle Gonbeau, directrice de recherche, pour m'avoir accepté au sein de son groupe et m'avoir permis de manipuler sur les différents spectromètres XPS ; Monsieur Jean-Bernard Ledeuil, ingénieur, pour tous ses conseils avisés, sa joie de vivre, sa disponibilité et son amitié ; Monsieur Jean-Charles Dupin, maître de conférences, pour ses conseils et son amitié ...

Je ne puis oublier Monsieur Michel Letellier, maître de conférences au centre de Recherche de la Matière Divisée de l'Université d'Orléans, pour ses heures passées à la caractérisation des couches minces par Résonance Magnétique Nucléaire.

Je remercie également toutes les personnes participant à l'ANR EFiMi pour leurs travaux, leurs conseils et leur dynamisme...

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du personnel de l'ICMCB qui m'ont aidé dans ce travail : Christine Labrugère (pour sa confiance dans l'utilisation du spectromètre XPS et dans les nombreuses modifications que nous avons apporté sur cet appareil de caractérisation présent au sein du CeCaMa), Michel Lahaye (pour sa disponibilité et son combat contre les effets de charge), Bertrand Guillaume (pour sa patience et son savoir-faire si précieux dans la réalisation d'objets plus complexes les uns que

les autres), Dominique Denux (pour sa rigueur très utile), Eric Lebraud et Cathy Denage (pour leur aide et leur gentillesse), Stéphane Toulin (meilleur bibliothécaire), tout le personnel de l'infrastructure (pour tout leur travail qui nous rend la vie tellement plus facile)...

Un grand merci aux stagiaires, assistants-ingénieurs, doctorants, post-doctorants du groupe : Benjamin, Delphine, Vincent, Michel (la team microbatterie) ; Jérémy, Aurore, Christophe, Mathieu, Romain, Philippe, Laurent, Gêrôme, Antoine, Rafik ...

Parce que la thèse, c'est aussi des rencontres, des moments de vie, des soirées, des amitiés, je remercie très chaleureusement ceux que j'ai côtoyé pendant ces années : Kévin (et toutes nos discussions, nos soirées, les déménagements, les constructions et ce fameux tu vois ...), Cécile, Jérémy (et son « on va pas se mentir » et ces pauses café que je n'oublierai jamais), Aurélien (et ses jeux de mots toujours excellents), Thibault (et ses conseils avisés), Manu (et nos repas et nos soirées à refaire le monde), Alex, Julien, Romain (et nos discussions matinales les mains dans la boîte à gants), Guillaume (et TAC !!! et tous ces instants de sport), Lionel ... J'en oublie sûrement mais ils ne m'en voudront certainement pas.

Merci à mon ami Elias, parce qu'un simple regard est un flot de paroles, parce qu'une discussion nous fait avancer, parce qu'une amitié nous rend tellement plus fort et parce que sa rencontre coïncide pour moi avec un début et une amitié à vie ...

Pour finir merci aux membres de ma famille et à celle qui me rend heureux, qui me soutient à chaque instant et que j'adore ...

Je ne peux conclure sans citer la phrase qui m'a permis d'avancer :

"Deviens ce que tu es, fais ce que toi seul peut faire..." *Friedrich Nietzsche*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	7
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES MICROBATTERIES AU LITHIUM	9
I. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET SPECIFICITES	11
II. LES MATERIAUX UTILISES DANS LES MICROBATTERIES AU LITHIUM	15
II.1. LES MATERIAUX D'ELECTRODE NEGATIVE.....	15
II.2. LES MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE	17
II.3. LES MATERIAUX D'ELECTROLYTE SOLIDE	19
II.4. LES COUCHES D'ENCAPSULATION	21
III. LES PROTOTYPES DE MICROBATTERIES AU LITHIUM	22
III.1. LES REALISATIONS ACADEMIQUES	22
III.2. ETAT DE L'ART INDUSTRIEL	26
III.2.1. <i>Les applications potentielles.....</i>	<i>26</i>
III.2.2. <i>Les principaux acteurs industriels.....</i>	<i>27</i>
III.3. STMICROELECTRONICS ET INDUSTRIALISATION.....	29
III.3.1. <i>STMicronics et Front Edge Technology – HiCap EnFilm :.....</i>	<i>30</i>
III.3.2. <i>STMicronics et CEA Liten – HiTemp EnFilm :.....</i>	<i>31</i>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	32
CHAPITRE II : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	37
I. ELABORATION DES COUCHES MINCES.....	39
I.1. LA PULVERISATION CATHODIQUE	39
I.1.1. <i>Généralités</i>	<i>39</i>
a. Le plasma	39
b. Le phénomène de pulvérisation	40
c. Le dépôt	40
I.1.2. <i>La pulvérisation cathodique en courant continu (DC)</i>	<i>41</i>
I.1.3. <i>La pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF)</i>	<i>42</i>
I.1.4. <i>La pulvérisation sous cathode magnétron</i>	<i>43</i>
I.1.5. <i>La pulvérisation cathodique en atmosphère neutre et en atmosphère réactive.....</i>	<i>44</i>

I.2.	PREPARATION DE LA CIBLE DE DEPOT.....	45
I.3.	LES CONDITIONS DE DEPOT	46
II.	METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES, DES INTERFACES ET DES MICROBATTERIES COMPLETES.....	49
II.1.	DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	50
II.1.1.	<i>La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....</i>	<i>50</i>
II.1.2.	<i>Les analyses chimiques par ICP (Inductive Coupled Plasma).....</i>	<i>53</i>
II.1.3.	<i>Microsonde électronique (ou de Castaing).....</i>	<i>54</i>
II.1.4.	<i>La spectroscopie Auger</i>	<i>55</i>
II.2.	DETERMINATION DE LA STRUCTURE LOCALE ET DE LA MORPHOLOGIE	55
II.2.1.	<i>Diffraction des rayons X et Microscopie électronique à balayage</i>	<i>55</i>
II.2.2.	<i>La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS).....</i>	<i>55</i>
a.	Principe général	56
b.	Facteurs influençant la position des raies.....	58
c.	Facteurs déterminant l'intensité des raies.....	59
d.	Facteurs déterminant la largeur des raies	61
e.	Spectres de valence	61
f.	Appareillages utilisés au cours de cette thèse	62
g.	Traitement numérique des données XPS.....	63
II.2.3.	<i>Spectroscopie Raman</i>	<i>63</i>
II.3.	DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE	64
II.3.1.	<i>La conductivité ionique d'un matériau</i>	<i>64</i>
II.3.2.	<i>Détermination de la conductivité ionique par mesure d'impédance complexe</i>	<i>66</i>
II.3.3.	<i>L'automatisation des mesures d'impédance complexe.....</i>	<i>71</i>
a.	La cellule de mesure	71
b.	Le dispositif de mesure	73
c.	Le logiciel de mesure	74
II.4.	ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE	76
II.5.	ELECTROCHIMIE	77
a.	Le cyclage galvanostatique	77
b.	La voltamétrie cyclique	77
c.	La mesure GITT	77
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	79

CHAPITRE III : COUCHES MINCES D'ELECTROLYTE DE TYPE LIPON : INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE LOCALE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES..... 81

INTRODUCTION..... 83

I. GENERALITES SUR LES VERRES 83

I.1. COMPOSITION GENERALE DES VERRES CONDUCTEURS IONIQUES 83

I.1.1. *Les formateurs de réseau* 84

I.1.2. *Les modificateurs de réseau* 84

I.1.3. *Les composés intermédiaires*..... 85

I.1.4. *Les sels dopants*..... 85

I.2. MECANISMES DE TRANSPORT DES IONS 86

I.2.1. *Approche statique : conductivité ionique et composition* 86

I.2.2. *Approche dynamique : conductivité ionique et fréquence* 87

I.2.3. *Stratégies possibles pour augmenter la conductivité ionique*..... 88

II. LES VERRES PHOSPHATES OXYNITRURES 90

II.1. LES PRINCIPALES ETUDES STRUCTURALES EN MASSIF 90

II.2. LES PRINCIPALES ETUDES EN COUCHE MINCE 98

III. PREPARATION DES COUCHES MINCES..... 101

IV. CARACTERISATION DES COUCHES MINCES 102

IV.1. COMPOSITION CHIMIQUE 102

IV.2. CONDUCTIVITE IONIQUE 105

IV.3. ETUDE DE LA STRUCTURE LOCALE..... 109

IV.3.1. *Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS)* 109

IV.3.2. *Etude structurale par spectroscopie Raman*..... 121

V. EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW 123

VI. CONCLUSION GENERALE 134

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 136

CHAPITRE IV : AMELIORATION DE LA STABILITE THERMIQUE : ETUDE DE COUCHES MINCES DE BOROPHOSPHATE DE LITHIUM..... 139

INTRODUCTION..... 141

I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES..... 141

II. PREPARATION DES COUCHES MINCES..... 150

III. CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE LIPOM PREPAREES SOUS ARGON 151

III.1.	COMPOSITION CHIMIQUE	151
III.2.	CONDUCTIVITE IONIQUE ET STRUCTURE LOCALE.....	152
III.2.1.	<i>Détermination de la conductivité ionique</i>	<i>152</i>
III.2.2.	<i>Etude de la structure locale par spectroscopie XPS</i>	<i>153</i>
III.3.	EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW	160
IV.	CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE LIPONM PREPAREES SOUS AZOTE PUR	162
IV.1.	COMPOSITION CHIMIQUE	162
IV.2.	CONDUCTIVITE IONIQUE ET STRUCTURE LOCALE.....	163
IV.2.1.	<i>Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance.....</i>	<i>163</i>
IV.2.2.	<i>Etude de la structure locale par spectroscopie XPS</i>	<i>165</i>
IV.3.	EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER REFLOW.....	169
V.	CONCLUSION GENERALE	170
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	172
	CHAPITRE V : ETUDE DES DEFAILLANCES DES MICROBATTERIES AU LITHIUM	175
	INTRODUCTION.....	177
I.	ETUDE DES MATERIAUX INDIVIDUELS :	182
I.1.	ELECTRODE POSITIVE : OXYSULFURE DE TITANE TIOS.....	183
I.2.	ELECTROLYTE SOLIDE : LIPONB DU CEA	190
I.3.	ELECTRODE NEGATIVE : LITHIUM METAL	194
I.4.	CONCLUSION	195
II.	ETUDE DES INTERFACES	196
II.1.	ETUDE DE L'INTERFACE TIOS/LIPONB.....	197
II.2.	ETUDE DE L'INTERFACE ENTRE L'ELECTRODE NEGATIVE ET L'ELECTROLYTE SOLIDE LIPONB	199
II.2.1.	<i>Interface LiPONB/Li</i>	<i>199</i>
II.2.2.	<i>Interface Si/LiPONB</i>	<i>201</i>
a.	Analyses RBS	201
b.	Analyses XPS	202
II.3.	CONCLUSION.....	205
III.	ETUDE DES MICROBATTERIES COMPLETES	205
III.1.	MISE AU POINT D'UNE METHODE D'ECHANTILLONNAGE	206
III.2.	EXEMPLE 1 : ETUDE DE LA CONCURRENCE : MICROBATTERIE FRONT EDGE TECHNOLOGY.....	208
III.3.	EXEMPLE 2 : ANALYSE DE DEFAILLANCES DANS UNE MICROBATTERIE TIOS/LIPONB/LI	213
III.4.	CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME TIOS / LIPONB / LI AVANT LE TRAITEMENT THERMIQUE.....	214

IV. CONCLUSION GENERALE	219
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	221
CONCLUSION GENERALE	223
TABLE DES FIGURES.....	229
LISTE DES TABLEAUX	239

INTRODUCTION GENERALE

Le stockage de l'énergie est une donnée cruciale pour tous les utilisateurs de systèmes dits nomades (les téléphones mobiles, les ordinateurs portables, ...) puisqu'il assure l'autonomie du système. Les utilisateurs sont demandeurs de nouvelles technologies de plus en plus performantes, de plus en plus autonomes et de plus en plus miniaturisées. A l'heure actuelle, ces systèmes comportent au moins deux sources d'énergies, l'une principale qui assure l'alimentation en cours de fonctionnement (accumulateur Li-ion), et l'autre assurant la conservation des données de base comme la date, l'heure... L'alimentation de cette horloge interne est actuellement assurée par une pile-bouton.

Néanmoins, devant l'augmentation des fonctionnalités intégrées dans ces systèmes, la place occupée par chaque composant devient critique. Ainsi, il est envisagé de remplacer la pile-bouton par une microbatterie offrant des performances comparables. Une microbatterie désigne un accumulateur tout solide en couches minces fonctionnant comme un accumulateur classique. Elle est composée d'un empilement d'une dizaine de couches minces, dont l'épaisseur totale ne dépasse pas 15 μm , déposées sur un substrat souple ou rigide selon l'application envisagée. Outre ce marché de "remplacement" des piles-boutons, les microbatteries pourraient également être utilisées pour alimenter des capteurs autonomes, des étiquettes RFID sécurisées... Il est à noter que ces microbatteries présentent un grand avantage du point de vue de la sécurité (aucun risque de fuite ou d'explosion du fait de l'absence d'électrolyte liquide) et du point de vue environnemental (faible quantité de matériaux actifs).

La première microbatterie a été développée en 1983 par Kanehori et al [1]. L'empilement était le suivant : $\text{TiS}_2/\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{4,0}/\text{Li}$. En 1988, le groupe GEMBatt (groupe énergie : matériaux pour batteries) fut le premier laboratoire académique à préparer une microbatterie tout solide par PVD de type $\text{Li}/0,31\text{Li}_2\text{SO}_4-0,31\text{Li}_2\text{O}-0,38\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,4}$ [2]. Depuis plus de 25 ans, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur les différents matériaux constituant la microbatterie, notamment sur l'électrode positive et sur l'électrolyte, afin d'en améliorer les performances. Depuis peu, des études ont également été entreprises sur les matériaux d'électrode négative afin de pouvoir remplacer le lithium métallique et ainsi pallier à ses deux problèmes majeurs : une température de fusion relativement basse ($\approx 181\text{ }^\circ\text{C}$) et une grande réactivité vis-à-vis de l'humidité et de l'air.

Leader de longue date dans le domaine des technologies de puissance, la société STMicroelectronics réalise des investissements significatifs dans le domaine des microsources d'énergie. Depuis quelques années, le groupe de recherche et développement (R&D) au sein du département industriel et multisegment (IMS) de STMicroelectronics

développe son savoir-faire et son expertise dans le domaine des microbatteries et des micropiles à combustible. Des équipes de recherche basées à Tours (France) et à Catane (Italie) collaborent avec des instituts de recherche de ces deux pays. Elle cherche à proposer sur le marché une microbatterie rigide considérée comme un composant classique de la microélectronique. Afin d'être intégrées dans divers dispositifs de microélectronique, ces nouvelles sources d'énergies doivent remplir un certain nombre de conditions, parmi lesquelles :

- la compatibilité avec les processus d'assemblage des composants électroniques, notamment les traitements thermiques de type " profil de refusion " ou " solder-reflow " (température de l'ordre de 260 °C atteinte pendant quelques dizaines de secondes),
- une durée de vie en fonctionnement et en stockage semblable à celle des autres composants du téléphone,
- un fonctionnement à des températures comprises entre -40 et 85 °C,
- un coût raisonnable.

Ces différentes conditions sont indispensables et nous amènent à considérer des contraintes particulièrement sévères pour des systèmes comportant des matériaux susceptibles de fondre à "basse température", tel que le lithium dont la température de fusion est de 181 °C, et de se dégrader fortement en présence d'humidité. Au stade actuel du développement des microbatteries, il est indispensable d'étudier la fiabilité et le vieillissement des microbatteries. En effet, les choix technologiques effectués au cours de la phase de développement doivent être confrontés aux différentes contraintes auxquelles la microbatterie sera exposée.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse au travers d'une ANR MatetPro EFiMi mise en place entre la société STMicroelectronics, le CEA LiTEN et des laboratoires universitaires (ICMCB, IPREM de Pau et LRCS d'Amiens) qui a pour objectif de déterminer la tolérance du système TiOS/LiPONB/Li ayant une tension nominale de 3 V à l'ensemble des contraintes de fonctionnement et de fabrication, et de le faire évoluer en fonction des limitations constatées. L'étude entreprise se focalise principalement sur l'effet du solder reflow qui est susceptible d'entraîner les modifications les plus importantes.

Outre la validation du système vis-à-vis du solder reflow, l'une des limitations actuelles des microbatteries est la température minimale à laquelle elle peut fonctionner en conservant des performances correctes. En effet, la température de fonctionnement a un effet

direct sur les performances d'un tel système électrochimique, qui est rappelons le un système tout solide... Plus la température du système diminue, plus les ions Li^+ éprouvent des difficultés à se mouvoir dans la matrice de l'électrolyte solide et plus les performances du système complet diminuent. Ainsi l'électrolyte solide est le matériau actif le plus limitant pour une application à basse température. Nous nous sommes donc également focalisés au cours de cette thèse sur l'étude de couches minces de LiPON (phosphate oxynitruré de lithium) qui est le matériau le plus utilisé en tant qu'électrolyte solide dans les microbatteries afin de comprendre comment sa composition et sa structure locale influencent ses propriétés électriques. Nous avons ensuite étudié l'influence du solder-reflow sur ses performances et nous avons proposé une modification de sa composition afin d'améliorer sa stabilité thermique.

Ce manuscrit de thèse se divise en cinq parties. Le premier chapitre sera consacré aux généralités sur les microbatteries au lithium. Les matériaux les plus utilisés dans ces systèmes et leurs propriétés seront rappelés et un état de l'art des microbatteries réalisées jusqu'à présent sera dressé. Les principaux acteurs industriels dans le domaine des microbatteries ainsi que les applications envisagées seront également détaillées.

Le deuxième chapitre présentera le principe de la pulvérisation cathodique radio-fréquence à effet magnétron et les conditions opératoires utilisées pour préparer nos couches minces d'électrolyte solide ainsi que la plupart des différentes couches de la microbatterie. Nous rappellerons également le principe de base ainsi que les conditions d'analyse des principales techniques utilisées dans ce travail pour caractériser les couches minces. La composition chimique a été déterminée par ICP (Inductive Coupled Plasma), microsonde électronique et par spectroscopie RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), la structure locale principalement par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), mais également par spectroscopie Raman et RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et les performances électriques (conductivité ionique et énergie d'activation) par spectroscopie d'impédance complexe.

Le troisième chapitre portera sur l'étude détaillée des couches minces de type LiPON. Après un rappel bibliographique des études menées sur cette famille de matériaux, sous la forme de verres massifs et en couches minces, nous montrerons qu'il est possible d'établir des corrélations entre la composition, la structure locale et les performances de ces couches minces. Nous étudierons également l'influence du traitement thermique de type solder-reflow sur sa structure locale et ses performances électriques.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de matériaux présentant une stabilité thermique améliorée, à savoir des verres borophosphate de lithium préparés à partir de cibles $x\text{LiBO}_2 : (1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4$. Après un rappel bibliographique sur les verres massifs appartenant à cette famille, incluant l'anomalie du bore et l'effet de double formateur, nous décrivons les premières études menées sur ces matériaux préparés sous forme de couches minces. Nous montrerons en particulier comment la composition influence leur structure locale et leurs propriétés électriques. Nous vérifierons en dernier lieu que ces verres sont peu affectés par le traitement thermique.

Pour finir, dans le cinquième chapitre, nous décrivons les différentes études menées sur les couches minces, puis sur les interfaces et enfin sur les microbatteries complètes de type $\text{TiOS}/\text{LiPONB}/\text{Li}$ dans le cadre de l'ANR MatetPro EFiMi. Nous aborderons également les méthodes d'échantillonnage qui ont dû être mises au point afin de mener à bien nos études.

Références bibliographiques

- [1] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, "Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell," *Solid State Ionics*, vol. 9-10, pp. 1445–1448, Dec. 1983.
- [2] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, "New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries," *Materials Science and Engineering B*, vol. 3, pp. 19–23, July 1989.

CHAPITRE I :

ETAT DE L'ART SUR LES MICROBATTERIES AU LITHIUM

Rigoureusement une batterie est une juxtaposition d'éléments quels qu'ils soient ; par extension une batterie d'accumulateurs est une juxtaposition d'accumulateurs. Bien qu'impropre nous utiliserons les termes batterie ou microbatterie qui sont maintenant d'un usage courant et qui dérivent des anglicismes « battery » ou « microbattery ». Dans ce cas, ces termes ne désignent qu'un seul élément d'accumulateur.

I. Principe de fonctionnement et spécificités

Une microbatterie est un générateur électrochimique secondaire, c'est-à-dire un dispositif capable de transformer réversiblement l'énergie chimique en énergie électrique, contrairement aux générateurs primaires, qui une fois déchargés, ne sont plus utilisables. Elle fonctionne comme un accumulateur conventionnel (figure I.1).

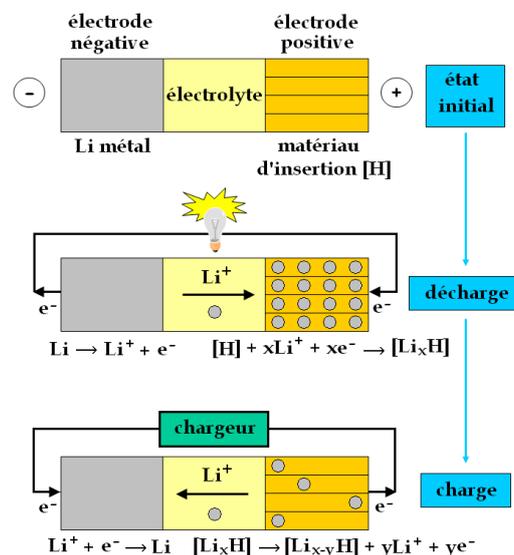
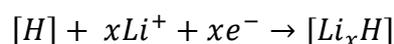


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium métal

La partie active est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte solide. Au cours de la décharge, à l'électrode négative (généralement du lithium métallique), la réaction d'oxydation libère des ions Li^+ au sein de l'électrolyte et des électrons dans le circuit externe. Les ions Li^+ migrent à travers l'électrolyte solide qui est un conducteur ionique et un isolant électronique. Ils s'insèrent dans le matériau hôte $[H]$ (électrode positive), en captant des électrons via le circuit extérieur selon la réaction suivante :



Selon la nature chimique du matériau hôte, ce transfert d'électrons induit par exemple la réduction d'ions de métaux transition et/ou d'anions (*paires disulfures*) qui le constituent. Le passage des électrons dans le circuit externe génère un courant électrique. Ainsi l'énergie

stockée sous forme chimique grâce aux demi-réactions électrochimiques spontanées se produisant aux électrodes est restituée sous forme électrique. Lors de la charge, les phénomènes d'oxydo-réduction inverses ont lieu. Il est donc nécessaire que le matériau hôte soit un conducteur mixte, c'est-à-dire qu'il conduise à la fois les ions et les électrons. Afin d'éviter tout phénomène d'auto-décharge, l'électrolyte doit être un conducteur ionique et un isolant électronique.

Une microbatterie se définit comme un accumulateur tout solide miniaturisé préparé par dépôts successifs de différentes couches dont l'aire varie de quelques mm² à quelques cm², l'épaisseur ne dépassant pas 15 µm et qui permet de fournir de faibles puissances (du nW au mW). L'empilement comprend les collecteurs de courant, des couches barrières, les couches actives et l'encapsulation qui permet de protéger l'ensemble de la batterie, tout particulièrement la couche de lithium de l'air ambiant (figure I.2).

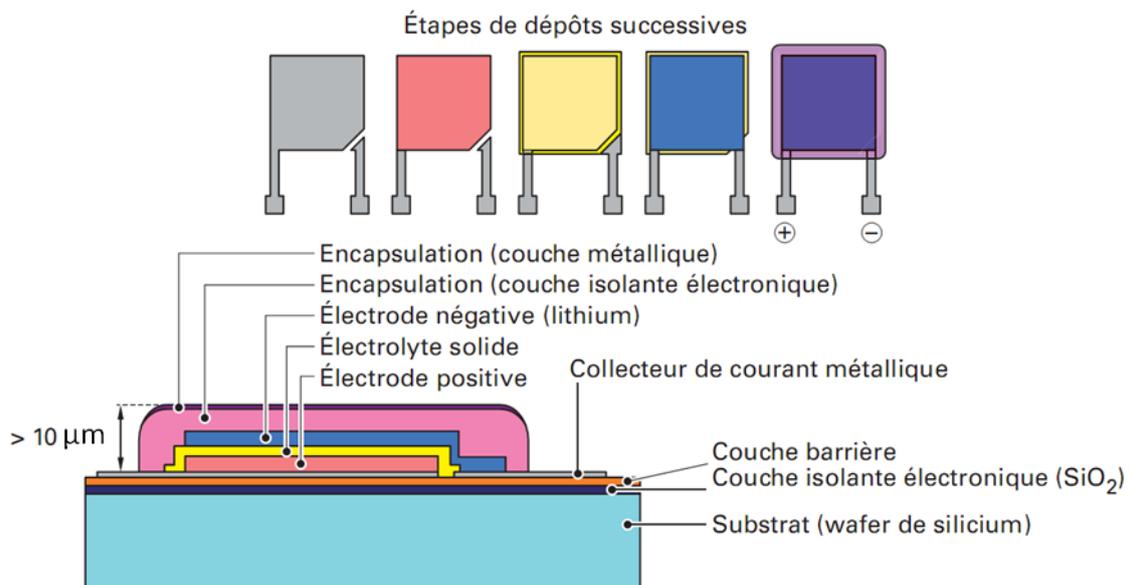


Figure I.2 : Vue en coupe schématique d'une microbatterie

Ainsi, les microbatteries présentent certaines spécificités par rapport aux accumulateurs dits "conventionnels". Tout d'abord, la préparation d'une microbatterie se fait par dépôts successifs de couches minces et nécessite donc l'utilisation de techniques spécifiques pour les préparer. La pulvérisation cathodique et l'évaporation sont les deux techniques de PVD (Physical Vapor Deposition) les plus utilisées. En fonction des applications visées, ces systèmes peuvent être déposés sur un substrat flexible ou rigide (wafer de silicium) et éventuellement être intégrés comme un composant classique de la

microélectronique, à condition qu'ils soient compatibles avec le traitement thermique nécessaire au processus de soudage habituellement utilisé, appelé solder-seflow (qui nécessite un passage à 260 °C pendant quelques secondes) (figure I.3).

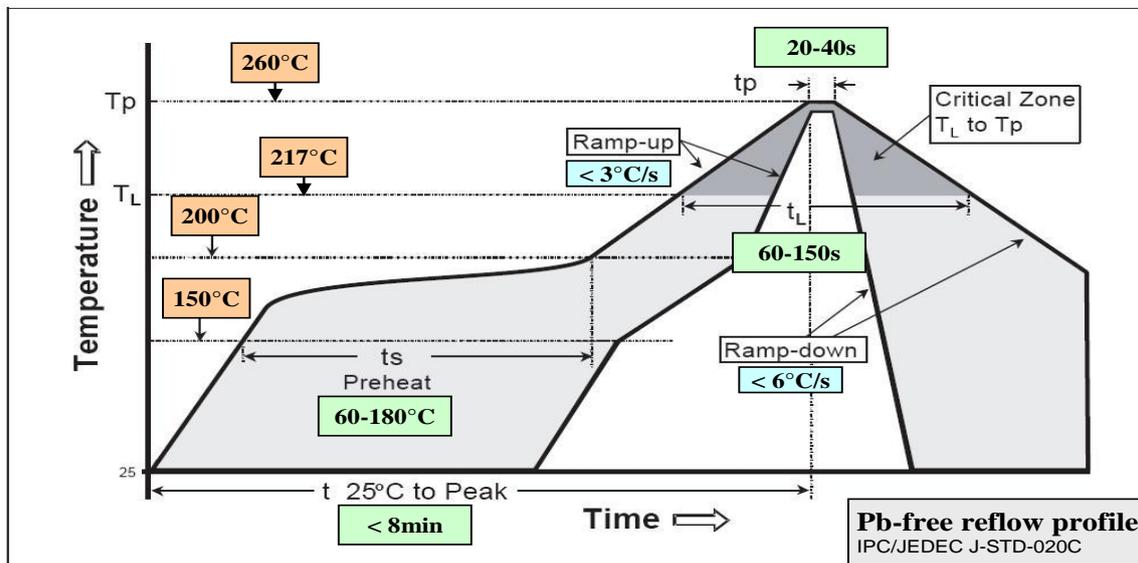


Figure I.3 : Profil de refusion « solder-reflow » pour alliages sans plomb (spécifications JEDEC J-STD-020C)

Par ailleurs, de tels systèmes nécessitent l'utilisation de matériaux actifs spécifiques. La principale spécificité provient de la nature de l'électrolyte. En effet, afin de réaliser un système monolithique, un électrolyte inorganique généralement vitreux est utilisé. Cependant, il limite les performances de la microbatterie à basse température du fait de sa faible conductivité ionique ($\sim 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) (environ 1000 fois plus faible que celle des électrolytes liquides) et de son énergie d'activation élevée ($\sim 0,5 \text{ eV}$). Néanmoins, il permet le stockage de l'énergie sur une longue durée grâce à sa faible auto-décharge résultant de sa faible conductivité électronique ($10^{-13} - 10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$). De plus, sa bonne stabilité électrochimique (souvent supérieure à 5 V vs Li/Li⁺) permet un nombre de cycles important. L'utilisation d'un électrolyte solide constitue un gain indéniable en termes de sécurité et de gain environnemental par rapport à l'utilisation d'un électrolyte liquide.

Dans les accumulateurs conventionnels à électrolyte liquide, l'utilisation du lithium métallique comme électrode négative est prohibée du fait de sa redéposition sous forme dendritique lors de la recharge induisant des risques de court-circuit. L'utilisation d'un électrolyte solide permet de s'affranchir de ce problème et permet ainsi l'utilisation de lithium métallique dans les microbatteries.

Les performances des microbatteries peuvent être évaluées selon divers critères :

- la capacité surfacique ($\mu\text{Ah.cm}^{-2}$) ou volumique ($\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$),
- la cyclabilité,
- la durée de vie calendaire,
- l'auto-décharge,
- la tenue en température,
- le courant maximal applicable et le potentiel de fonctionnement.

La capacité de la microbatterie reste le critère le plus important, il dépend des performances intrinsèques des matériaux actifs. Contrairement aux accumulateurs conventionnels pour lesquels la capacité est rapportée à la masse du système ou à la masse du matériau actif, cette dernière est rapportée à la surface ou au volume dans le cas de microbatteries, la masse de la partie active étant très faible par rapport à la masse totale incluant le substrat et l'encapsulation. A l'heure actuelle, les meilleures capacités sont de l'ordre de 100 à 200 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$ [1]. Ces capacités peuvent être améliorées en augmentant l'épaisseur du matériau d'électrode positive, en remplaçant le matériau d'insertion par un autre matériau comme un matériau de conversion ou en empilant plusieurs microbatteries. Néanmoins, l'épaisseur des couches actives est limitée à quelques micromètres afin d'assurer une bonne diffusion des ions et des électrons. Par ailleurs, certains matériaux présentent une large variation volumique au cours du cyclage en fonction du taux de lithium inséré, ce qui peut induire des contraintes mécaniques importantes susceptibles de conduire à des craquelures ou à une exfoliation. Afin d'améliorer la capacité de ces systèmes, des architectures 3 D sont également étudiées [2].

Des études récentes tendent à développer des systèmes massifs tout solide, notamment par SPS (Spark Plasma Sintering). L'épaisseur totale dans ce cas étant de l'ordre de la centaine de micromètres, on ne peut plus véritablement parler de microbatteries.

D'excellentes performances en termes de cyclabilité avec plus de 10000 cycles réalisés constituent un avantage indéniable des microbatteries.

L'utilisation d'un électrolyte solide permet de minimiser sa réactivité vis-à-vis des électrodes et ainsi augmenter la durée de vie calendaire de ces systèmes. Outre les performances intrinsèques des matériaux actifs (diffusion des ions lithium et/ou des électrons), la nature des interfaces entre les électrodes et l'électrolyte régit certains paramètres comme le courant maximal pouvant être appliqué aux bornes de la microbatterie. La densité de courant est de l'ordre de 10 à 100 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ en cyclage avec des pics possibles à quelques mA.cm^{-2} . A faible courant (moins de 10 $\mu\text{A.cm}^{-2}$), la capacité mesurée renseigne sur

la capacité intrinsèque des matériaux actifs, alors qu'à plus fort courant, les effets de polarisation et de résistivité la réduisent. Il est à noter que la densité de courant maximale est également imposée par la faible conductivité ionique de l'électrolyte. En effet, si l'on considère un électrolyte d'une épaisseur de $1\ \mu\text{m}$, d'une surface de $1\ \text{cm}^2$ et présentant une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-6}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, une résistance de $100\ \Omega$ est alors générée. Ainsi, la densité de courant appliquée maximale est de $1\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ si l'on souhaite limiter le saut de potentiel à $0,1\ \text{V}$. Pour réaliser des charges rapides ou abaisser la température de fonctionnement, il faudrait utiliser des électrolytes 10 à 100 fois plus conducteurs comme les sulfures ou les oxysulfures plus difficiles à préparer d'un point industriel en raison de leur forte hygroscopicité.

Comme pour les accumulateurs conventionnels, le potentiel de fonctionnement est principalement déterminé par le couple d'électrodes utilisé.

II. Les matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium

Les caractéristiques et les performances d'une microbatterie sont essentiellement déterminées par les matériaux actifs. Les matériaux individuels doivent se déposer rapidement et posséder des propriétés mécaniques et électriques adéquates sous forme de couches minces. Par ailleurs, ces matériaux doivent être compatibles entre eux, ce qui suppose l'absence totale de réactions chimiques parasites et des propriétés thermo-mécaniques proches (tels que le coefficient d'expansion thermique...). La notion de coût des matériaux intervient de façon moins importante que pour les batteries conventionnelles, les quantités utilisées étant bien plus faibles. Enfin, la différence de potentiel résultant du couple choisi dépend du type d'application envisagée.

II.1. Les matériaux d'électrode négative

Dans les microbatteries au lithium, l'électrode négative la plus répandue est le lithium métallique. Ce matériau présente l'avantage de pouvoir être aisément déposé par évaporation thermique (bien que cette technique de dépôt différente de celle des autres couches l'empilement puisse être un handicap au niveau industriel) et d'être par définition un conducteur métallique. Son usage est adapté dans le cas présent du fait de la présence d'un électrolyte solide qui limite fortement la formation de dendrites, et inhibe leur propagation jusqu'à l'électrode positive. Du fait de son fort pouvoir réducteur ($E_0 = -3,04\ \text{V}/\text{ENH}$), il permet une association avec une large gamme de matériaux d'électrode positive (dans l'état

oxydé ou réduit) et l'obtention de cellules correspondantes couvrant une vaste fenêtre de tension de fonctionnement (1.5-5.0V). Sa capacité volumique de $206 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ reste moyenne du fait de sa faible densité. Elle est cependant 2 à 3 fois supérieure à celle de la plupart des matériaux d'électrode positive. Il offre une bonne cyclabilité, dépassant plusieurs milliers de cycles. Le lithium étant fortement hygroscopique, c'est-à-dire qu'il réagit instantanément avec l'eau produisant de l'oxyde, puis de l'hydroxyde de lithium, il est nécessaire d'encapsuler la microbatterie.

Le procédé de connectique "solder reflow" nécessite un passage à une température proche de 260°C (pendant quelques dizaines de secondes), température nettement supérieure au point de fusion du lithium (181°C).

De ce fait différents matériaux sont donc étudiés afin de remplacer le lithium et ainsi envisager une technologie de type lithium-ion. Pour ce faire, ce matériau doit posséder les caractéristiques suivantes :

- une capacité réversible élevée,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- un potentiel d'insertion et de désinsertion relativement bas,
- une bonne cyclabilité,
- une bonne conductivité ionique et électronique
- une température de fusion $> 300^\circ\text{C}$

L'utilisation de carbones de type graphite ou coke couramment utilisés dans les accumulateurs conventionnels n'a pas pu être transposée dans le cas de couches minces en raison de la difficulté à les préparer sous forme de couches minces. Néanmoins, certaines couches minces de nanotubes de carbone de type MWNT (multi walls nano tube) ont pu être déposées par CVD mais le contact avec l'électrolyte solide n'est pas de bonne qualité.

Des alliages à base de lithium à partir des éléments Al, Si, Ge, Sn ont été envisagés [3]. A température ambiante, les capacités spécifiques théoriques sont respectivement de 268 pour Al (LiAl), 834 pour Si ($\text{Li}_{1.5}\text{Si}_4$)*, 740 pour Ge ($\text{Li}_{1.5}\text{Ge}_4$) et $726 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ pour Sn ($\text{Li}_{2.2}\text{Sn}_5$) avec des potentiels de travail autour de $0,4 - 0,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Cette formation d'alliages par voie électrochimique implique des variations volumiques importantes entre l'état initial et l'état lithié, pouvant atteindre 300%. Cette variation volumique induit une

*En toute rigueur, il faudrait comparer la capacité volumique du Li ($206 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) avec celle de l'alliage riche en lithium. Dans le cas de $\text{Li}_{1.5}\text{Si}_4$, la capacité théorique vaut $219 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ et est par conséquent très voisine de celle du lithium.

mauvaise tenue en cyclage, particulièrement lorsque celui-ci est réalisé dans un électrolyte liquide. Cependant des résultats récents ont été obtenus au laboratoire sur des couches minces de Si cyclées avec un électrolyte solide (LiPON) montrant une excellente tenue en cyclage sans perte de capacité sur plus de 1500 cycles dans ces conditions [4].

Pour limiter ces problèmes, l'association d'un matériau alliable et d'un matériau non-alliable susceptible d'accommoder les contraintes intervenant durant la décharge a été envisagée. Ceci a pu être réalisé par co-dépôt de Si-Cu et Si-Co [5] ou bien par dépôt de couches successives alternées de Si-Fe et Si-Co [6]. Des matériaux à base d'étain (Sn_3N_4 , SnO_xN_y , $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$) et/ou de silicium (SiTON oxynitride d'étain et de silicium) ont également été envisagés. Dans ce cas, la première réduction du composé implique une étape irréversible correspondant à la formation de Li_2O ou Li_3N avant d'initier la formation de l'alliage, ce qui est un inconvénient [7] et limite les performances du lithium.

Des oxydes à base de titane peuvent être envisagés comme par exemple TiO_2 [8], LiTi_2O_4 [9] et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [10] qui intercalent de manière réversible du lithium. Ils fonctionnent à des potentiels relativement élevés d'environ 1,5 V vs Li^+/Li pour des capacités massiques de l'ordre de 100 à 200 mAh.g^{-1} qui sont faibles par rapport aux autres matériaux étudiés. Par ailleurs, des études ont été menées au sein du groupe sur des couches minces de type LiNiVO_4 qui possèdent une capacité de l'ordre de 1100 mAh.g^{-1} [11] mais ont un potentiel d'insertion un peu élevé.

Des microbatteries dites "lithium free", c'est-à-dire sans lithium métallique, peuvent être réalisées. Dans ce cas, l'électrode de lithium métallique est générée électrochimiquement *in situ* sur le collecteur de courant en cuivre à partir des ions lithium extraits de l'électrode positive (LiCoO_2) lors de la première charge [12]. Cette configuration peut rendre la microbatterie compatible avec le processus de souder – reflow du fait l'absence de lithium métallique à l'état initial. Néanmoins, lors de leur fonctionnement, ces systèmes présentent une perte de capacité de 45 % au premier cycle. De plus, des études par microscopie électronique à balayage ont montré que la couche de lithium métallique ainsi formée n'est pas continue.

II.2. Les matériaux d'électrode positive

Le matériau d'électrode positive doit respecter un certain nombre de critères :

- une bonne conductivité ionique permettant la diffusion des ions Li^+ de la surface vers le cœur du matériau,

- une bonne conductivité électronique,
- une capacité volumique élevée,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- un potentiel standard suffisamment élevé par rapport à celui de l'électrode négative afin d'atteindre une différence de potentiel adaptée à l'application envisagée,
- peu de modifications structurales lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium, conduisant à une bonne réversibilité de la réaction.

Tout matériau d'électrode positive d'un accumulateur au lithium conventionnel est potentiellement utilisable. Cependant, la possibilité offerte dans le cas des microbatteries d'utiliser une électrode négative au lithium, les tensions d'alimentation inférieures à 3 V requises pour un certain nombre d'applications visées et la non-pertinence des critères gravimétriques dans le cas des microbatteries font que au final les matériaux retenus pour les microbatteries diffèrent généralement de ceux habituellement utilisés dans les accumulateurs massifs. Ainsi, les principaux matériaux utilisés dans les microbatteries sont : V_2O_5 , TiO_yS_z , $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$

Les premières électrodes utilisées dans les microbatteries au lithium (1983) furent des couches minces de TiS_2 (ou TiO_yS_z) [13]. TiS_2 pur est très difficile à préparer sous forme de couche mince en raison de la forte réactivité du titane avec l'oxygène. Par pulvérisation cathodique d'une cible de TiS_2 , on obtient systématiquement un oxysulfure de titane TiO_yS_z (avec $y+z \sim 2$ à 3), sa composition exacte dépendant des conditions de préparation. L'oxygène, toujours présent, provient d'une part du matériau de départ utilisé pour préparer la cible (6 à 7% en masse quelle que soit la pureté annoncée par le fournisseur) et de traces résiduelles d'eau dans la chambre de pulvérisation. Cette couche, nommée TiOS, d'une épaisseur comprise entre 1 et 4 μm peut également être déposée par pulvérisation cathodique réactive en partant d'une cible de titane sous atmosphère d'argon et de sulfure de dihydrogène (H_2S). Le TiOS peut être déposé sur tout type de substrat à température ambiante. Une couche mince amorphe $TiO_{0,6}S_{2,8}$ peut intercaler réversiblement 4 ions Li^+ par groupement formulaire à une densité de courant de $3 \mu A.cm^{-2}$ et dans une très large fenêtre de potentiel $0,5 - 3 V/Li^+/Li$ [14]. La capacité volumique en décharge après 30 cycles peut atteindre plus de $100 \mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$. Ce matériau présente l'avantage d'absorber les variations de volume induites lors du cyclage grâce à sa morphologie colonnaire et une densité bien plus faible que le TiS_2 cristallisé. Ce matériau est également un bon conducteur électronique et permet une diffusion rapide des ions Li^+ . Sa résistance interne faible devant

celle de l'électrolyte solide de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ est également un avantage. L'inconvénient majeur de ce matériau est son hygroscopicité, et sa stabilité thermique (comme nous le verrons dans le chapitre III).

Des matériaux comme LiCoO_2 [15, 16], LiMn_2O_4 [15, 17, 18] ou encore LiNiO_2 présentent l'avantage d'être moins hygroscopiques, mais leurs bonnes performances liées à leur cristallinité impliquent un recuit entre 400 et 700 °C : ce traitement thermique est incompatible avec de nombreux substrats.

L'oxyde de vanadium, V_2O_5 , présente une capacité spécifique des plus attractives, $123 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, pour une fenêtre de potentiel de $3,7 - 1,5 \text{ V}/\text{Li}^+/\text{Li}$ [19], et ne nécessite pas de traitement thermique pour être performant [19-21].

II.3. Les matériaux d'électrolyte solide

Le rôle de l'électrolyte est d'assurer le transport des ions lithium entre l'électrode négative et l'électrode positive, tout en les isolant électriquement. Il doit ainsi respecter un certain nombre de critères :

- une conductivité ionique élevée ($\sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), une conductivité électronique faible ($\sim 10^{-13} - 10^{-14} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et une énergie d'activation faible ($\sim 0,5 \text{ eV}$) afin d'assurer le transport ionique même à basse température et limiter les phénomènes d'auto-décharge,
- une large fenêtre de stabilité électrochimique ($\sim 5 \text{ V}$ vs Li/Li^+) afin d'éviter d'éventuelles réactions de l'électrolyte aux interfaces lors de l'utilisation de la microbatterie qui pourraient entraîner une augmentation de sa résistance interne,
- une compatibilité chimique avec les matériaux d'électrode
- une bonne stabilité thermique permettant le passage au solder-reflow et l'utilisation de la microbatterie dans une large gamme de température,
- une bonne aptitude à être déposé par pulvérisation cathodique.

Les électrolytes solides sous forme de couches minces utilisés dans les microbatteries dérivent des verres massifs. Ces verres comprennent :

- un formateur de réseau vitreux (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 ,...),
- un modificateur (Li_2O),
- parfois un sel dopant (LiI , Li_2SO_4 ,...).

La conductivité ionique d'un verre est liée à la concentration et à la mobilité des porteurs de charge mobiles. La majorité des électrolytes utilisés dans les microbatteries sont des verres conducteurs ioniques à base d'oxydes ou de sulfures préparés par pulvérisation cathodique. Ces matériaux possèdent des conductivités de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} S.cm⁻¹, inférieures à celles des électrolytes liquides (10^{-2} S.cm⁻¹), mais dont la valeur est compensée par leur faible épaisseur.

Tout comme pour les matériaux massifs, les meilleures conductivités ioniques sont obtenues avec des couches minces de verres soufrés. A titre d'exemple, citons le système B₂S₃-Li₂S-LiI avec une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-3} S.cm⁻¹ [22, 23] Li₂S-Ga₂S₂-P₂S₅ avec une conductivité ionique de $1,7 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ préparé par PLD (Pulsed laser deposition) qui possède la structure *thio-LiSiCON*, Li₂S-GeS₂-Ga₂S₃ [24] préparé par pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF) avec $\sigma_i = 10^{-4}$ S.cm⁻¹ à 25°C, ou bien les verres d'oxysulfures LiI-Li₂S-P₂S₅-P₂O₅ [25] également préparés par pulvérisation radio-fréquence avec $\sigma_i = 2,5 \cdot 10^{-5}$ S.cm⁻¹. Même si le remplacement de l'oxygène par le soufre plus polarisable peut augmenter de trois ordres de grandeur la conductivité ionique, les couches minces de sulfures sont très hygroscopiques et donc difficiles à utiliser d'un point de vue industriel.

Le matériau le plus utilisé actuellement en tant qu'électrolyte solide dans les microbatteries est le LiPON, préparé par pulvérisation cathodique. Ce matériau fut préparé pour la première fois par Bates [26] sous forme de couches minces. Ce dernier s'est basé sur des travaux menés sur des verres massifs montrant que l'incorporation d'azote dans le réseau vitreux améliorerait la conductivité ionique. Ainsi les couches minces de LiPON sont préparées par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de Li₃PO₄ sous un plasma d'azote. La composition chimique du matériau ainsi que ses propriétés électriques dépendent intimement des conditions de dépôt. Le LiPON possède de meilleures propriétés chimiques, électriques et mécaniques que Li₃PO₄. En effet, la conductivité ionique passe de $7 \cdot 10^{-8}$ S.cm⁻¹ à température ambiante pour Li₃PO₄ à $3,3 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ pour un LiPON de formule chimique Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,46} [27]. Le LiPON regroupe ainsi toute une gamme de compositions de type Li_xPO_yN_z avec x compris entre 2,1 et 4,4 ; y entre 1,3 et 4,5 ; z entre 0 et 1,4.

Récemment, quelques études ont montré l'intérêt des électrolytes solides boratés [28, 29]. Ils offrent des performances voisines des électrolytes solides phosphatés avec une meilleure stabilité en température : une couche mince de composition Li_{3,09}BO_{2,53}N_{0,52} obtenue à partir d'une cible de composition 3Li₂O-B₂O₃ sous plasma d'azote présente une

conductivité ionique de $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante avec une énergie d'activation de 0,49 eV [29].

La pulvérisation cathodique offre une vitesse de trempe très rapide permettant d'étendre les domaines vitreux. La composition $0,3[0,5 \text{ B}_2\text{O}_3-0,5 \text{ Li}_2\text{O}]-0,7 \text{ Li}_2\text{SO}_4$ a ainsi pu être obtenue par extension du domaine vitreux du système $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Li}_2\text{SO}_4$ avec une conductivité ionique de $3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ [30]. Si le dépôt est effectué sous plasma d'azote, une conductivité ionique de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ est obtenue [26], soit pratiquement d'une décade supérieure à celle du LiPON.

D'autres études ont montré qu'un verre comportant deux formateurs de réseau pouvait posséder une conductivité ionique améliorée par rapport à celle de chacun des formateurs sous forme vitreuse. Cet effet de double formateur a notamment été mis en évidence pour les couches de LiSiPON, la conductivité ionique d'une couche mince de composition $\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ obtenue à partir d'une cible de composition $0,25[0,8 \text{ P}_2\text{O}_5-0,2 \text{ SiO}_2]-0,75 \text{ Li}_2\text{O}$ sous plasma d'azote est de $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ [31]. Malgré ses bonnes performances, son utilisation est limitée du fait de sa mauvaise stabilité vis-à-vis du lithium métallique.

Des couches minces amorphes de composition $\text{Li}_{1,0}\text{SO}_{1,3}\text{N}_{0,3}$ ont également été préparées sous plasma d'azote à partir d'une cible de Li_2SO_4 qui est un dopant et non un formateur de réseau [32]. Malgré une conductivité ionique élevée de $2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, ces matériaux sont fortement métastables et ont tendance à cristalliser partiellement.

II.4. Les couches d'encapsulation

Les incompatibilités d'enchaînement de différentes séquences de dépôts, notamment celle du dépôt de LiPON réalisé sous pression partielle d'azote sur un dépôt préalable de lithium métallique, font que la dernière couche mince de l'empilement des microaccumulateurs est le lithium. Sa réactivité extrême vis-à-vis de l'humidité et de l'oxygène implique la nécessité d'une encapsulation imperméable à l'air environnant et surtout à l'humidité afin d'assurer la longévité du dispositif. Plusieurs systèmes sont envisageables pour assurer l'encapsulation, tel que le collage par laminage d'un film composé d'un polymère thermo-adhésif d'une épaisseur de 15 à 25 μm et d'un film d'aluminium d'une épaisseur de 10 à 20 μm .

Une autre méthode consiste à préparer un dépôt multicouches comportant un polymère jouant le rôle d'isolant électrique, chimique et thermique et permettant de réduire la rugosité puis un dépôt de couches métalliques barrières permettant d'assurer une bonne étanchéité. Ce type d'encapsulation a notamment été développé pour les OLED et porte le nom de procédé Barix®.

La quasi-totalité des options choisies pour réaliser une encapsulation efficace implique l'utilisation de multicouches polymère/film inorganique ou métallique [33], tels que des résines époxy, de la polyuréthane, du mica, SiO₂, SiN_x,

Les microbatteries conçues pour être compatibles avec le Solder-reflow sont en principe conditionnées comme des composants électroniques standard, c'est-à-dire incorporées dans une matrice époxy (produits STMicroelectronics ou Cymbet par exemple). Ce conditionnement standard ne peut cependant pas être considéré pour l'instant comme une encapsulation proprement dite du fait de la perméabilité de l'époxy à l'eau et l'oxygène, mais celui-ci assure de fait le maintien de l'intégrité physique de la microbatterie.

III. Les prototypes de microbatteries au lithium

III.1. Les réalisations académiques

Au début des années 1980 [13], Kanehori et al. ont développé la première microbatterie au lithium de type Li/Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O₄/TiS₂. L'électrode positive de TiS₂ était alors préparée par dépôt chimique en phase vapeur, l'électrolyte par pulvérisation radiofréquence et le lithium par évaporation. Cyclée entre 1,5 et 2,5 V/Li, cette première microbatterie présentait une capacité de 191 mAh.g⁻¹ pour une densité de courant de 16 µA.cm⁻².

En 1989, Levasseur et al. se sont intéressés au système électrochimique tout solide Li/0,31Li₂SO₄-0,31Li₂O-0,38B₂O₃/TiO_{0,5}S_{1,4} [34]. Les couches minces d'oxysulfure de titane ont été cyclées entre 0,5 et 2,5 V/Li sous une densité de courant de 50 µA.cm⁻². Une capacité moyenne de 132 mA.h.g⁻¹ a été atteinte après 600 cycles.

Les étapes les plus remarquables sont les suivantes :

- ✓ **1992** : élaboration d'un nouvel électrolyte, le LiPON [26, 27], un verre phosphate oxynitruré. Il présente de bonnes propriétés de conductivité ionique de l'ordre de 3.10⁻⁶ S.cm⁻¹

- ✓ **1996** : premières microbatteries au lithium utilisant une couche mince de type LiCoO_2 en tant qu'électrode positive [35]. La plupart des entreprises (principalement des start-ups américaines) qui s'intéressent au développement industriel des microbatteries au lithium s'appuient sur les travaux de Bates et al. concernant LiCoO_2 [36]
- ✓ **2000** : développement d'une microbatterie "sans lithium" où l'électrode positive est un oxyde lithié LiCoO_2 et le lithium est électrodéposé sur le collecteur de courant anodique lors de la charge [12]
- ✓ **2003** : nouvelles architectures tridimensionnelles, les microbatteries 3D, afin d'augmenter le rapport surface/volume des électrodes et ainsi la capacité surfacique [37-39].

En effet, les microbatteries en configuration 2D sont limitées en termes d'énergie disponible et ne permettent pas d'alimenter des MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) utilisés dans les accéléromètres, les capteurs de pression, la communication sans fil. Comme nous l'avons vu précédemment, la capacité d'une microbatterie est directement liée à la surface des matériaux actifs. L'une des possibilités pour augmenter leur capacité est d'empiler des microbatteries 2D en série. Une autre solution consiste à préparer des microbatteries 3D en réalisant la texturation des électrodes afin d'augmenter le rapport surface sur volume. Actuellement, deux types d'architectures ont été envisagés :

- des plots cylindriques verticaux interdigités ou non, ou des plaques interdigitées avec une structure « multicouche » de la microbatterie autour des plots (figure I.4),

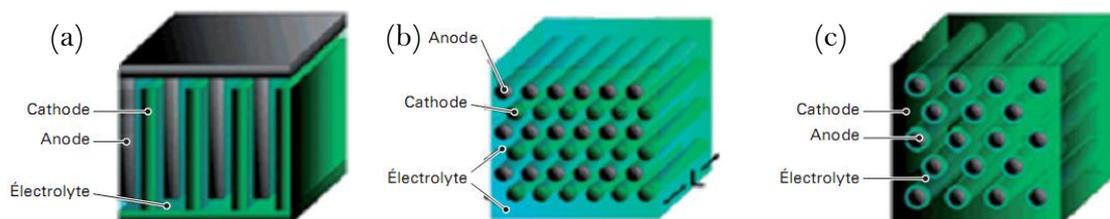


Figure I.4 : Différentes architectures 3D avec des plots connectés au substrat (ref) : (a) plaques interdigitées ; (b) plots d'électrodes négatives et positives interdigités séparés par un électrolyte ; (c) arrangement concentrique de plots d'électrode négative recouverts par un électrolyte séparés par le matériau d'électrode positive [2]

- des dépôts d'électrodes et d'électrolyte dans un substrat troué (figure I.5).

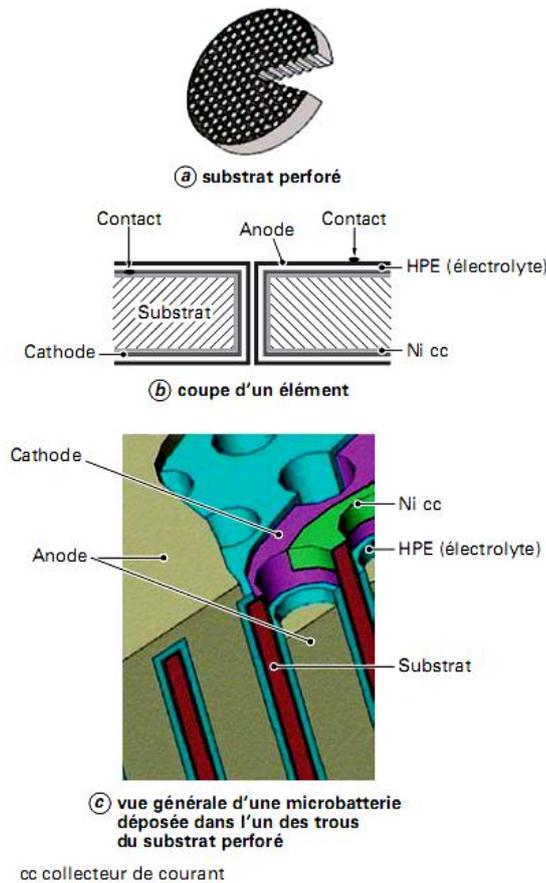


Figure I.5 : Schéma représentatif de l'empilement des différentes couches constituant la microbatterie dans les trous d'un substrat perforé [39]

Le laboratoire Philips Natlab s'est lancé dans le développement de ces microbatteries 3D par des procédés de type CVD [40]. La démarche entreprise est de texturer le wafer Si (figure I.5) puis d'effectuer le dépôt de couches barrières, d'un collecteur de courant, d'une électrode en Si, d'un électrolyte solide, d'une électrode positive LiCoO_2 et d'un deuxième collecteur de courant par ALD (atomic layer deposition) conforme. A l'heure actuelle, aucun système complet n'a été réalisé. Il semble difficile d'assurer un contact uniforme entre l'électrolyte solide et les électrodes texturées.

Le tableau I.1 regroupe les principaux empilements tout solide étudiés jusqu'à présent (la liste des travaux mentionnés n'est pas exhaustive).

Electrode negative	Electrolyte	Electrode positive	Pot.(V)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Capacité	Réf.
Li (EV)	$\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ (SP)	TiS_2 (CVD)	2.5	16	45-150 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[13]
Li (EV)	$\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ (SP)	TiS_2 (PECVD)	2.5	16-30	45-150 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[41]
Li (EV)	$\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ (SP)	$\text{WO}_3, \text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (SP)	1.8-2.2	16	60-92 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[6]
Li (EV)	$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (SP)	TiO_yS_z (SP)	2.6	1-60	40-150 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[34]
Li (EV)	0.44 $\text{LiBO}_2\text{-0.56B}_2\text{O}_3$ (MBD)	In_2Se_3 (MBD)	1.2	0.1	-----	[42]
Li (EV)	$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ (SP)	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$	2.8-3.1	0.5-2	-----	[43]
Li (EV)	$\text{Li}_{6.1}\text{V}_{0.61}\text{Si}_{0.39}\text{O}_{5.36}$ (SP)	$\text{MoO}_{2.89}$ (SP)	2.8	20	60 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[44]
Li (EV)	$\text{Li}_{6.1}\text{V}_{0.61}\text{Si}_{0.39}\text{O}_{5.36}$ (SP)	LiMn_2O_4 (SP)	3.5-5	10	33.3 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[45]
Li/LiI (EV)	$\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ (SP)	TiS_2 (SP)	1.8-2.8	300	70 mAh/cm^3	[25]
Li (EV)	LiBP, LiPON (SP)	LiMn_2O_4 (SP)	3.5-4.5	70	100 mAh/g	[46]
Li (EV)	LiPON (SP)	$\text{Li-V}_2\text{O}_5$ (SP)	1.5-3	2-40	10-20 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[17]
Li (EV)	LiPON (SP)	LiMn_2O_4 (SP)	4-5.3	10	10-30 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[18]
Li (EV)	LiPON (SP)	LiCoO_2 (SP)	4.2-2.0	50-400	35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[35]
Li (EV)	LiPON (SP)	$\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{2-x}\text{O}_2$ (SP)	4-3.5	1-10	100 mAh/g	[47]
Li (EV)	LiPON (SP)	LiMn_2O_4 (SP)	4.5-2.5	2-40	11-81 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[48]
$\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.20}\text{N}_{1.72}$	LiPON (SP)	LiCoO_2 (SP)	2.7-4.2	5000	340-450 mAh/g	[7]
Li (EV)	LiPON (SP)	LiMn_2O_4 (SP)	4.3-3.7	800	45 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$	[49]
Cu	LiPON (SP)	LiCoO_2 (SP)	4.2-3.5	1-5	130 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[12]
$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (SP)	LiPON (SP)	V_2O_5 (SP)	3.5-3.6	10	6 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[50]
V_2O_5 (SP)	LiPON (SP)	LiMn_2O_4 (SP)	3.5-1	> 2	18 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[51]
$\text{Si}_{0.7}\text{V}_{0.3}$ (SP)	LiSiPON (SP)	LiCoO_2 (SP)	3.9-2.0	1500	50 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$	[52]
Li	LiPON	FePON	4-1.5		63 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$	[53]

Tableau I.1: Historique des différentes microbatteries au lithium reportées dans la littérature. La technique de préparation des différentes couches actives est indiquée entre parenthèses avec MBD : Molecular beam deposition, CVD : Chemical vapor deposition, SP : Sputtering, EV : Evaporation. Dans la majorité des cas, la capacité de la microbatterie est exprimée en $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (l'unité originale a parfois été conservée quand la conversion s'est avérée impossible).

III.2. Etat de l'art industriel

III.2.1. Les applications potentielles

- **Les sources d'énergie de secours:**

De nombreuses applications nécessitent une source d'énergie de secours qui permet d'alimenter des systèmes de stockage de données comme la mémoire SRAM (Static Random Access Memory) ou encore d'assurer le fonctionnement de l'horloge à temps réel (RTC pour real time clocking) comme pour les téléphones portables lors de la coupure du système général d'alimentation. Actuellement, ces sources d'énergie de secours sont des piles-boutons. Le gain de place étant un enjeu primordial dans la miniaturisation des systèmes, les microbatteries pourraient à terme remplacer ces piles-boutons.

- **L'alimentation des étiquettes intelligentes:**

L'identification par fréquence radio (RFID) intervient dans diverses applications liées à la collecte des péages autoroutiers à distance, au transport de colis, à la gestion de l'approvisionnement, à l'identification des animaux domestiques, à la gestion des ordinateurs dans une PME... Les systèmes RFID actifs sont constitués d'un récepteur et d'un transmetteur nécessitant une source d'énergie embarquée pour mesurer, sauvegarder ou transmettre des données. Actuellement la société Technopuce [54] commercialise des étiquettes équipées de batteries graphite/polymère/LiCoO₂ destinées à être utilisées dans les transports en commun pour suivre les colis ou vérifier la chaîne du froid des produits surgelés. Les microbatteries pourraient alimenter ces étiquettes RFID dont le marché va augmenter dans les prochaines années, mais pour cela elles devront répondre à un cahier des charges strict, notamment en termes de coût.

- **L'alimentation de microcapteurs autonomes:**

Les microcapteurs sont composés d'un capteur, d'un microprocesseur et d'un transmetteur, dont l'ensemble est susceptible de fonctionner sans fil. Soit une microbatterie présente suffisamment d'énergie pour faire fonctionner un tel système, soit elle doit être couplée à un système de récupération d'énergie solaire, vibrationnel ou thermique. Les performances actuelles des microbatteries ne leur permettent pas d'être la seule source d'énergie pour de telles applications. Néanmoins, en raison de leur faible autodécharge, de leur durée de vie et de leur rendement énergétique élevés, elles pourraient stocker l'énergie récupérée.

- **Les applications médicales:**

L'intégration des microbatteries à des dispositifs médicaux implantables permettra d'assurer un monitoring lors d'interventions chirurgicales, de délivrer des médicaments ou encore de sonder l'intérieur du corps humain (artères,...) à l'aide de dispositifs comportant une microcaméra ou des microcapteurs.

- **La sécurisation des cartes à puces:**

La sécurisation des cartes à puce est l'une des premières applications envisagées pour l'application des microbatteries. Leur présence permettrait d'éviter toute intrusion au niveau de la puce et ainsi rendrait plus sûre toute transaction.

III.2.2. Les principaux acteurs industriels

Quelques sociétés s'intéressent aux microbatteries et à leur production à l'échelle industrielle. La commercialisation de certains de ces systèmes – Cymbet en particulier – a débuté récemment. Les principales applications visées sont les étiquettes RFID actives, les capteurs autonomes ainsi que les cartes à puces. Toutes les sociétés se sont inspirées des travaux de J.B.Bates (ORNL : Oak Ridge National Laboratory) utilisant une électrode positive de LiCoO_2 et un électrolyte inorganique amorphe de type LiPON.

- **Oak Ridge micro-energy Incorporation [55]:**

Cette entreprise a été créée par J.B.Bates et dérive de l'ORNL. Les microbatteries sont fabriquées à partir d'une électrode positive amorphe ou cristalline de LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ou V_2O_5 , de lithium métallique en tant qu'électrode négative et de LiPON en tant qu'électrolyte solide. Le LiPON utilisé de composition $\text{Li}_{3+x}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ ($x \sim 0,2$) et de conductivité ionique de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ est un verre phosphate oxynitruré obtenu par pulvérisation cathodique sous azote à partir d'une cible de Li_3PO_4 . Les microbatteries à base de LiCoO_2 présentent des capacités de l'ordre de $100 \mu\text{Ah}$ entre 4,2 V et 3 V sous une densité de courant de 1 mA.cm^{-2} . Neudecker et al. ont apporté une amélioration technique en formant l'électrode négative de lithium in-situ sur un substrat en cuivre (microbatteries lithium-free) [12]. Néanmoins, ce type de microbatterie n'est pas viable à long terme en raison d'une couche de lithium non continue et d'une forte irréversibilité au cours des premiers cycles. En 1999 a été développée l'une des premières microbatteries lithium-ion à base d'oxynitride de silicium et d'étain (SiTON) en tant qu'électrode négative, de LiPON et

de LiCoO_2 [7]. Cette microbatterie est capable de supporter des densités de courant allant jusqu'à $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et la capacité réversible en décharge fournie par l'anode est d'environ $340 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une fenêtre de potentiel [4,2 V – 2,7 V]. Elle présente néanmoins de moins bonnes performances qu'avec une anode de lithium.

- **Infinite Power Solutions [56, 57, 58] :**

Cette société semble être la première à pouvoir produire des millions de microbatteries tout solide par an. Elle utilise également les brevets du laboratoire ORNL depuis 2001 : leurs microbatteries sont préparées par PVD. Leur dispositif appelé Thinergy, de type LiCoO_2 ou $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LiPON}/\text{Li}$, génère une capacité de $40 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (avec l'électrode positive en V_2O_5) sous une densité de courant de $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et cyclé entre 4,2 V et 3 V. Plus de 10000 cycles ont pu être réalisés avec ce type de microbatteries. L'autodécharge est estimé à 1 % par an. Plus récemment, certains systèmes de 0,7 mAh pour des dimensions $25,4\times 25,4\times 0,17 \text{ mm}$ permettraient de rivaliser avec les sources d'énergie de type supercondensateur ($\sim 1 \text{ F}$) sous de fortes densités de courant ($\sim 8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$). Dans tous ces systèmes, l'encapsulation est réalisée par laminage d'un film de polymère ajouté à un film aluminisé. L'électrode négative de lithium est préparée par évaporation. Dans le cas de système flexible, le substrat est un feuillard métallique. La société a récemment signé un accord avec Lockheed Martin, entreprise américaine de défense et de sécurité, afin d'utiliser ces microbatteries dans des produits à applications civiles et militaires.

- **Front Edge Technology [59, 60] :**

Cette société a été créée en 1994 et développe des microbatteries sur un substrat minéral souple (mica). L'empilement choisi ($\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$) vise à optimiser la densité de capacité surfacique, soit en augmentant l'épaisseur de l'électrode positive jusqu'à $17 \mu\text{m}$ (4,7 mAh sur un disque de 20 mm de diamètre, soit $1,5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$), soit en réalisant des microbatteries empilées. Les microbatteries Nanoenergy fournissent des capacités de $0,9 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ sous une densité de courant de 0,5 mA à 4,2 V mais présentent une perte de capacité supérieure à 10 % sur plus de 1000 cycles. La difficulté de l'encapsulation semble avoir été résolue par le collage de deux microbatteries en mettant en contact les parties supérieures. Cette société développe actuellement une chaîne de production destinée à produire 200000 microbatteries Nanoenergy de $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ par an. STMicroelectronics a récemment signé un accord commercial avec Front Edge Technology afin de commercialiser ces microbatteries NanoEnergy et de leur ouvrir un nouveau marché. Les applications visées

ont principalement trait au domaine médical (batteries implantables) et à celui des étiquettes RFID et des cartes à puces.

- **Nuricell/Ulvac [61, 62]:**

Ulvac est un fabricant d'appareillage pour le vide et a développé une chaîne de production pour microbatteries de type $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ livrable clef en main. Ce développement est réalisé en partenariat avec la société coréenne Nuricell qui a mis au point l'empilement flexible suivant : substrat/ $\text{MgO}/\text{Ti}/\text{Pt}/\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}/\text{Cu}$ ou Ni . L'encapsulation est assurée par une couche inorganique déposée entre deux couches de polyurée. Ces microbatteries fournissent une capacité de $50 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ lorsqu'elles sont cyclées entre 3,8 V et 2,7 V.

- **Cymbet [63, 64]:**

Cette entreprise, fondée en 2000 a reçu fin 2008, le trophée « Best of Sensors Expo 2008 », décerné par le journal Sensors, pour leur microbatterie EnerChip CC®. Cette batterie, de type $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\dots$ fonctionne entre 2,5 et 3,8 V et peut fournir jusqu'à 50-60 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ sur plus de 5000 cycles. Le matériau d'électrode négative est réalisé au cours de la première charge par le dépôt de lithium métallique sur le collecteur de titane. La microbatterie semble passer le solder reflow.

Chaque fabricant cherche à se distinguer par rapport à son concurrent : les microbatteries de Cymbet peuvent passer le solder reflow, celles de Front Edge Technology sont flexibles et possède une forte capacité et Infinite Power Solutions se focalise sur des microbatteries à bas coût et à forte densité de courant.

III.3. STMicroelectronics et industrialisation

Leader de longue date dans le domaine des technologies de puissance, STMicroelectronics réalise des investissements significatifs dans de nouvelles technologies d'énergie et des nano-matériaux afin de développer de nouvelles solutions miniaturisées pour le stockage de l'énergie et met tout particulièrement l'accent sur l'alimentation des produits électroniques portables. Depuis plusieurs années, le groupe recherche et développement (R&D) au sein du département Industriel et MultiSegment (IMS) de STMicroelectronics développe son savoir-faire et son expertise dans le domaine des microbatteries et des micropiles à combustible. La société dispose d'équipes de recherche à Tours (France) et à Catane (Italie) qui collaborent avec des instituts de recherche de ces deux pays.

STMicroelectronics cherche à proposer deux types de microbatteries sur le marché :

- une flexible à forte capacité, nommée HiCap EnFilm, dans le cadre d'un partenariat avec la société Front Edge Technology,
- une rigide considérée comme un composant classique de la microélectronique, nommée HiTemp EnFilm, capable de supporter trois fois le processus de solder-reflow dans le cadre d'un partenariat avec le CEA-LITEN (Grenoble) via la création d'un laboratoire commun.

III.3.1. STMicroelectronics et Front Edge Technology – HiCap EnFilm :

Le 7 mai 2009, STMicroelectronics, l'un des premiers fabricants mondiaux de circuits intégrés, a signé un accord commercial avec la société Front Edge Technology (FET) qui lui permet d'accéder à la technologie de batterie au lithium en couches minces NanoEnergy et ainsi offrir à la société californienne une large gamme de nouveaux marchés et de nouvelles applications (figure I.6).



Figure I.6 : Microbatterie HiCap EnFilm (LiCoO₂/LiPON/Li) de la société STMicroelectronics en partenariat avec la société Front Edge Technology

La flexibilité mais surtout la forte capacité surfacique résultant de la réalisation d'électrodes de LiCoO₂ 'épaisses' sont un des avantages clé de la technologie de microbatteries de FET (LiCoO₂/LiPON/Li). De plus, elles possèdent tout comme une durée de vie élevée avec plus de 1000 cycles pour une profondeur de décharge de 50 % et peuvent être chargées rapidement à 80 % de leur capacité nominale de 700 µAh en 15 minutes. A capacité de stockage d'énergie équivalente, ces microbatteries permettent de délivrer une puissance 10 à 20 fois supérieure à celle des piles boutons existantes. Leur tension nominale est de 3,9 V, mais elles peuvent opérer entre 3,6 et 4,2 V sous des températures allant de -40 à 60 °C. Elles supportent un courant de décharge continu jusqu'à 5 mA et des pulses de

courant de décharge pouvant atteindre 10 mA. Elles sont ainsi parfaitement adaptées au marché des étiquettes RFID et des cartes à puce.

III.3.2. STMicroelectronics et CEA Liten – HiTemp EnFilm :

La société STMicroelectronics aimerait considérer la microbatterie comme un composant classique de la microélectronique. Pour cela, il faut une technologie compatible avec une approche de type « System in Package » (SiP) tel qu'utilisé couramment pour regrouper au sein d'un même module (i.e composant final) des puces de technologies différentes (Figure I.7). Une contrainte forte et indispensable à cette intégration est la tenue aux traitements thermiques de type « solder reflow » utilisés pour la soudure à l'aide d'alliage sans plomb, la température atteinte étant de l'ordre de 260 °C pendant 20 à 40 secondes.



Figure I.7 : Illustration d'une approche « System in Package » couplant une microbatterie et un composant RTC

Malgré les bonnes performances des microbatteries HiCap EnFilm, elles ne répondent pas à ce cahier des charges. De plus, la plupart des entreprises concurrentes proposent des microbatteries d'une tension nominale de 4 V. Or le marché de remplacement des piles-boutons pour alimenter les horloges internes à temps réel nécessite une source d'énergie embarquée d'une tension nominale de 3 V.

STMicroelectronics s'est donc associée au CEA LITEN afin de développer une microbatterie d'une tension nominale de 3 V capable de supporter le processus de solder reflow. Dans ce contexte, une ANR a été mise en place entre la société STMicroelectronics, le CEA LITEN et des laboratoires universitaires (ICMCB, IPREM de Pau et LRCS d'Amiens) afin de préparer et de pré-industrialiser une microbatterie respectant ce cahier des charges. L'ANR EFiMi a pour objectif d'étudier le vieillissement de différentes microbatteries. Comme indiqué précédemment dans l'introduction générale, une partie de ma thèse a été consacrée au projet ANR et fera l'objet du chapitre V.

Références bibliographiques

- [1] R. D. G. Meunier and A. Levasseur, "Patent wo9005387," 1988.
- [2] S. Oukassi, "Développement de microsources d'énergie pour alimentation de microsystèmes radio-fréquence," Thèse Université Paris XII, 2008.
- [3] E. Plichta and W. Behl, "The rechargeable $\text{LiAl/Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4/\text{TiS}_2$ high temperature solid-state cell," *Journal of the electrochemical society*, vol. 141, p. 1418, 1994.
- [4] P. Viet Phan, *Etude et développement de couches minces de type Si_xGe_x pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-ion*. Thèse Université de Bordeaux, 2010.
- [5] I.-S. Kim, J. T. Vaughey, and O. Auciello, "Thin-film Cu_6Sn_5 electrodes: Synthesis, properties, and current collector interactions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, no. 6, pp. A448–A451, 2008.
- [6] J.-B. Kim, H.-Y. Lee, K.-S. Lee, S.-H. Lim, and S.-M. Lee, "Fe/Si multi-layer thin film anodes for lithium rechargeable thin film batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 5, pp. 544–548, July 2003.
- [7] B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, and J. B. Bates, "Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics," *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 27–32, Sept. 1999.
- [8] I. Exnar, L. Kavan, S. Huang, and M. Grätzel, "Novel 2 V rocking-chair lithium battery based on nano-crystalline titanium dioxide," *Journal of Power Sources*, vol. 68, pp. 720–722, Oct. 1997.
- [9] Y. Liu, K. Horikawa, M. Fujiyoshi, T. Matsumura, N. Imanishi, and Y. Takeda, "Novel composite anodes based on layered lithium transition metal nitrides for lithium secondary batteries," *Solid State Ionics*, vol. 172, pp. 69–72, Aug. 2004.
- [10] S. Sarciaux, A. L. G. La Salle, D. Guyomard, and Y. Piffard, "Electrochemical study of the lithium insertion mechanism into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 311, pp. 63–68, 1998.
- [11] M. V. Reddy, C. Wanek, B. Pecquenard, P. Vinatier, and A. Levasseur, "LiNiVO₄-promising thin films for use as anode material in microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 101–105, June 2003.
- [12] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates, "'lithium-free' thin-film battery with in situ plated Li anode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, pp. 517–523, Feb. 2000.
- [13] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, "Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell," *Solid State Ionics*, vol. 9-10, pp. 1445–1448, Dec. 1983.
- [14] M. H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P. E. Petit, and G. Ouvrard, "Electrochemical mechanisms during lithium insertion into $\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{2,8}$ thin film positive electrode in lithium microbatteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 1, pp. A141–A146, 2005.
- [15] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, "Thin-film lithium and lithium-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 33–45, Nov. 2000.
- [16] N. Dudney, "Solid-state thin-film rechargeable batteries," *Materials Science and Engineering B*, vol. 116, pp. 245–249, Feb. 2005.
- [17] J. Bates, N. Dudney, D. Lubben, G. Gruzalski, B. Kwak, X. Yu, and R. Zuhr, "Thin-film rechargeable lithium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 54, pp. 58–62, Mar. 1995.
- [18] J. B. Bates, D. Lubben, N. J. Dudney, and F. X. Hart, "5 volt plateau in LiMn_2O_4 thin films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, no. 9, pp. L149–L151, 1995.

- [19] C. Navone, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, and R. Salot, "High-performance oriented V_2O_5 thin films prepared by dc sputtering for rechargeable lithium microbatteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, pp. A1790–A1796, Sept. 2005.
- [20] A. Gies, B. Pecquenard, A. Benayad, H. Martinez, D. Gonbeau, H. Fuess, and A. Levasseur, "Effect of total gas and oxygen partial pressure during deposition on the properties of sputtered V_2O_5 thin films," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1627–1634, May 2005.
- [21] A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "Xps investigations achieved on the first cycle of V_2O_5 thin films used in lithium microbatteries," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 150, pp. 1–10, Jan. 2006.
- [22] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, "Preparation and ionic conductivity of new B_2S_3 - Li_2S - LiI glasses," *Materials Research Bulletin*, vol. 18, pp. 189–193, Feb. 1983.
- [23] M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, "Electrochemical properties of B_2S_3 - Li_2S - LiI vitreous electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, pp. 1971–1973, Sept. 1984.
- [24] M. Yamashita, H. Yamanaka, and H. Wakabayashi, "Thin-film preparation of the Li_2S - GeS_2 - Ga_2S_3 glass system by sputtering," *Solid State Ionics*, vol. 89, pp. 299–304, Aug. 1996.
- [25] S. D. Jones and J. R. Akridge, "A thin film solid state microbattery," *Solid State Ionics*, vol. 53–56, pp. 628–634, 1992.
- [26] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, "Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 53–56, no. Part 1, pp. 647–654, 1992.
- [27] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, "Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 43, pp. 103–110, Mar. 1993.
- [28] Y. Hamon, P. Vinatier, E. Kamitsos, M. Dussauze, C. Varsamis, D. Zielniok, C. Roesser, and B. Roling, "Nitrogen flow rate as a new key parameter for the nitridation of electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1223–1226, Sept. 2008.
- [29] J. Kim, G. Park, K. Lee, S. Nam, and S. Song, "Li–B–O–N electrolytes for all-solid-state thin film batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 189, pp. 211–216, 2009.
- [30] K. H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, and H. J. Sohn, "Thin film lithium ion conducting $LiBSO$ solid electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 160, pp. 51–59, May 2003.
- [31] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee, "Electrical conductivity in Li - Si - P - O - N oxynitride thin-films," *Journal of Power Sources*, vol. 123, pp. 61–64, Sept. 2003.
- [32] K.-H. Joo, H.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur, "Lithium ion conducting lithium sulfur oxynitride thin film," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, pp. A256–A258, Aug. 2004.
- [33] D. Tarnowski, M. Jenson, and C. corporation, "Layered barrier structure having one or more definable layers and method," July 2005.
- [34] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, "New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries," *Materials Science and Engineering B*, vol. 3, pp. 19–23, July 1989.
- [35] B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, and J. D. Robertson, "Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, pp. 3203–3213, Oct. 1996.
- [36] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, and S. A. Hackney, "Preferred orientation of polycrystalline $LiCoO_2$ films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, pp. 59–70, Jan. 2000.
- [37] J. Long, B. Dunn, D. Rolison, and H. White, "Three-dimensional battery architectures," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4463–4492, 2004.

- [38] P. Notten, F. Roozeboom, R. Niessen, and L. Baggetto, "3-d integrated all-solid-state rechargeable batteries," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 24, pp. 4564–4567, 2007.
- [39] D. Golodnitsky, V. Yufit, M. Nathan, I. Shechtman, T. Ripenbein, E. Strauss, S. Menkin, and E. Peled, "Advanced materials for the 3d microbattery," *Journal of Power Sources*, vol. 153, pp. 281–287, Feb. 2006.
- [40] J. Oudenhoven, L. Baggetto, R. Niessen, H. Knoop, M. Donders, T. Van Dongen, W. Kessels, and P. Notten, "Towards high energy density 3d-integrated lithium-ion micro-batteries," in *MRS spring meeting - San Francisco*, 2009.
- [41] K. Kanehori, Y. Ito, F. Kirino, and K. Miyauchi, "Titanium disulfide films fabricated by plasma cvd," *Solid State Ionics*, vol. 18-19, pp. 818–822, 1986.
- [42] M. Balkanski, C. Julien, and J. Emery, "Integrable lithium solid-state microbatteries," *J. Power Sources*, vol. 26, pp. 615–622, 1989.
- [43] R. Creus, J. Sarradin, R. Astier, and A. Pradel, "The use of ionic and mixed conductive glasses in microbatteries," *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, vol. 3, pp. 109–112, 1989.
- [44] H. Ohtsuka and J. ichi Yamaki, "Preparation and electrical conductivity of $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ thin films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. Part 1, No. 11, pp. 2264–2267, 1989.
- [45] H. Ohtsuka, S. Okada, and J.-I. Yamaki, "Solid state battery with $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ solid electrolyte thin film," *Solid State Ionics*, vol. 40-41, pp. 964–966, 1990.
- [46] S. D. Jones, J. R. Akridge, and F. K. Shokoohi, "Thin film rechargeable Li batteries," *Solid State Ionics*, vol. 69, pp. 357–368, Aug. 1994.
- [47] B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, B. S. Kwak, J. B. Bates, and J. D. Robertson, "Lithium manganese nickel oxides $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{2-x}\text{O}_2$," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, no. 12, pp. 4148–4159, 1998.
- [48] N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, S. Young, J. D. Robertson, H. P. Jun, and S. A. Hackney, "Nanocrystalline $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ cathodes for solid-state thin-film rechargeable lithium batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, no. 7, pp. 2455–2464, 1999.
- [49] Y.-S. Park, S.-H. Lee, B.-I. Lee, and S.-K. Joo, "All-solid-state lithium thin-film rechargeable battery with lithium manganese oxide," *Electrochem. Solid St.*, vol. 2(2), pp. 58–59, 1999.
- [50] M. Baba, N. Kumagai, H. Kobayashi, O. Nakano, and K. Nishidate, "Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion batteries using V_2O_5 thin films for both electrodes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 2, no. 7, pp. 320–322, 1999.
- [51] M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers, and B. Kaplan, "Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries composed of LiMn_2O_4 positive and V_2O_5 negative electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 798–800, July 2001.
- [52] S.-J. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee, "An all-solid-state thin film battery using LiSiPON electrolyte and Si-V negative electrode films," *Electrochemistry Communications*, vol. 5, pp. 32–35, Jan. 2003.
- [53] C.-L. Li, B. Zhang, and Z.-W. Fu, "Physical and electrochemical characterization of thin films of iron phosphate and nitrated iron phosphate for all-solid-state batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 9, pp. E160–E165, 2006.
- [54] "Technopuce website, www.technopuce.com."
- [55] "Oak ridge micro-energy incorporation website, www.oakridgemicro.com."
- [56] "Infinite power solutions website, ", www.infinitepowersolutions.com."
- [57] J. I. Keating, "Thin film thin-micro-energy cells combined with energy harvesting complete the ideal low-power wireless sensor node," in *NanoPower Forum - Santa Clara*, Mai 2009.
- [58] R. I. Percival, "Solid-state, micro energy cells (mectm) accept, store, and deliver hardvested energy with unmatched efficiency," in *Conference on Energy Harvesting - Cambridge*, juin 2009.

- [59] "Front edge technology website, ", www.frontedgetechnology.com."
- [60] S. F. Nieh, "Powering miniature electronic devices with thin film batteries," in *NEST International Workshop - Tours*, Mai 2009.
- [61] "Ulvac enables flexible li-ion battery, http://www.semiconductor.net/article/196729-ulvac_enables_flexible_li_ion_battery.php."
- [62] "Nuricell website, ", nuricell.com."
- [63] "Cymbet website, ", www.cymbet.com."
- [64] S. C. Grady, "Pervasive power: Integrating energy storage for point of load delivery," in *NanoPower Forum - Santa Clara*, Mai 2009.

CHAPITRE II :

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Elaboration des couches minces

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques industrielles avec l'évaporation sous vide et les dépôts chimiques en phase gazeuse (CVD – Chemical Vapor Deposition) utilisée pour préparer les couches minces des microsystèmes électroniques. Les couches minces d'électrolyte solide ainsi que la plupart des couches minces de l'empilement complet ont été élaborés par pulvérisation cathodique.

I.1. La pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852 par W. R. Grove [1]. Dans un tube à décharge, il a observé la création d'un dépôt du métal constituant les électrodes sur les parois du tube. Pour des raisons technologiques, liées notamment au pompage, l'utilisation intensive de la pulvérisation comme moyen industriel de production des couches minces ne s'est développée qu'à partir des années 1950.

I.1.1. Généralités

La pulvérisation cathodique repose sur un principe simple : lorsque l'on soumet un solide quelconque à un bombardement ionique, on constate qu'à partir d'une certaine énergie, les ions érodent la surface du matériau bombardé appelé cible. Si l'opération est réalisée sous vide, une partie des atomes éjectés de la cible sont projetés dans l'espace environnant et recueillis par condensation sur le substrat à recouvrir, formant progressivement un dépôt. Les ions érodant la surface proviennent d'un plasma créé par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Ainsi plusieurs phénomènes interviennent dans cette technique de dépôt.

a. Le plasma

Le plasma est créé par décharge lumineuse lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes sous pression réduite de gaz appelé gaz plasmagène ou gaz de décharge. Les premiers électrons libres contenus dans le gaz, provenant de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou cosmiques ambiants, sont accélérés par le champ électrique et percutent des atomes et des molécules du gaz qui vont s'ioniser en ions positifs et générer de nouveaux électrons.

b. Le phénomène de pulvérisation

Les ions positifs créés au sein du plasma sont accélérés sous l'effet du champ électrique et attirés par la cathode (cible) portée à un potentiel négatif avec laquelle ils rentrent en collision. L'énergie de l'ion incident est transférée aux atomes de la cible lors de l'impact sur sa surface. Ceci peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge ou l'émission d'électrons secondaires qui serviront à entretenir la décharge lumineuse (figure II.1).

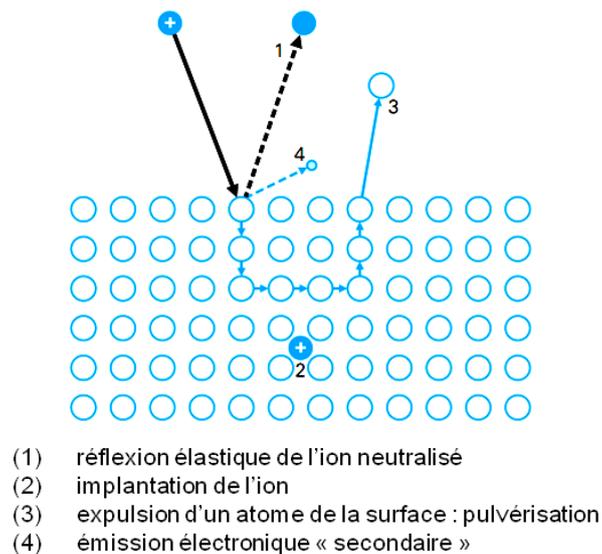


Figure II.1 : Principaux mécanismes pouvant intervenir lors de l'impact des ions positifs du gaz de décharge avec la surface de la cible

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

c. Le dépôt

Une partie des atomes éjectés de la cible sont projetés dans l'espace environnant et recueillis par condensation sur le substrat à recouvrir, formant progressivement un dépôt. Le processus de condensation des atomes sur le substrat peut se décomposer en plusieurs processus :

➤ Lors de leur arrivée sur le substrat, les espèces pulvérisées ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec celui-ci et se meuvent à sa surface. Les espèces interagissent alors entre elles pour former des nuclei instables qui tentent à

se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ces nuclei sont adsorbés par un nuclei existant ou piégés dans un site de basse énergie. Ces nuclei grossissent et à partir d'une taille critique deviennent thermodynamiquement stables.

➤ Les nuclei, désormais stables, croissent en taille et en nombre jusqu'à une densité maximale de nucléation. La taille moyenne des ilots de nucléation dépend principalement de l'énergie des espèces pulvérisées, du taux de pulvérisation, de la diffusion thermique, de la température de la chambre, de la nature du substrat.

➤ La dernière étape dans le procédé de fabrication d'un film mince est l'étape de coalescence au cours de laquelle les ilots commencent à se regrouper en agglomérats. Cette tendance à former des agglomérats est améliorée par l'augmentation de la mobilité de surface des espèces adsorbées.

I.1.2. La pulvérisation cathodique en courant continu (DC)

La pulvérisation cathodique en courant continu est la technique la plus simple (figure II.2), elle permet de déposer des couches minces de matériaux conducteurs. Le plasma est créé par décharge lumineuse entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel continue (de 100 V à 10 kV) : la cible (cathode) est portée à une tension négative et le porte-substrat voire l'ensemble de la chambre de dépôt joue le rôle d'anode.

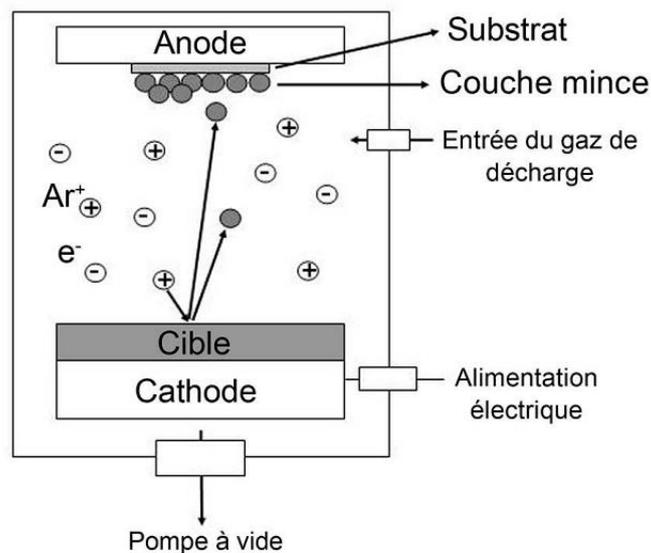


Figure II.2 : Principe de la pulvérisation cathodique en mode courant continu (DC)

I.1.3. La pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF)

Dans le cas de matériaux faiblement conducteurs ou isolants, on utilise préférentiellement la pulvérisation radio-fréquence (RF) (figure II.3). La tension continue est remplacée par une tension variable haute fréquence (13,56 MHz). Lorsque la cible est sous l'alternance négative du champ électrique, elle attire les ions du gaz de décharge qui la pulvérisent. Lors de l'inversion de polarité, la cible attire les électrons présents au sein du plasma, ces derniers déchargent la cible et lui permettent d'attirer à nouveau des ions au cours de l'alternance suivante.

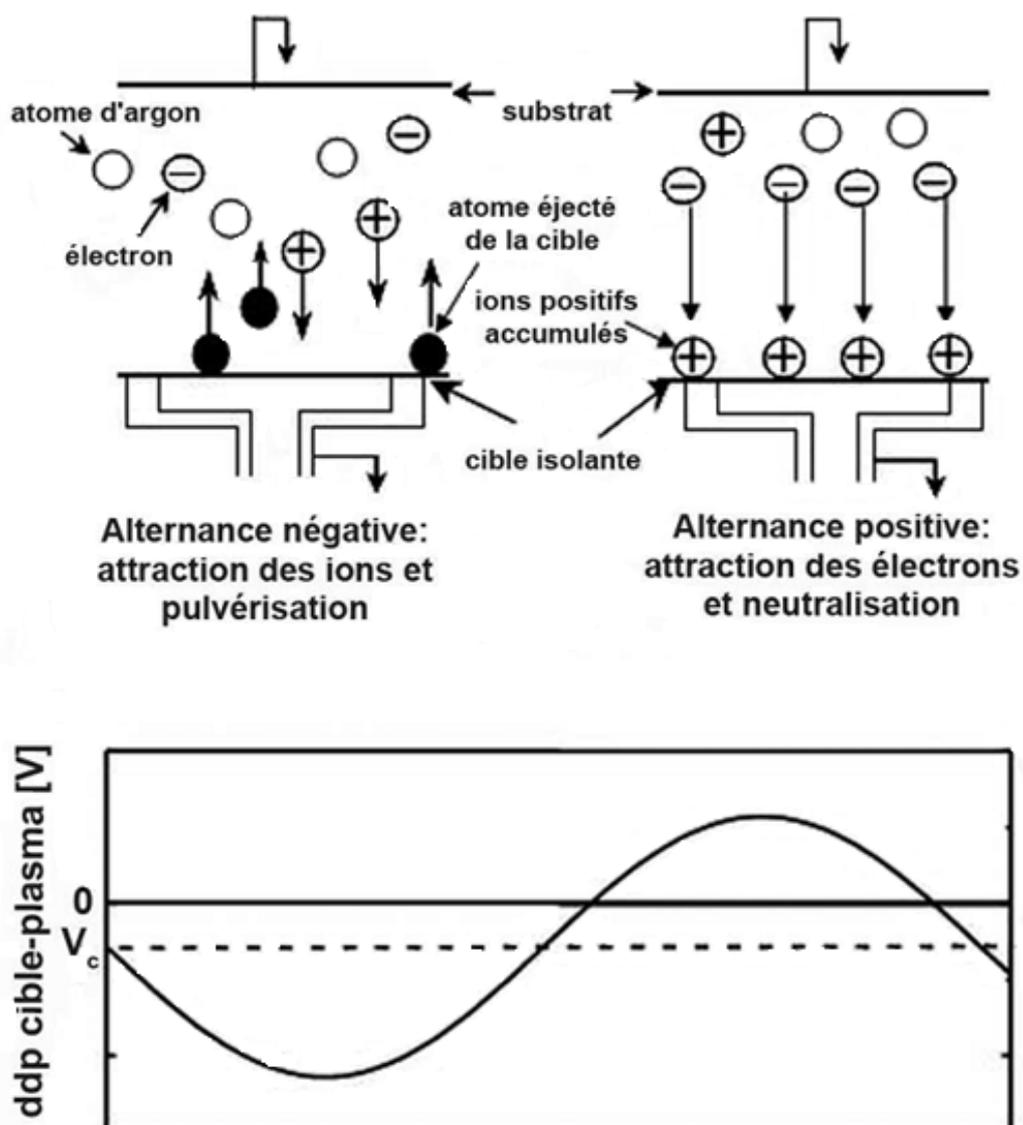


Figure II.3 : Principe de la pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF)

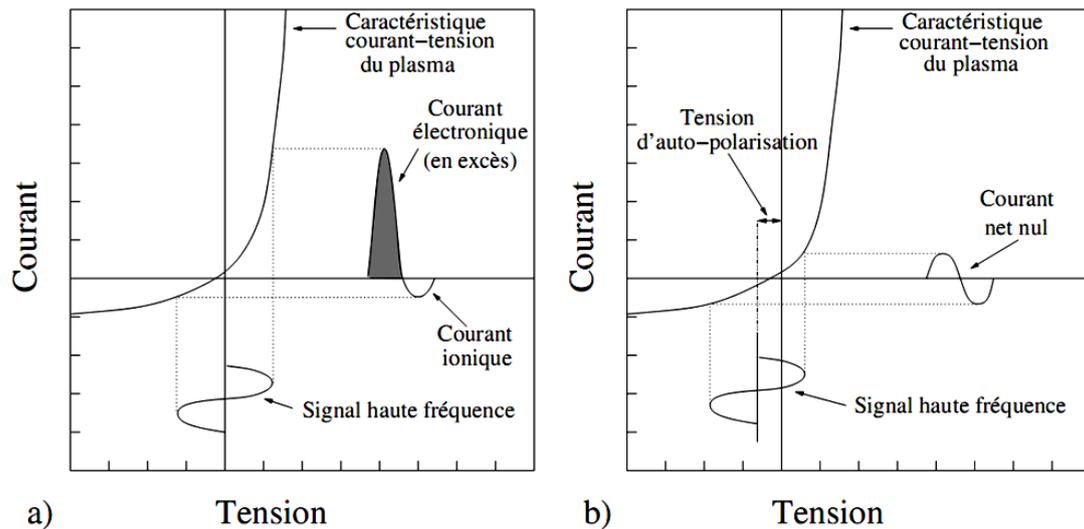


Figure II.4 : Mécanisme de création de la tension d'autopolarisation négative V_c de la cible [2] : a) régime transitoire, et b) régime permanent

Comme la mobilité des électrons dans un champ électrique est très supérieure à celle des ions, les électrons suivent le champ électrique alternatif alors que les ions ne le suivent pas. Ainsi la charge négative reçue au cours de l'alternance positive est très supérieure à la charge positive reçue pendant l'alternance négative. Il s'en suit que la cible s'autopolarise négativement, le potentiel $V_c (< 0)$ étant tel que les charges reçues quand $V (= V_M \sin \omega t) + V_c > 0$ (attraction des électrons) et $V - V_c < 0$ (attraction des ions) s'équilibrent (figure II.4). Les ions sont pratiquement immobiles et ne sont sensibles qu'à cette tension d'autopolarisation V_c . Les ions du gaz de décharge peuvent donc pulvériser la cible isolante.

I.1.4. La pulvérisation sous cathode magnétron

En pulvérisation cathodique classique, le plasma est entretenu par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Les électrons qui ne rencontrent pas les molécules du gaz de décharge pour l'ioniser s'éloignent perpendiculairement à la cible et sont captés par l'anode. Le taux d'ionisation résultant est faible, ce qui entraîne de faibles vitesses de dépôt.

Ce rendement de pulvérisation peut être amélioré par l'utilisation d'une cathode magnétron. Deux aimants concentriques de polarité inverse sont disposés dans le porte-cible. L'ajout de ces aimants permanents sous la cathode, appelée cathode magnétron, sert à créer des lignes de champ magnétique perpendiculaires au champ électrique, confinant les électrons secondaires au voisinage de la cible (figure II.5.a). Ainsi, ces derniers décrivent des trajectoires cycloïdales au voisinage de celle-ci augmentant la probabilité d'ionisation du gaz

de décharge. L'effet de pulvérisation des atomes de la cible est intensifié par le bombardement accru de la cible.

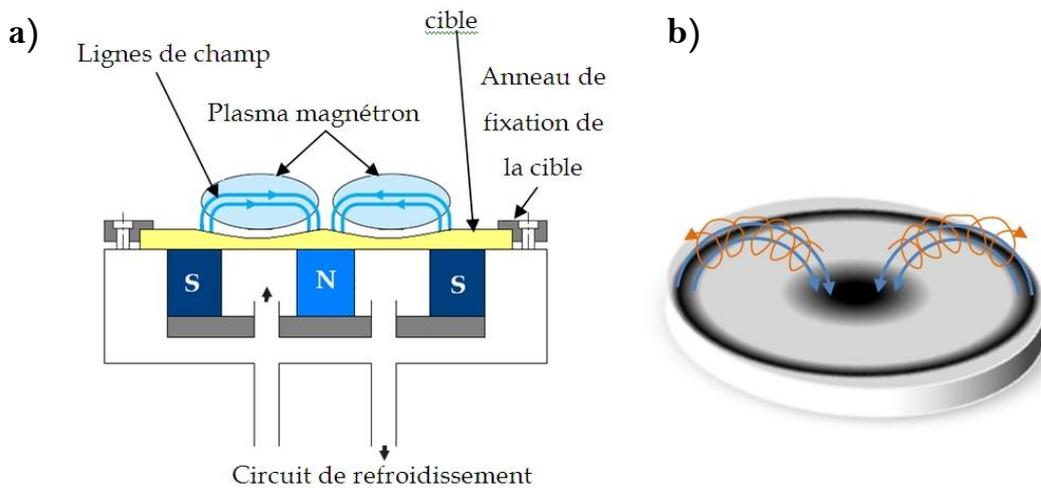


Figure II.5 : Schéma d'une cathode magnétron (a) et d'une cible érodée après dépôt (b)

La présence du champ magnétique additionnel permet de maintenir le processus de décharge à des pressions de travail beaucoup plus basses (dix fois plus faibles qu'en pulvérisation DC) et donc d'obtenir non seulement des films denses mais d'une plus grande pureté. Néanmoins le confinement des électrons dans certaines zones a pour inconvénient de provoquer une érosion non uniforme de la surface des cibles de pulvérisation (figure II.5.b).

I.1.5. La pulvérisation cathodique en atmosphère neutre et en atmosphère réactive

Le gaz de décharge utilisé au cours du dépôt joue un rôle primordial sur la composition, la morphologie ainsi que la structure des couches minces déposées. Lors de l'utilisation d'un gaz neutre inerte comme l'argon, les ions du plasma ne servent qu'à bombarder la cible. Le dépôt résultant est donc de composition voisine de celle de la cible. L'argon est le gaz neutre inerte le plus utilisé en pulvérisation cathodique en raison de :

- sa faible énergie d'ionisation (facilité d'amorçage du plasma),
- sa masse atomique moyenne,
- sa très faible réactivité chimique,
- son faible coût.

La pulvérisation réactive consiste à introduire délibérément dans l'enceinte un gaz chimiquement actif qui remplacera tout ou une partie du gaz neutre : de l'oxygène pour

déposer des oxydes, de l'hydrogène pour déposer des hydrures, de l'azote pour déposer des nitrures... Cette technique réactive peut être employée :

- pour préparer des couches minces ayant une composition différente de celle de la cible (par exemple : obtention de couches minces d'oxysulfure de titane à partir d'une cible de sulfure de titane sous une pression partielle d'oxygène),
- pour maintenir la composition des couches minces proche de celle de la cible. En effet, si l'un des éléments constituant la cible est volatil, il peut être entraîné par le groupe de pompage. La recombinaison des atomes éjectés sur le substrat ne permet pas toujours de conserver la composition de la cible initiale. L'ajout d'un gaz actif peut compenser ce déficit.

Pour notre étude sur les électrolytes, nous avons employé la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron soit sous argon pur afin de préparer des couches minces d'oxydes soit sous azote pur pour la préparation de couches minces oxynitrurées.

I.2. Préparation de la cible de dépôt

Les cibles de pulvérisation ont été préparées en compactant environ 17 g du mélange de poudre souhaité sous une pression de $15 \cdot 10^7$ Pa pendant 10 minutes dans un moule de 50 mm de diamètre. La poudre de β - Li_3PO_4 (Aldrich 99,9 %) a été utilisée pour préparer les cibles en vue de préparer des couches minces de LiPON. Les cibles préparées doivent être suffisamment denses et dures pour être manipulées et installées facilement sur la cathode. Cette forte densité permet également un bon refroidissement de la cible au cours de la pulvérisation et une diminution des risques de fissuration. Des études précédentes menées par Y. Hamon [3] au sein du laboratoire ont permis d'optimiser les conditions de recuit des poudres contenant du Li_3PO_4 . Un premier traitement thermique de 12h à 850 °C est nécessaire pour effectuer la transformation β - Li_3PO_4 (système orthorhombique, groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$) \rightarrow γ - Li_3PO_4 (système orthorhombique, groupe d'espace Pmnb) et densifier la cible. En effet, cette transformation de phase a lieu à 520 °C et provoque des craquelures au niveau de la cible [4]. Un broyage fin est donc effectué sur cette première cible et la poudre ainsi obtenue est repressée dans les mêmes conditions avant de subir à nouveau un traitement thermique à 600 °C pendant 12h. Il est à noter qu'un seul traitement thermique à une température inférieure à 520 °C ne nous permet pas d'obtenir une cible de bonne qualité

utilisable pendant plusieurs dizaines ou centaines d'heures. Une procédure semblable a été suivie pour les cibles préparées à partir de $\text{LiBO}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$.

Toutes les cibles préparées au cours de cette thèse ont une épaisseur de $4,5 \pm 0,2$ mm et une densité apparente de $1,9 \pm 0,1$ g.cm⁻³, ce qui correspond pour la cible constituée uniquement de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ à environ 75 % de la densité théorique du Li_3PO_4 massif ($2,54$ g.cm⁻³).

Il est important d'assurer un bon refroidissement de la cible lors de la pulvérisation. Pour cela, un conducteur thermique a été disposé entre la cible et la cathode refroidie afin d'avoir un bon échange thermique et assurer la longévité de la cible et la qualité des dépôts. Au cours de nos premières campagnes de dépôts, nous utilisions des feuilles d'étain. Ces feuilles étant relativement malléables, il est difficile en les positionnant d'obtenir un contact parfaitement homogène entre la cible et la cathode sur toute la surface de contact. Il s'en suit un fluage de ces feuilles d'étain au cours du premier dépôt entraînant un échauffement de la cible dû à un mauvais contact avec la cathode. L'une des solutions est de resserrer l'anneau de serrage après le fluage de l'étain. Ce deuxième serrage peut entraîner la formation de fissures sur une cible déjà endommagée par l'échauffement, fissures pouvant engendrer la pulvérisation de la surface des feuilles d'étain et donc une pollution des couches minces. Une pâte thermique à base de graisse de silicone a été préférée par la suite. Cette pâte assure un contact parfaitement homogène entre la cathode et la cible permettant un bon échange thermique.

I.3. Les conditions de dépôt

Toutes les couches minces réalisées au cours de l'étude des électrolytes solides ont été préparées par pulvérisation cathodique radio-fréquence à effet magnétron dans une machine de dépôt « Plassys » du groupe 2 de l'ICMCB (figure II.6). L'enceinte de pulvérisation s'ouvre directement dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon contrôlée permettant de protéger les couches minces de l'humidité et de l'air (figure II.7)

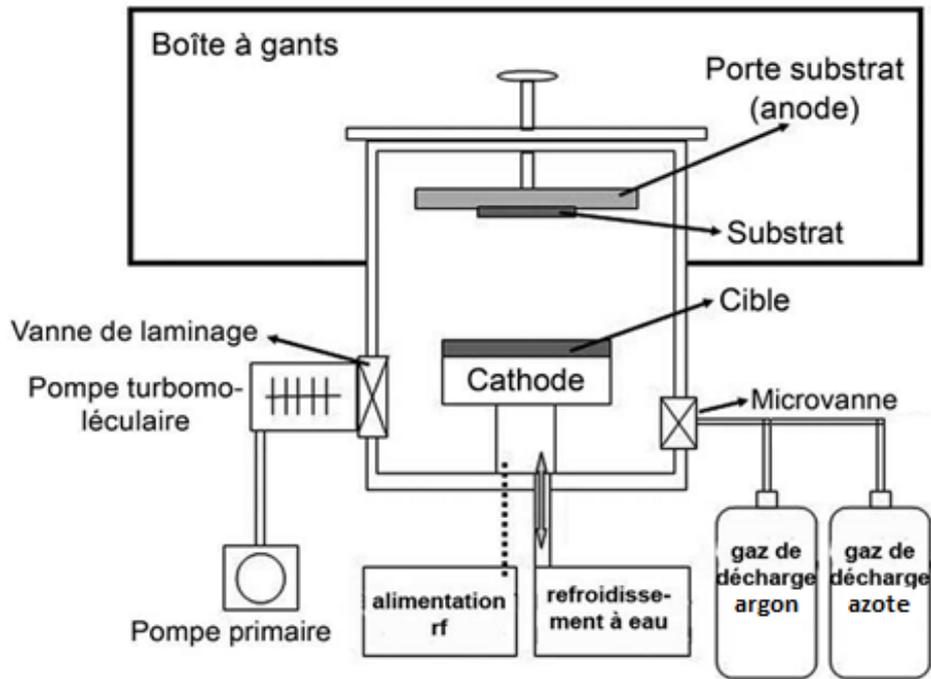


Figure II.6 : Schéma du dispositif de pulvérisation Plassys intégré dans une boîte à gants



Figure II.7 : Photographie de l'appareil de pulvérisation Plassys du groupe 2 de l'ICMCB connecté à une boîte à gants

En pulvérisation cathodique, un dépôt est gouverné par plusieurs paramètres :

- les pressions résiduelles et de travail dans l'enceinte,
- la composition des gaz résiduels,

- la nature du gaz de décharge et son débit,
- la puissance appliquée à la cible,
- la distance cible-substrat,
- la température de la cible et du substrat,
- la géométrie de l'ensemble.

Avant de réaliser les dépôts, l'enceinte de pulvérisation est évacuée pendant une nuit par une pompe turbomoléculaire afin d'obtenir un vide limite de l'ordre de 4.10^{-5} Pa (4.10^{-7} mbar). La distance cible-substrat est fixée à 8 cm et la pression totale de travail à 1 Pa. L'argon est utilisé comme gaz de décharge pour les couches minces d'oxydes alors que l'azote est utilisé pour les couches minces oxynitrurées (mode réactif). Avant chaque dépôt, une pré-pulvérisation d'une heure est systématiquement effectuée afin d'assurer d'une part, un décapage de l'extrême surface de la cible, et d'autre part, permettre d'atteindre un régime de pulvérisation constant et homogène (ceci demanderait à être confirmé par une analyse du plasma par spectrométrie de masse ou par spectroscopie optique). La puissance sur la cible est progressivement augmentée afin d'atteindre la puissance de pré-pulvérisation ou de travail de 2 W.cm^{-2} . L'augmentation progressive de la puissance évite un échauffement brutal de la cible et limite les fissurations. Tous les dépôts d'électrolyte solide réalisés au laboratoire sont effectués sans chauffer intentionnellement le substrat au cours du dépôt, la température maximale mesurée sur ce dernier est d'environ $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Afin d'étudier l'influence de la nitruration sur les propriétés des électrolytes solides, nous avons fait varier le taux d'azote incorporé dans la couche mince. Pour cela, nous avons choisi de faire varier le débit d'azote tout en conservant la même pression totale de travail [5]. Ainsi les dépôts sous argon ont été réalisés avec un débit de 40 ml.min^{-1} et ceux sous azote avec des débits de 2, 5, 10, 20 et 40 ml.min^{-1} . L'épaisseur des couches minces déposées sur un substrat silicium a été mesurée avec un profilomètre mécanique Alpha Step 200 de la société Tencor Instruments. La vitesse de dépôt varie entre 2.4 et 5.1 nm.min^{-1} selon la nature de la cible et les conditions de dépôt. De manière générale, la durée du dépôt a été fixée à 5h30, sauf pour les échantillons pour lesquels les analyses n'étaient possibles qu'avec une épaisseur limitée (ex : épaisseur d'environ 100 nm pour les analyses RBS). Les conditions de dépôt pour les couches minces de l'empilement complet seront données au début du chapitre V.

II. Méthodes de caractérisation des couches minces, des interfaces et des microbatteries complètes

Afin d'analyser les couches minces, les interfaces et les microbatteries complètes, nous avons eu recours à un ensemble de techniques de caractérisation. Elles sont regroupées dans le tableau II.1. La caractérisation de nos matériaux s'avère souvent complexe. En effet, la présence d'éléments légers (Li, O, N...), les faibles masses et les faibles épaisseurs de nos couches minces empêchent souvent l'utilisation de certaines techniques employées pour la caractérisation des matériaux massifs ou bien l'information accessible par ces techniques est réduite.

Techniques	Informations obtenues	Substrats utilisés
Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy))	Analyse de la composition chimique	Carbone vitreux
Spectroscopie d'émission optique – Plasma couplé par induction (ICP-OES : inductively coupled plasma optical emission spectrometry)	Analyse de la composition chimique	Lamelle de verre
Microsonde électronique	Analyse de la composition chimique	Wafer silicium
Diffraction des rayons X (DRX)	<ul style="list-style-type: none"> Analyse structurale : information sur le degré de cristallisation des couches minces Identification des phases présentes 	Wafer silicium
Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS : X-ray photoelectric spectroscopy)	<ul style="list-style-type: none"> Information sur le degré d'oxydation et sur l'environnement local des éléments Analyse semi-quantitative 	Wafer silicium
Spectroscopie Auger	<ul style="list-style-type: none"> Analyse semi-quantitative de la composition chimique Homogénéité de la composition chimique d'une couche mine Présence et analyse d'une interphase 	Wafer silicium
Spectroscopie Raman	Informations structurales	Disque d'innox poli
Résonance magnétique nucléaire (RMN)	<ul style="list-style-type: none"> Evaluation du nombre de porteurs de charge mobiles Evaluation de la mobilité des porteurs de charge 	Wafer silicium
Spectroscopie d'impédance complexe	Analyse de la conductivité ionique (σ_i) et de l'énergie d'activation (E_a)	Lamelle de verre
Cyclage galvanostatique/Voltamétrie cyclique/GITT	Détermination des performances électrochimiques (capacité et tenue en cyclage)	Disque d'innox poli

Tableau II.1 : Récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, des informations obtenues ainsi que des substrats utilisés

II.1. Détermination de la composition chimique

En fonction de la nature de la couche mince étudiée, différentes techniques ont été utilisées pour déterminer sa composition chimique

II.1.1. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), est une méthode d'analyse élémentaire non destructive particulièrement bien adaptée pour l'étude des couches minces. Cette méthode quantitative permet d'identifier et de doser simultanément tous les éléments présents dans la couche mince plus lourds que l'élément constituant le substrat ; une couche mince d'une épaisseur de 100 nm environ étant déposée en général sur un substrat en carbone vitreux.

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford consiste à bombarder un matériau par un faisceau de particules ${}^4\text{He}^+$ de haute énergie (de 1 à 5 MeV, pour nos études 2 MeV), généré par un accélérateur Van de Graaf dans le cas présent, et de mesurer les énergies des particules rétrodiffusées. Les particules incidentes sont rétrodiffusées par choc élastique avec les atomes de la couche, leur direction et énergie sont alors modifiées (figure II.8).

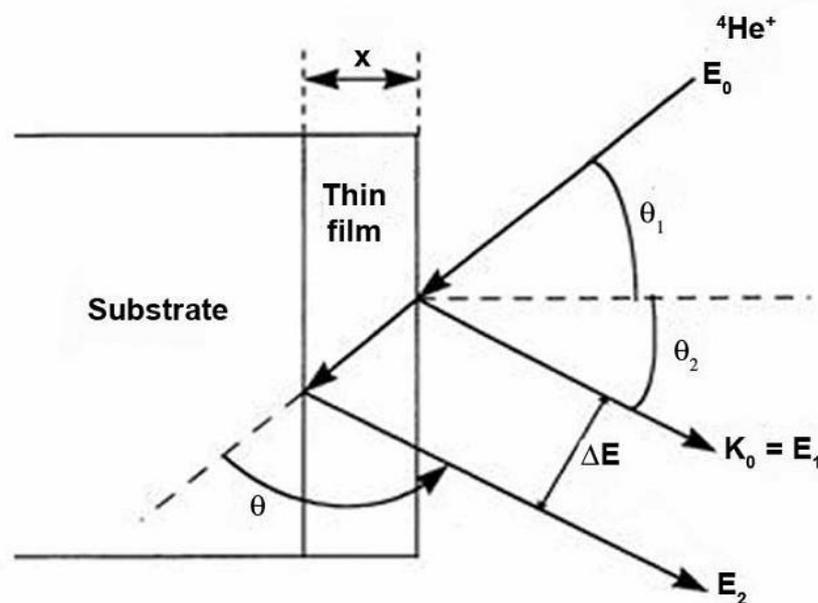


Figure II.8 : Schéma de principe de la spectroscopie de Rutherford. E_0 correspond à l'énergie des particules incidentes avant la collision, E_1 l'énergie des ions rétrodiffusés à la surface de la couche mince et E_2 l'énergie des ions rétrodiffusés après avoir parcouru l'épaisseur x de la couche mince

Connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, il est possible d'en déduire la nature de l'élément sondé ainsi que la composition et l'épaisseur de la couche étudiée. Le spectre obtenu donne pour chaque élément détecté un pic dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur x de la couche et dont l'aire est proportionnelle au nombre d'atomes par unité de surface. Les paramètres les plus importants sont le facteur cinématique (K), la perte d'énergie (ΔE) et l'aire du pic (A) qui permettent respectivement d'identifier la nature de l'élément sondé, l'épaisseur de la couche (x) mais également le nombre d'atomes par unité de surface.

- **Le facteur cinématique K :**

L'énergie d'un ion rétrodiffusé après la collision (E_1) est proportionnelle à l'énergie de cet ion avant la collision (E_0) :

$$E_1 = K \cdot E_0 \quad (1)$$

La détermination du facteur cinématique K suppose que la collision entre les ions et les atomes de la couche mince soit élastique. Quand un ion incident ${}^4\text{He}^+$, de masse M_1 et de vitesse constante, subit une collision avec un atome immobile de masse M_2 , son énergie est transférée à l'atome immobile. La collision est supposée élastique si l'ion incident possède une énergie très supérieure aux énergies des liaisons covalentes qui existent entre les atomes de la couche, et si les réactions nucléaires et résonnantes sont absentes. Le facteur cinématique K est donné par la relation suivante :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right) \quad (2)$$

K dépend donc des masses des deux particules qui entrent en collision et de l'angle de rétrodiffusion θ . La connaissance de la masse M_1 des ions ${}^4\text{He}^+$ et des énergies E_0 et E_1 permet la détermination de la valeur de masse M_2 des atomes de la couche et ainsi la nature de l'élément sondé.

- **La perte d'énergie ΔE**

L'ion rétrodiffusé à la surface de la couche possède une énergie E_1 , et E_2 est l'énergie de l'ion rétrodiffusé à la surface du substrat après avoir parcouru l'épaisseur

x de la couche. Le spectre RBS donne pour chaque élément un pic qui est caractérisé par une perte d'énergie. Cette perte d'énergie est donnée par la relation suivante :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = KE_0 - E_2 = \varepsilon \cdot N \cdot x \quad (3)$$

N est le nombre d'atomes par unité de surface et ε est le facteur de section efficace d'arrêt. ε est relié à l'angle θ_1 , formé par le faisceau d'ions incidents et la normale à la couche, et à l'angle θ_2 , formé par la normale à la couche et le faisceau rétrodiffusé. Le facteur de section efficace d'arrêt ε est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \left[\left(\frac{K}{\cos\theta_1} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \left(\frac{1}{\cos\theta_2} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{out} \right] \quad (4)$$

où $\frac{dE}{dx} \Big|_{in}$ représente l'énergie perdue lorsque les ions traversent vers l'intérieur de la couche et $\frac{dE}{dx} \Big|_{out}$ représente l'énergie perdue lorsque les ions traversent la couche vers l'extérieur. Connaissant la perte d'énergie ΔE et le facteur de section efficace d'arrêt, on peut déterminer l'épaisseur x de la couche.

- **L'aire du pic A :**

Pour chaque élément, l'aire du pic A est reliée au nombre N d'atomes par unité de surface par la relation suivante :

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot x \quad (5)$$

où σ est la section efficace, Ω est l'angle solide sous-tendu par le détecteur, et Q est le nombre d'ions incidents interagissant la couche. Connaissant le nombre d'atomes N par unité de surface pour les différents éléments de la couche, il est possible de déterminer la composition de la couche. Le rapport atomique est proportionnel au rapport des aires des pics :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{A_A \sigma_A}{A_B \sigma_B} \quad (6)$$

avec N_A le nombre d'atomes de l'élément A par unité de surface, N_B le nombre d'atomes de l'élément B par unité de surface, A_A l'aire du pic de l'élément A et A_B l'aire du pic de l'élément B.

Les couches minces d'une épaisseur de 100 nm sont déposées sur un substrat de carbone vitreux et placées dans la chambre d'analyse sous ultravide. Le détecteur de 25 mm² est placé à 100 mm des échantillons à analyser et à 15 ° du faisceau incident. Avant chaque

série d'expériences, une calibration est réalisée avec trois étalons (carbone, silicium et or déposé sur silicium) dont les facteurs cinématiques sont bien connus. Cette calibration permet d'établir la correspondance entre les canaux du détecteur et l'énergie. La détermination quantitative de la composition des couches minces étudiées est réalisée à l'aide du logiciel SIMNRA. La figure II.9 présente un exemple de spectre RBS expérimental avec le spectre simulé.

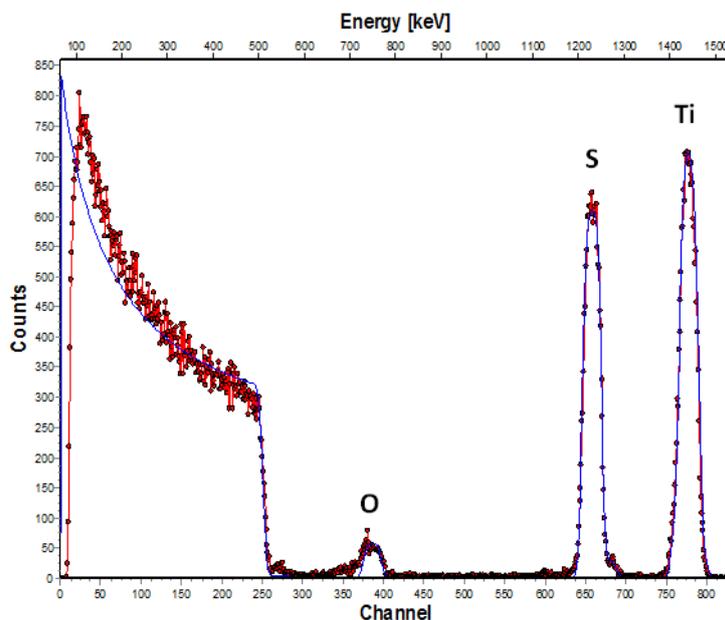


Figure II.9 : Spectre RBS expérimental d'une couche mince de TiOS de composition $\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,6}$ (trait rouge) déposée sur un substrat en carbone vitreux et spectre simulé (trait bleu)

Les analyses RBS ont été réalisées au CENBG (Centre d'Etude Nucléaire de Bordeaux Gradignan) sur la plateforme AIFIRA dirigée par P.Moretto.

II.1.2. Les analyses chimiques par ICP (Inductive Coupled Plasma)

La spectrométrie d'émission atomique par ICP-OES (Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) utilise un plasma d'argon comme source d'ionisation et d'excitation. La source ICP se présente sous la forme d'une flamme blanche, brillante et très intense. La température du plasma atteint 6000 à 7000 K, ce qui permet la dissociation des espèces moléculaires en atomes excités et/ou en ions libres. Cette technique permet donc l'analyse d'un grand nombre d'éléments en solution hormis l'oxygène et l'azote avec une très bonne sensibilité. Cette technique nécessite l'obtention préalable de courbes d'étalonnage à partir de solutions de référence.

Pour les analyses ICP, les échantillons ont été déposés sur des plaques de verre préalablement nettoyées de 2,5 x 2,5 cm. La première étape consiste à préparer une solution à partir du matériau à analyser au moyen d'une solution diluée d'acide chlorhydrique portée à ébullition. La solution ainsi préparée de concentration voisine de 1 ppm est alors aspirée puis convertie en un ensemble de très fines particules liquides dans un flux gazeux par nébulisation. Cet aérosol transporté jusqu'au plasma est vaporisé, dissocié en atomes excités et/ou ionisés. Chaque atome ou ion excité émet une radiation caractéristique lors de son retour à l'état fondamental. L'intensité de chaque rayonnement émis est directement proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément considéré. Un photomultiplicateur assure la conversion de l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en élément dosé. Le choix des longueurs d'onde d'analyse est important afin d'éviter d'éventuelles interférences. Dans le cas de l'analyse des couches minces LiPON, le lithium a été dosé à la longueur d'onde de 460,289 nm, le phosphore à la longueur d'onde de 214,914 nm et le bore à la longueur d'onde de 249,278 nm.

Trois mesures ont été entreprises pour chaque échantillon afin de vérifier la reproductibilité et la précision des mesures. Dans la mesure où les éléments oxygène et azote ne sont pas détectés par ICP, ces analyses doivent être couplées à des analyses par microsonde électronique. Les analyses RBS nous permettent de vérifier la composition de certains de nos échantillons ainsi déterminée, les temps de faisceau attribués étant insuffisants pour analyser tous les échantillons.

II.1.3. Microsonde électronique (ou de Castaing)

Cette méthode d'analyse consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon. Sous l'effet de cette interaction, un électron de cœur est éjecté et un électron périphérique va être transféré vers un niveau électronique de plus faible énergie (l'atome se désexcite) en émettant un photon. L'énergie de ce photon X, caractéristique des transitions électroniques de l'atome, est analysée par un spectromètre à rayons X. Les analyses par microsonde de Castaing sont faites à deux énergies (10 et 15 kV), afin d'améliorer la précision des mesures. Pour chaque échantillon déposé sur un substrat silicium, une moyenne a été réalisée sur 10 points de mesure. Pour ce type d'analyse, nous ne possédons pas d'équipement permettant de mettre l'échantillon dans la chambre d'analyse sans que celui-ci ne voie l'air (durée d'exposition à l'air très courte, inférieure à une minute). Cette technique ne dosant le lithium que par différence, les

concentrations obtenues par ICP ont ainsi servi de référence lors du traitement des données. Les rapports N/P, O/P obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus par RBS.

II.1.4. La spectroscopie Auger

La Spectroscopie Auger est une méthode d'analyse semi-quantitative. Un faisceau électronique bombarde la couche à analyser. Après l'excitation d'un niveau électronique profond, un réarrangement électronique s'effectue. Un électron d'un niveau électronique supérieur comble la lacune électronique ainsi créée. L'énergie de cette désexcitation peut être dissipée sous forme d'un photon (fluorescence X) ou par l'émission d'un deuxième électron, appelé l'électron Auger. La transition Auger est donc placée entre un état initial ionisé et un état final doublement ionisé. L'énergie de l'électron Auger est caractéristique de l'élément étudié. Afin d'effectuer une analyse sur toute l'épaisseur de la couche, un décapage lent est effectué grâce à un faisceau d'ions argon. L'analyse par spectroscopie Auger est effectuée afin d'étudier l'homogénéité de la composition d'une couche en fonction de la profondeur. Selon les conditions d'analyse et la nature conductrice du matériau, certains éléments légers peuvent être difficiles à détecter bien que théoriquement tous les éléments à partir du lithium soient potentiellement détectables. Pour ce type d'analyse, nous possédons une valise de transfert qui permet de récupérer les échantillons en boîte à gants, de les transporter et de les introduire dans le sas du spectromètre Auger sans qu'ils soient en contact avec l'air.

II.2. Détermination de la structure locale et de la morphologie

II.2.1. Diffraction des rayons X et Microscopie électronique à balayage

Afin de détecter une éventuelle cristallinité des couches minces, des dépôts de 1,4 μm ont été étudiés par diffraction des rayons X sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode de cobalt ($\text{CoK}\alpha$: $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$, $5 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, pas de $0,01^\circ$). Certains échantillons étant hygroscopiques, ils ont été mis en place en boîte à gants sous argon dans des cellules hermétiques adaptées au diffractomètre. La morphologie de la surface et de la tranche des couches minces a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2.2. La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X a été développée à partir des années cinquante par l'équipe de Kai Siegbahn (Université d'Uppsala en Suède) qui reçut le prix Nobel de

physique en 1981. Depuis deux décennies, cette technique s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface et de cœur du matériau.

Cette technique occupe une place unique par la diversité de ses applications et l'abondance des informations qu'elle apporte parmi les techniques modernes d'étude de la matière. Dans le cas des solides, elle offre un haut degré de sélectivité pour les couches de surface (20 à 50 Å), ce qui peut représenter un avantage ou un inconvénient selon le cas. Les potentialités de la méthode pour la caractérisation des structures et des propriétés électroniques sont liées aux informations déduites de l'examen des pics de cœur et de leurs structures satellites, mais aussi de l'étude des bandes de valence.

a. Principe général

L'effet photoélectrique, c'est-à-dire le phénomène d'émission d'électrons par un matériau soumis à une irradiation électromagnétique, se trouve à la base de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). L'énergie fournie par l'absorption d'un photon sert à éjecter un électron et à lui conférer une certaine énergie cinétique E_{cin} .

Le principe de la mesure consiste à déterminer l'énergie cinétique des électrons provenant d'échantillons bombardés par la source de rayons X dont l'énergie $h\nu$ est connue. **Par application de la loi de conservation de l'énergie, la différence entre l'énergie du photon et l'énergie cinétique du photoélectron équivaut à la différence d'énergie entre l'état initial et final, appelée énergie de liaison E_L :**

$$h\nu - E_{cin} = E_f - E_i = E_L \quad (7)$$

avec E_i et E_f les énergies du système dans l'état initial et final, $h\nu$ l'énergie du photon (en XPS, des rayons X d'énergie assez faible sont utilisés AlK_{α} : 1486,6 eV, MgK_{α} : 1253,6 eV).

Dans le cadre de l'**approximation de Koopmans** qui considère que l'énergie des niveaux électroniques n'est pas affectée par le départ d'un électron (concept d'orbitales « gelées »), **l'énergie de liaison correspond à la valeur opposée de l'énergie de l'orbitale ε dans l'état fondamental dont l'électron est extrait :**

$$E_L = -\varepsilon \quad (8)$$

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante dans les différentes publications mentionnant des analyses XPS. Ceci met en évidence la difficulté de mesurer

des énergies de liaison absolues car les fonctions de travail de l'échantillon ($\phi_{éch}$) et du spectromètre (ϕ_{spec}) sont différentes (figure II.10).

Pour un échantillon conducteur en contact électrique avec le spectromètre, les niveaux de Fermi s'égalisent. On obtient alors la relation :

$$E'_C - E_C = \phi_{éch} - \phi_{spec} \quad (9)$$

$$\Rightarrow E_L = h\nu - E'_C = h\nu - E_C - \phi_{éch} - \phi_{spec}$$

soit par rapport au niveau de Fermi :

$$E_L^{NF} = h\nu - E_C - \phi_{spec} \quad (10)$$

avec ϕ_{spec} une constante propre à chaque spectromètre qui s'élimine en observant la densité d'états au niveau de Fermi fixé à zéro sur l'échelle d'énergie.

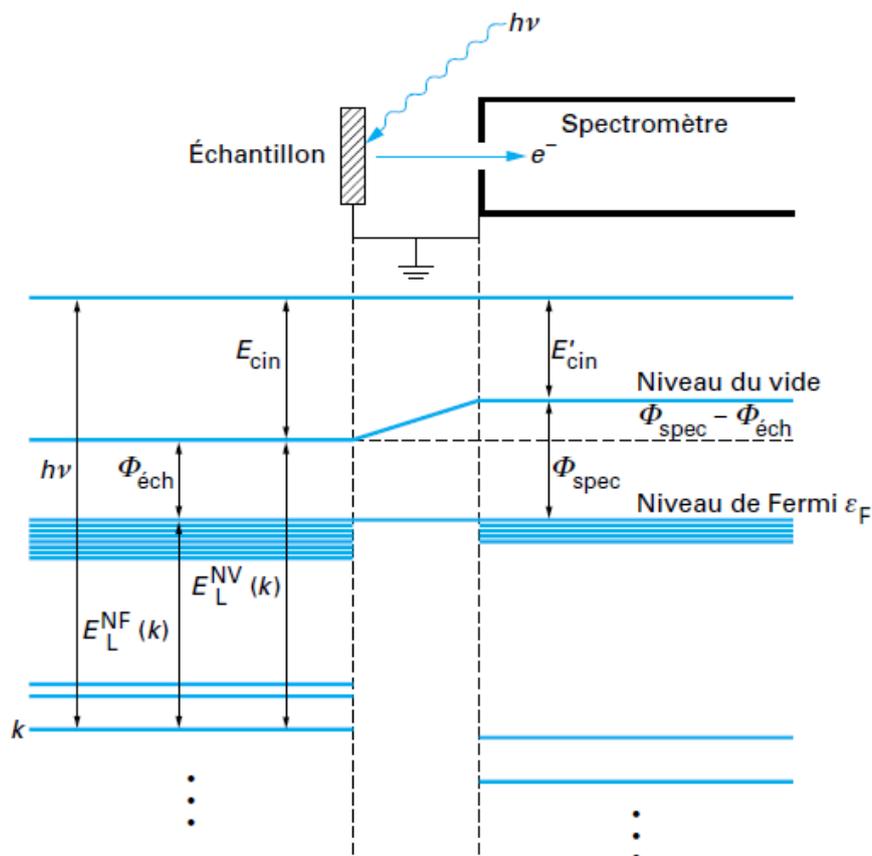


Figure II.10 : Diagramme d'énergie pour un échantillon conducteur en équilibre thermodynamique avec le spectromètre

Pour un échantillon isolant, la création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon suite à la photoionisation élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie produit par

un canon (flood gun) uniformise et diminue cette charge de surface. Néanmoins, les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre. Ainsi, l'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon. Une calibration interne est alors nécessaire. Elle s'effectue en prenant pour référence la raie 1s du carbone de contamination et en la fixant à 285 eV.

b. Facteurs influençant la position des raies

Les spectres XPS se présentent sous la forme de raies émergeant d'un fond continu plus ou moins intense. Chaque raie se caractérise par sa position (E_L) sur l'échelle d'énergie.

✓ Le déplacement chimique

L'intérêt primordial de la détermination de l'énergie de liaison d'un atome dans une molécule donnée réside dans la sensibilité de ce paramètre vis-à-vis de l'environnement de l'atome considéré. Dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome le plus électronégatif. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie. L'énergie cinétique du photon issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison. Les déplacements chimiques peuvent s'interpréter sur la base de propriétés liées à l'état initial. Dans la pratique, la comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques.

✓ Le couplage spin-orbite

Les interactions entre le moment cinétique intrinsèque de l'électron, le spin S , et le moment orbital L font également partie intégrante des effets d'état initial. Ces interactions correspondent au couplage spin-orbite, ou couplage de Russell-Saunders, pour lequel est défini le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée :

$$|L - S| \leq J \leq |L + S| \quad (11)$$

Une conséquence du couplage spin-orbite est l'éclatement des raies en deux composantes (sauf la raie s qui reste unique car $L = 0$). Les composantes obtenues voient leur intensité fixée par la règle de multiplicité, qui par ailleurs est révélatrice

du degré de dégénérescence défini par $2J + 1$. Ainsi, les intensités des composantes $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ sont dans un rapport 2/1, celles des raies $d_{5/2}$ et $d_{3/2}$ dans un rapport 3/2. L'éclatement des pics d'un niveau électronique est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et est unique pour chaque niveau électronique.

c. Facteurs déterminant l'intensité des raies

L'étude de l'intensité des pics de cœur ouvre la possibilité d'analyse quantitative. Deux facteurs influencent l'intensité des raies photoélectroniques : la section efficace de photoionisation σ et le libre parcours moyen λ . Ces paramètres difficiles à estimer numériquement font de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X une méthode d'analyse semi-quantitative.

✓ La section efficace de photoionisation σ

La section efficace de photoionisation σ correspond à la probabilité qu'un électron associé à une orbitale soit éjecté sous l'impact d'un photon. De la dimension d'une surface, la section efficace peut être calculée pour la plupart des atomes en barns sachant qu'un barn équivaut à 10^{-24} cm². Les sections efficaces ont été calculées pour la plupart des atomes. En particulier, les calculs de Hartree – Fock – Slater relativistes de Scofield, réalisés sur tous les éléments jusqu'au curium, fournissent des estimations des sections efficaces.

✓ Le libre parcours moyen λ

Un électron émis après photoionisation est susceptible de subir des collisions inélastiques au cours de sa traversée du solide. Le libre parcours moyen λ d'un électron est défini comme la distance moyenne qu'il peut parcourir dans le matériau irradié sans subir de chocs. De ce libre parcours moyen dépend l'intensité I_d du signal :

$$I_d = I_\infty (1 - e^{-(\frac{d}{\lambda}) \sin \theta}) \quad (12)$$

avec: I_d l'intensité obtenue pour une couche de matériau de profondeur d

I_∞ l'intensité pour un matériau d'épaisseur infinie

θ l'angle de sortie des photoélectrons

Le libre parcours moyen dépend lui-même de l'énergie cinétique du photoélectron et de la nature de la cible. Un photoélectron d'un niveau de cœur possède une énergie cinétique plus faible qu'un photoélectron d'un niveau de valence moins lié. En conséquence, il devient possible de recueillir des électrons de valence provenant d'une plus grande profondeur que celle pour laquelle on récupère les électrons de cœur. Cette profondeur implique une représentation du « volume » du solide pour les électrons de valence alors que ceux de cœur traduisent une composition d'extrême surface.

Pour les métaux, l'étude expérimentale de l'influence de l'énergie cinétique sur le libre parcours moyen fournit la courbe suivante (figure II.11):

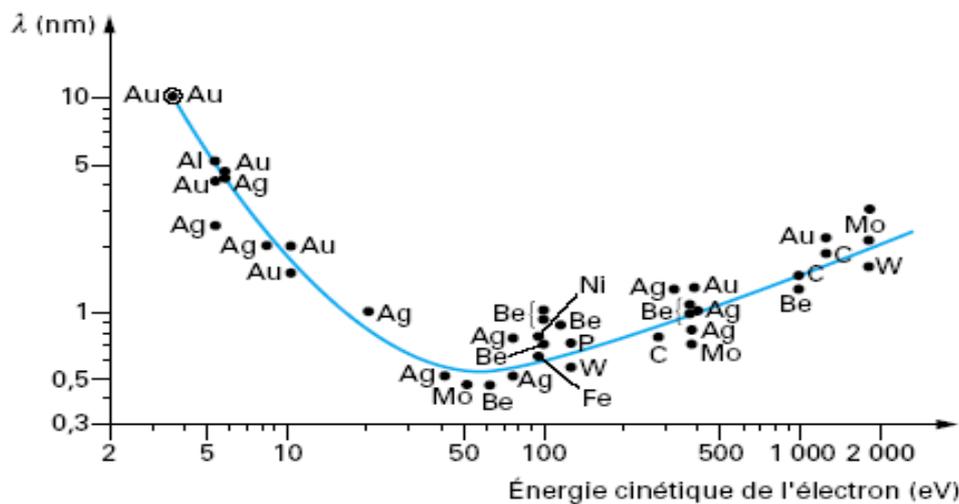


Figure II.11 : Variation du libre parcours moyen λ en fonction de l'énergie cinétique

Le rapport atomique N_A / N_B entre deux éléments est exprimé en fonction du libre parcours moyen et de la section efficace de photoionisation représentatif de chaque élément mais aussi des intensités, des facteurs β relatifs au caractère anisotrope de la photoémission, des facteurs H expérimentaux dépendant du spectromètre utilisé et de l'angle θ entre le flux de photons et la direction de l'analyseur :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B H_B}{I_B \sigma_A \lambda_A H_A} \frac{[1 + \frac{\beta_B}{2} (\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1)]}{[1 + \frac{\beta_A}{2} (\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1)]} \quad (13)$$

d. Facteurs déterminant la largeur des raies

La largeur d'une raie de photoélectrons est définie par :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_{\text{appareil}}^2 + \Delta E_{\text{raie}}^2)} \quad (14)$$

- $\Delta E_{\text{appareil}}$ est la contribution de l'appareillage à l'élargissement du pic dû à la fonction instrumentale et à la résolution de la source de rayons X.

- ΔE_{raie} correspond à la largeur naturelle de la raie du niveau électronique. Cette largeur augmente, pour un même niveau, à l'état initial, avec le numéro atomique Z. A l'état final, cette largeur est exprimée par la **relation d'incertitude d'Heisenberg**, avec t le temps de vie moyen :

$$\Delta E = \hbar/\Delta t \quad (15)$$

Plus le niveau de cœur est profond, plus le temps de vie de l'ion instable obtenu est faible ainsi que l'incertitude absolue Δt . Plus le niveau de cœur est profond, plus ΔE , inversement proportionnelle à Δt , présente une forte incertitude. La largeur d'une raie augmente sensiblement avec la profondeur du niveau de cœur.

e. Spectres de valence

Les spectres de valence permettent la visualisation expérimentale de la densité des états électroniques occupés du solide. A l'heure actuelle deux grands domaines d'exploitation peuvent être distingués :

- l'étude directe de la structure électronique des solides, des surfaces et interfaces par la détermination des bandes d'énergie et l'estimation des densités d'états relatives. Cette spectroscopie de valence associée à des calculs de structure électronique fournit un accès à des grandeurs telles que l'ionicité des liaisons,

- le suivi de l'évolution d'un système : les spectres des bandes de valence se sont révélés fréquemment plus sensibles à des modifications chimiques que ceux des électrons de cœur. Ils servent alors de signature et permettent d'identifier la présence de certains composés.

f. Appareillages utilisés au cours de cette thèse

Au cours de cette thèse, nous avons été amenés à utiliser trois spectromètres différents : un spectromètre SSI (Surface Science Instruments) couplé à un bâti ultravide Méca 2000, un spectromètre Kalpha (Thermo-Fischer) (tous deux situés à l'IPREM-Pau, équipe ECP) et un spectromètre VG Escalab 220i XL au sein du CeCaMA (Bordeaux). Les premières analyses sur les électrolytes solides ont été menées sur le spectromètre SSI à Pau étant donné que le spectromètre du CeCaMA ne disposait pas de sas de transfert permettant d'éviter la mise à l'air de l'échantillon. Les échantillons préparés dans la machine de dépôt connectée à une boîte à gants sous argon ont été stockés dans des vacutainers sous argon puis transférés dans la boîte à gants du spectromètre SSI afin d'éviter tout contact avec un environnement modifiant la surface de nos échantillons. Au cours de ma thèse, j'ai été amené à mettre en place une valise de transfert (figure II.12) capable d'être connectée directement au spectromètre XPS sans que les échantillons préparés en boîte à gants ne voient l'air afin de caractériser au mieux le matériau et d'éviter toute pollution de surface. Ceci s'est fait en collaboration avec C. Labrugère du CeCaMA et B. Guillaume de l'atelier de mécanique de l'ICMBCB.

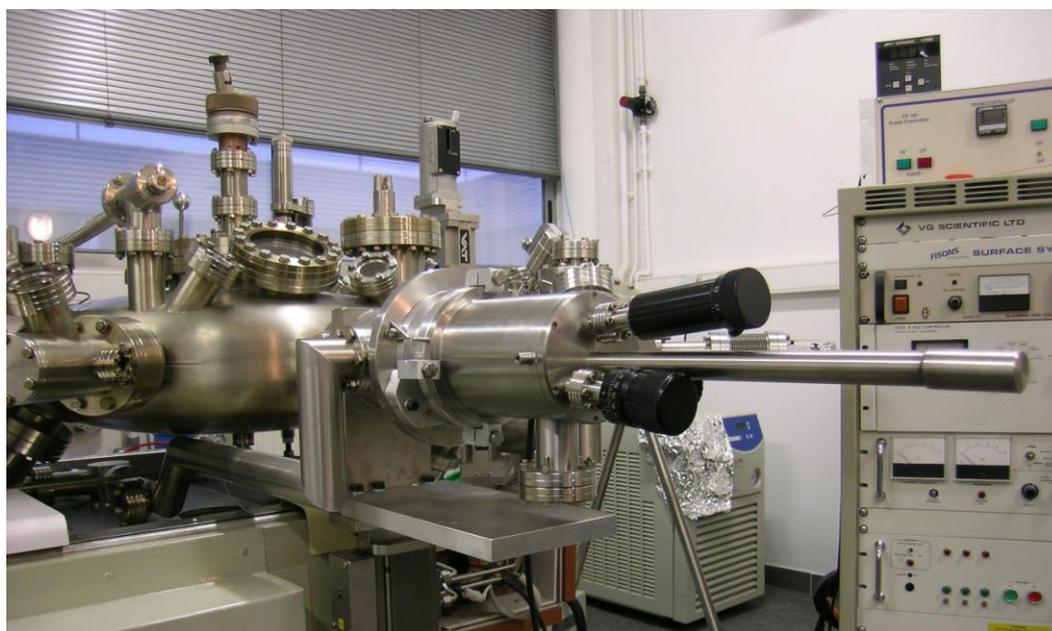


Figure II.12 : Photographie de la valise de transfert connectée au spectromètre XPS du CeCaMA

En fin de thèse, suite à différentes pannes sur le spectromètre XPS du CeCaMA, j'ai dû effectuer à nouveau une mission à Pau, mais cette fois sur le spectromètre XPS Kalpha en raison d'une panne sur le spectromètre SSI.

Néanmoins, toutes nos analyses peuvent être comparées étant donné que ces trois appareils sont pourvus d'un rayonnement X microfocalisé à partir d'une source AlK α et que

la pression résiduelle dans la chambre d'analyse est identique pour chaque analyse, soit environ 5.10^{-8} Pa. Quel que soit le spectromètre utilisé, une attention particulière a permis que tous les échantillons reçoivent la même dose de photons par unité de surface. De plus, les spectromètres ont été calibrés en utilisant les raies de photoémission de l'or et du cuivre. Pour la raie de l'or, une largeur à mi-hauteur de 0,86 eV a été observée dans les conditions d'enregistrement sur les trois appareils.

g. Traitement numérique des données XPS

La contribution réelle d'un signal n'est obtenue qu'après élimination des contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastique dans le solide. Pour cela, on soustrait le bruit de fond non linéaire proportionnel à la surface. Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à un mélange de 80% de fonction gaussienne et 20% de fonction lorentzienne. Le spectre simulé est comparé à la courbe expérimentale en appliquant la méthode des moindres carrés. L'attribution des différentes composantes se fait sur la base de l'analyse de composés de référence. Dans le cas où l'obtention d'un composé de référence est impossible du fait de la complexité des différents environnements chimiques, nous nous sommes basés sur les travaux de la littérature.

II.2.3. Spectroscopie Raman

Le phénomène Raman caractérise l'état vibrationnel d'une molécule polarisable. La diffusion inélastique d'une radiation monochromatique par une substance donnée est à la base de ce phénomène. Pour une fréquence de l'onde monochromatique très supérieure à celles caractéristiques des phénomènes de vibration de la molécule, les électrons passent par un niveau virtuel. Lors de la désexcitation de la molécule, ces électrons peuvent peupler un niveau énergétique ($v+1$ ou $v-1$) différent de leur niveau fondamental v . Si l'atome ou la molécule absorbe l'énergie, le photon émis a moins d'énergie que le photon absorbé, l'électron peuple le niveau $v+1$, on assiste à une diffusion de type Raman Stokes. Par opposition, si l'atome ou la molécule perd de l'énergie, le photon émis a plus d'énergie que le photon absorbé, l'électron peuple le niveau $v-1$ et donne lieu à une diffusion de type Raman Anti-Stokes.

Ainsi l'effet Raman correspond à l'absorption et l'émission d'un photon par un état électronique intermédiaire correspondant à un niveau d'énergie virtuel. Les raies Stokes et anti-Stokes sont décalées par rapport à la raie Rayleigh d'une quantité qui correspond aux énergies des différents modes vibrationnels caractéristiques de la molécule.

Nos analyses Raman ont été effectuées en collaboration avec M. Couzi de L'Institut des Sciences Moléculaires. Afin d'éviter tout contact avec l'air pendant le transport et au cours de l'analyse, les couches minces déposées sur des substrats en inox polis sont placées dans des cellules étanches. Le laser utilisé a une longueur d'onde de 752 nm et une puissance de 120 mW. Le choix de la longueur d'onde excitatrice du laser de 752 nm constitue le meilleur compromis entre une minimisation du phénomène de fluorescence et une intensité correcte du signal, un spectromètre Raman à transformée de Fourier n'ayant pu être utilisé. La puissance du laser ne doit pas dépasser 120 mW afin d'éviter toute détérioration du matériau.

II.3. Détermination de la conductivité ionique

II.3.1. La conductivité ionique d'un matériau

La conductivité électrique d'un matériau caractérise le passage d'un courant électrique résultant du déplacement à travers le réseau des porteurs de charges qui peuvent être des ions (conduction ionique) ou des électrons (conduction électronique). Les deux modes de conduction peuvent coexister en même temps.

D'une manière générale, la conductivité totale σ_{tot} d'un matériau est donnée par la relation :

$$\sigma_{tot} = \sum_i n_i Z_i e \mu_i \quad (16)$$

avec n_i le nombre de porteurs mobiles i par unité de volume, $Z_i e$ leur charge et μ_i leur mobilité.

La contribution à la conductivité totale σ_{tot} d'une espèce mobile i est caractérisée par le nombre de transport t_i défini par :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{tot}} \quad (17)$$

σ_i étant la conductivité partielle due au porteur i .

Généralement dans les électrolytes solides, isolants électroniques, une seule espèce ionique est mobile, le nombre de transport relatif est voisin de 1. Dans ce cas, l'expression (16) peut être simplement donnée par :

$$\sigma = n Z e \mu \quad (18)$$

La conductivité ionique σ traduit la mobilité non aléatoire de porteurs de charges sous l'influence d'un champ électrique extérieur. La concentration en porteurs, dans les conducteurs ioniques, est activée thermiquement selon l'expression :

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-E_c}{kT}\right) \quad (19)$$

avec n_0 une constante, E_c l'énergie de création de porteurs mobiles, k la constante de Boltzmann et T la température.

L'expression détaillée de la mobilité, obtenue à partir du modèle de la diffusion, est donnée par la relation :

$$\mu = \frac{Ze d^2 \nu_0 \alpha}{kT} \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (20)$$

où d la distance moyenne du saut du porteur mobile, ν_0 la fréquence de saut, α un paramètre lié à la dimension du matériau et E_m l'énergie de migration des porteurs mobiles.

La mobilité μ est reliée au coefficient de diffusion D par la relation de Nernst-Einstein :

$$\mu = \frac{Ze}{kT} D \quad (21)$$

Compte tenu des équations (20) et (21), on peut écrire :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (22)$$

avec D_0 une constante appelée facteur de fréquence tel que $D_0 = \alpha d^2 \nu_0$.

La conductivité ionique peut donc s'exprimer en fonction de la température absolue T par la relation :

$$\sigma = \frac{n_0 (Ze)^2 D_0}{kT} \exp\left(-\frac{E_c + E_m}{kT}\right) \quad (23)$$

L'expérience montre que la conductivité σ est liée dans la majorité des cas à la température absolue par une relation de type Arrhénius :

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (24)$$

où A est une constante et E_a l'énergie d'activation liée au mécanisme de conduction, soit la somme de l'énergie de création des porteurs de charge mobiles et de l'énergie de migration des porteurs de charge mobiles $E_a = E_c + E_m$.

Généralement, la conductivité ionique des électrolytes solides est étudiée entre 25 °C et 70 °C. Ce domaine de température est trop étroit pour que des variations notables du terme pré-exponentiel $\frac{A}{T}$ soient observées.

L'expression de la conductivité ionique peut donc se simplifier :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (25)$$

où σ_0 le terme préexponentiel demeure pratiquement constant.

Cette approximation, expérimentalement vérifiée pour tous nos matériaux, présente l'avantage d'une lecture directe de la conductivité ionique σ en fonction de la température et permet d'en déduire la valeur de l'énergie d'activation E_a .

Dans le cadre de notre étude, la conductivité ionique de tous nos matériaux vérifie la relation (25).

II.3.2. Détermination de la conductivité ionique par mesure d'impédance complexe

La conductivité ionique a été déterminée par mesure d'impédance complexe. Pour cela, un courant alternatif est appliqué. La partie réelle et imaginaire de l'impédance sont mesurées en fonction de la fréquence. Plusieurs types de représentations des mesures d'impédance peuvent être utilisés (figure II.13). Dans le diagramme de Bode, le module et la phase de l'impédance complexe sont tracés en fonction de la fréquence. Dans le diagramme de Nyquist ou plan complexe, la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de la partie réelle. L'avantage de cette représentation est que les données sont résumées sur un seul graphe, mais l'information sur l'impédance en fonction de la fréquence est perdue. Par ailleurs, la forme des courbes dans le plan complexe est caractéristique de certains mécanismes : une droite de pente $\pi/4$ correspond à un processus de diffusion, un demi-cercle à une capacité en parallèle avec une résistance... Ces formes ne se retrouvent pas dans le diagramme de Bode. En revanche, si le module varie beaucoup avec la fréquence, la représentation logarithme de Bode est mieux adaptée.

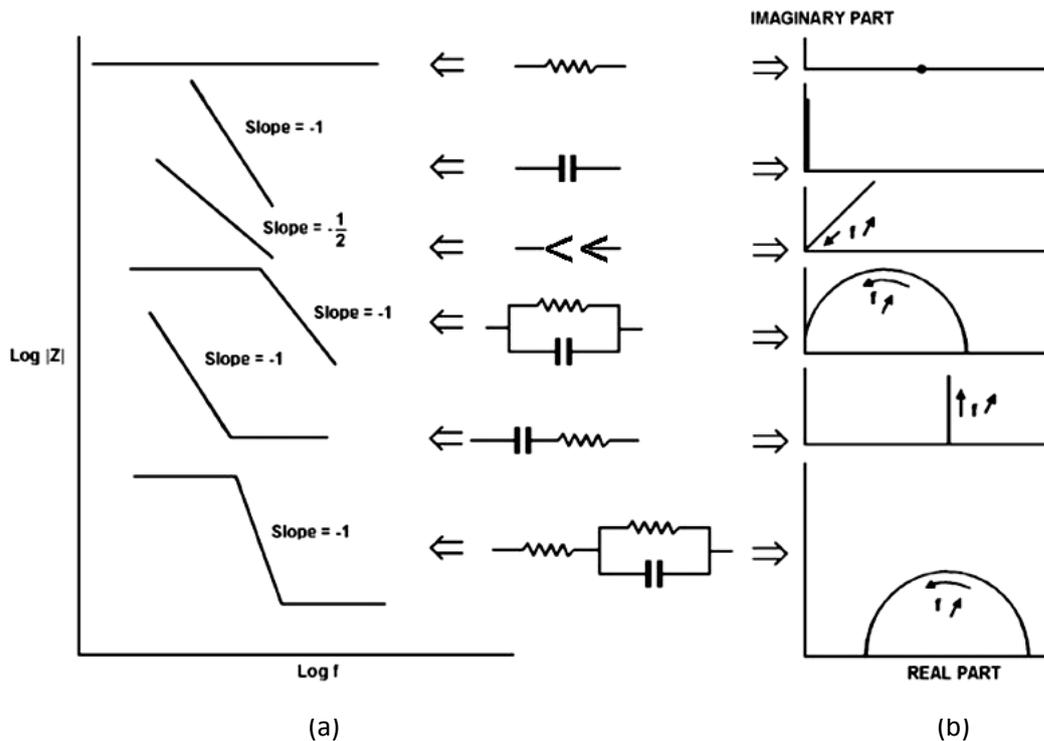


Figure II.13 : Diagrammes de Bode (a) et de Nyquist (b) relatifs à différents types de circuit équivalents

Pour déterminer la conductivité ionique de nos matériaux, nous mesurons l'impédance d'une cellule électrode bloquante/matériau/électrode bloquante en fonction de la fréquence. Pour les couches minces vitreuses, le film de verre est déposé entre deux électrodes d'acier inoxydable préparées par pulvérisation cathodique à partir d'une cible d'inox sous argon pur sur un substrat en verre.

La figure II.14 représente la variation de l'impédance en fonction de la fréquence de l'ensemble électrodes - électrolyte étudié dans un plan complexe. La courbe obtenue est constituée de deux parties distinctes :

- aux hautes fréquences, les points obtenus se placent sur un arc de cercle interceptant l'axe des réels au point Z_0 ,
- aux plus faibles fréquences, les points expérimentaux se situent sur une droite.

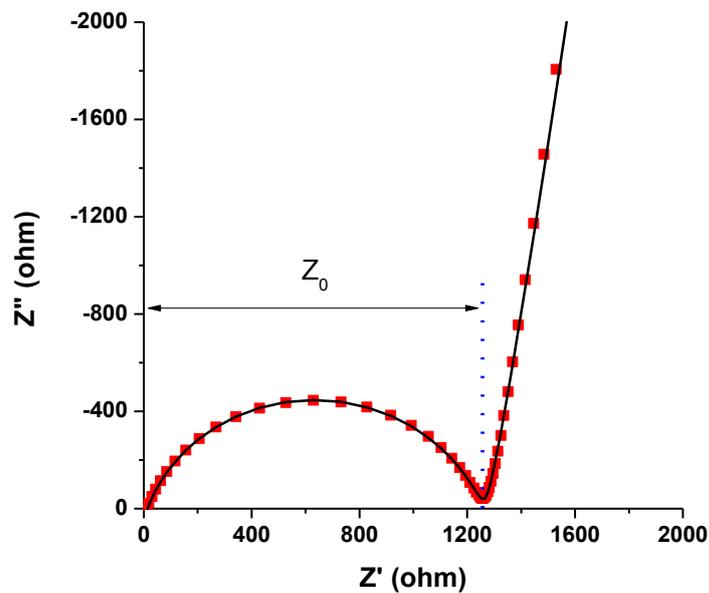


Figure II.14 : Diagramme d'impédance complexe d'un système électrode bloquante/électrolyte solide/électrode bloquante

L'expression analytique de l'arc de cercle obtenu aux hautes fréquences peut se noter :

$$Z^* = \frac{Z_0}{1+(2\pi\nu\tau_0)^n} \quad (26)$$

avec Z_0 l'impédance à l'angle de déphasage nul,

ν la fréquence du champ électrique appliqué,

τ_0 la constante de temps de relaxation que l'on peut déterminer expérimentalement à partir du sommet de l'arc de cercle, soit $2\pi\nu\tau_0 = 1$,

n une constante indépendante de la température qui caractérise l'angle $(1-n)\pi/2$ que forme le rayon du cercle avec l'axe des réels.

Lorsqu'un milieu homogène est linéaire, isotrope et obéissant à la loi d'Ohm, il peut être schématisé par un circuit « RC », qui est constitué par une résistance R et une capacité C associées en parallèle. Dans ce cas, l'impédance du milieu est donnée par les équations de Maxwell sous la forme :

$$Z = \frac{R}{1+2\pi j\nu RC} \quad (27)$$

avec C la capacité donnée par la relation $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e}$ où ε_0 est la permittivité du vide, ε_r la permittivité du matériau et $\frac{S}{e}$ le facteur de forme.

La conductivité du système est reliée à la résistivité R par l'équation :

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} \quad (28)$$

avec l la longueur du système selon la direction de conduction qui s'exprime en centimètres, S la surface perpendiculaire à la direction de conduction qui s'exprime en centimètres carrés et σ la conductivité qui s'exprime en $S.cm^{-1}$.

Pour des fréquences très élevées ($\nu \gg RC$), le milieu est équivalent à une capacité comme pour les matériaux très conducteurs. Le matériau est équivalent à sa résistance ohmique dans le cas où $\nu \ll RC$ comme pour les matériaux isolants.

Lorsque ν et RC sont du même ordre de grandeur, la courbe représentative dans un plan complexe des variations de l'impédance Z en fonction de la fréquence ν est un demi-cercle centré sur l'axe des réels et compris entre l'origine et le point d'abscisse R . La fréquence au sommet du demi-cercle est telle que $2\pi\nu RC = 1$ où RC est une constante homogène à un temps de relaxation de conduction. La similitude entre l'arc de cercle expérimental et celui du circuit « RC » conduit à identifier Z_0 à R et τ_0 à $RC = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\sigma}$ par comparaison des équations (26), (27) et (28).

Pour déterminer la résistance de nos électrolytes et donc leur conductivité ionique et leur énergie d'activation, nous plaçons nos échantillons dans un four dont la température est modulée entre 20 et 100 °C tous les 5 °C. Les mesures sont effectuées en montée et en descente de température afin de s'assurer de la non détérioration du matériau et/ou de détecter d'éventuelles évolutions de ses propriétés suite à ces traitements thermiques. L'échantillon est parcouru par un courant alternatif dont la fréquence varie entre 1 Hz et 10⁷ Hz (Solartron SI 1260). Nous utilisons le circuit équivalent de la figure II.15 permettant de modéliser la courbe expérimentale à l'aide d'un modèle mathématique. R_{verre} correspond à la résistance de l'électrolyte et Z_{verre} est le CPE (Constant Element Phase) qui correspond à la capacité de l'électrolyte. L'élément CPE est utilisé à la place du condensateur du circuit idéal pour rendre compte de l'écart du système à la loi de Debye. Dans le cas idéal, le centre de l'arc de cercle serait situé sur l'axe des abscisses, dans la pratique, il est souvent en-dessous (figure II.16). Les hypothèses d'équivalence des ions Li^+ , d'absence d'interactions entre eux ou d'inexistence d'interactions dépendantes du temps entre les ions Li^+ et la

matrice vitreuse ne sont donc pas vérifiées. Les modèles récents décrivant les phénomènes de conduction dans les verres prennent en compte ces interactions.

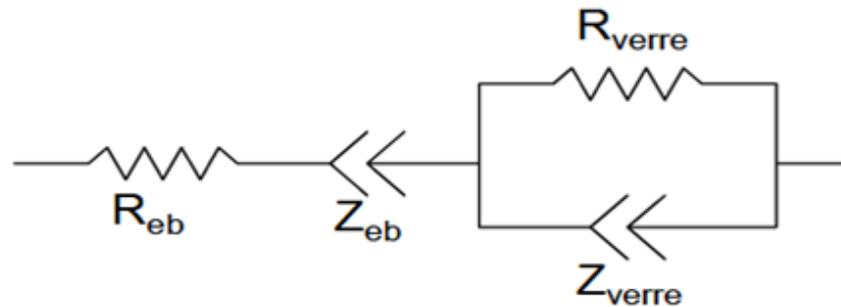


Figure II.15 : Schéma du circuit équivalent du système : électrode bloquante/verre/électrode bloquante

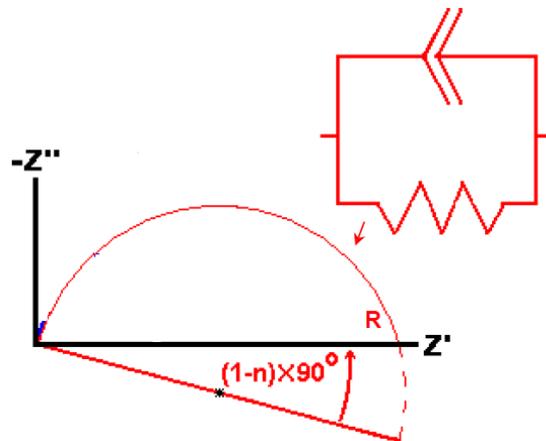


Figure II.16 : Diagramme de Nyquist pour une CPE montée en parallèle avec une résistance

L'élément CPE a été créé de manière empirique pour modéliser des impédances. L'impédance d'une CPE en fonction de la fréquence ν varie de la manière suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(2\pi j\nu)^n} \quad (29)$$

où A est une constante positive et n un nombre compris entre 0 et 1. Il n'existe pas de composant ayant un comportement équivalent en électronique. Il peut être comparé à un condensateur ayant une "fuite". Lorsque $n = 1$, on retrouve l'expression de l'impédance d'une capacité avec $A = C$, la CPE est alors une capacité pure. Lorsqu'une CPE est montée en parallèle avec une résistance, le diagramme de Nyquist présente un arc de cercle dont le centre n'est plus sur l'axe des réels mais décalé d'un angle $(1-n)\pi/2$ (figure II.16).

La résistance R_{eb} correspond à la somme des résistances des électrodes (en inox dans notre étude) et du circuit extérieur. L'élément Z_{eb} qui est la somme des CPE correspondant à

l'impédance des interfaces électrode bloquante/électrolyte remplace une capacité pure. Cet élément a été introduit pour suivre la non verticalité de la droite aux basses fréquences et peut rendre compte de la possible rugosité de surface des électrodes bloquantes et de l'éventuelle porosité de surface de l'électrolyte.

Pour calculer la conductivité ionique de nos échantillons, nous utilisons l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R_{\text{verre}}} \frac{e}{S} \quad (30)$$

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

Les conductivités ioniques calculées à différentes températures sont utilisées pour tracer la fonction $\ln(\sigma) = f(1/T)$. Par régression linéaire, la pente de la droite nous permet d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation E_a .

La spectroscopie d'impédance complexe nous a permis de remonter à la résistance interne de nos électrolytes, à leur conductivité ionique à différentes températures et à leur énergie d'activation. Il serait sans doute très intéressant de mener une étude plus fine sur les différents spectres obtenus...

II.3.3. L'automatisation des mesures d'impédance complexe

Au début de cette étude, les mesures d'impédance complexe duraient plus de 24 h pour chaque échantillon et nécessitaient une intervention manuelle à chaque changement de température. Afin de diminuer le temps d'analyse et améliorer les mesures, nous avons souhaité automatiser celles-ci et permettre l'analyse de plusieurs échantillons en parallèle. Ce travail a été effectué avec l'aide de R. Decourt pour la conception des cellules et du banc de mesures ainsi que des équipements électriques et avec F. Palencia pour la programmation du logiciel Labview nécessaire à l'automatisation des mesures.

a. La cellule de mesure

Les cellules de mesure (figure II.17) ont été conçues de manière à :

- réaliser les mesures sous atmosphère inerte,

- utiliser un système adaptable aux matériaux massifs (pastille, morceau de verre...) et aux couches minces,
- permettre plusieurs zones de mesure par cellule pour vérifier les résultats (2 zones de mesure pour les échantillons massifs et 4 zones de mesures pour une couche mince (figure II.18)),
- limiter le nombre de soudure et la longueur des câbles pour limiter les perturbations électriques au cours des mesures.

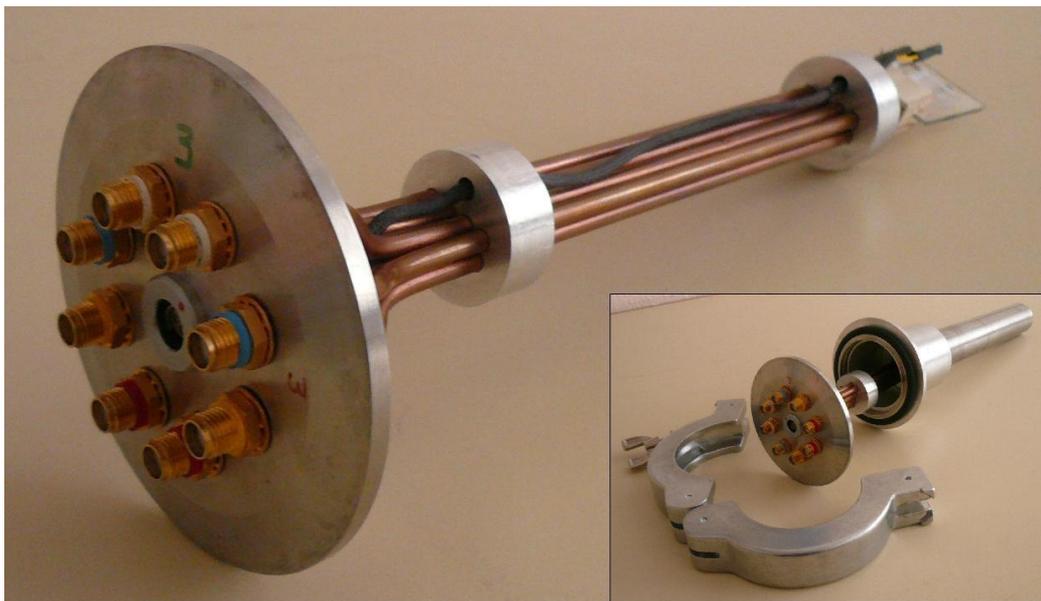


Figure II.17 : Cellule de mesure

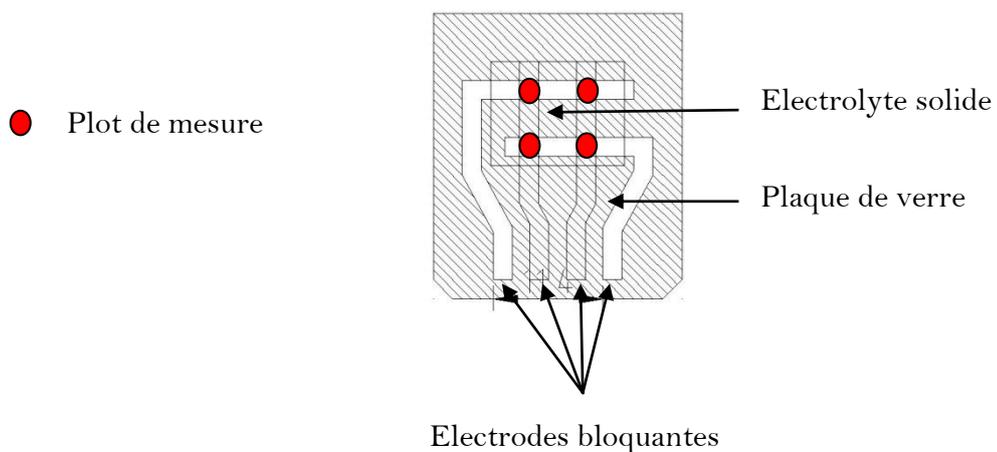


Figure II.18 : Echantillon électrode bloquante/électrolyte solide/électrode bloquante pour les mesures de conductivité ionique par impédance complexe

Les cellules sont en aluminium et parfaitement étanches grâce au serrage du joint directement en boîte à gants. Chaque cellule comporte 2 câbles pour chaque zone de mesure (soit 8 câbles) et un câble thermocouple, tous isolés entre eux jusqu'au porte-échantillon (figure II.19). Les échantillons massifs (pastilles de poudre ou morceau de verre) sont maintenus par un ressort situé sur un support additionnel fixable sur le connecteur. Dans le cas des échantillons sous forme de couche mince déposés sur un substrat verre, l'ensemble électrode bloquante/électrolyte/électrode bloquante se fixe directement sur le connecteur. Un nouveau jeu de masque (un pour chaque électrode bloquante et un pour l'électrolyte) a dû être réalisé afin que l'échantillon s'adapte parfaitement sur le connecteur sans risque de court-circuit.

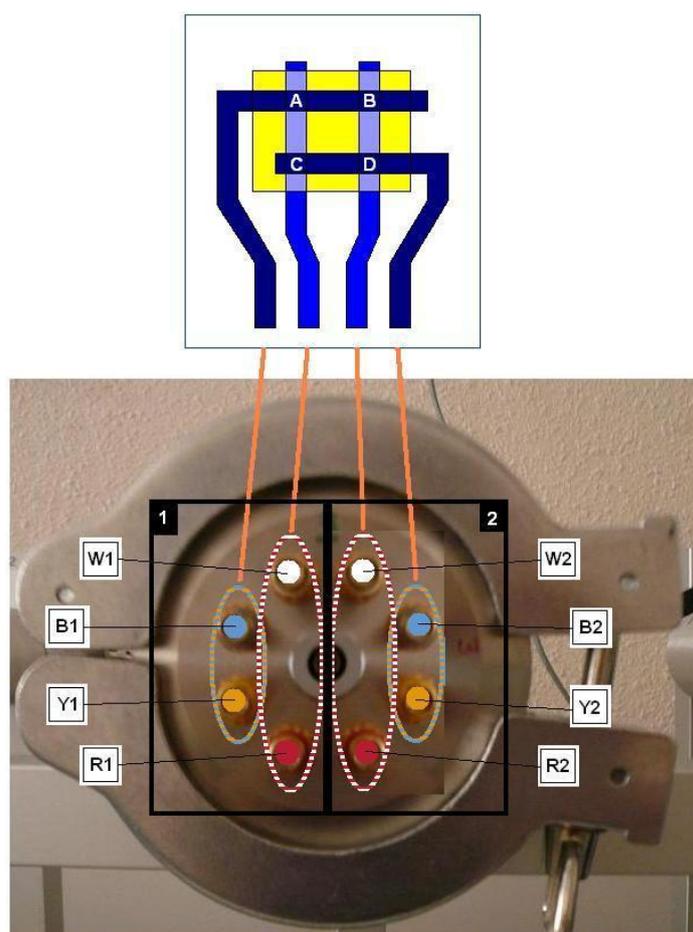


Figure II.19 : Câblage d'un échantillon de type électrode bloquante/électrolyte/électrode bloquante

b. Le dispositif de mesure

L'ordinateur est en connection directe avec les régulateurs de température des fours, le Solartron et le scanner (figure II.20). Le scanner permet la sélection successive des différents échantillons à analyser.

Le banc de mesure est constitué de quatre fours horizontaux de 4 cm de diamètre et 10 cm de long fonctionnant avec une résistance chauffante et pouvant accueillir chacun une cellule. Les fours sont contrôlés par des régulateurs de température ainsi que par l'ordinateur. Le dispositif permet de réaliser des analyses sur quatre échantillons en parallèle.

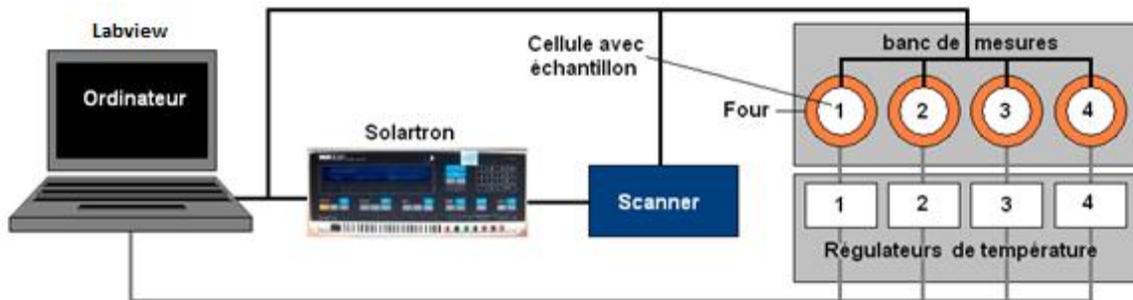


Figure II.20 : Dispositif de mesure d'impédance complexe

c. Le logiciel de mesure

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

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

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

1. La fenêtre 1 « Paramètres expérimentaux » permet à l'utilisateur de personnaliser les paramètres de mesures souhaités (figure II.21) :

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

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

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

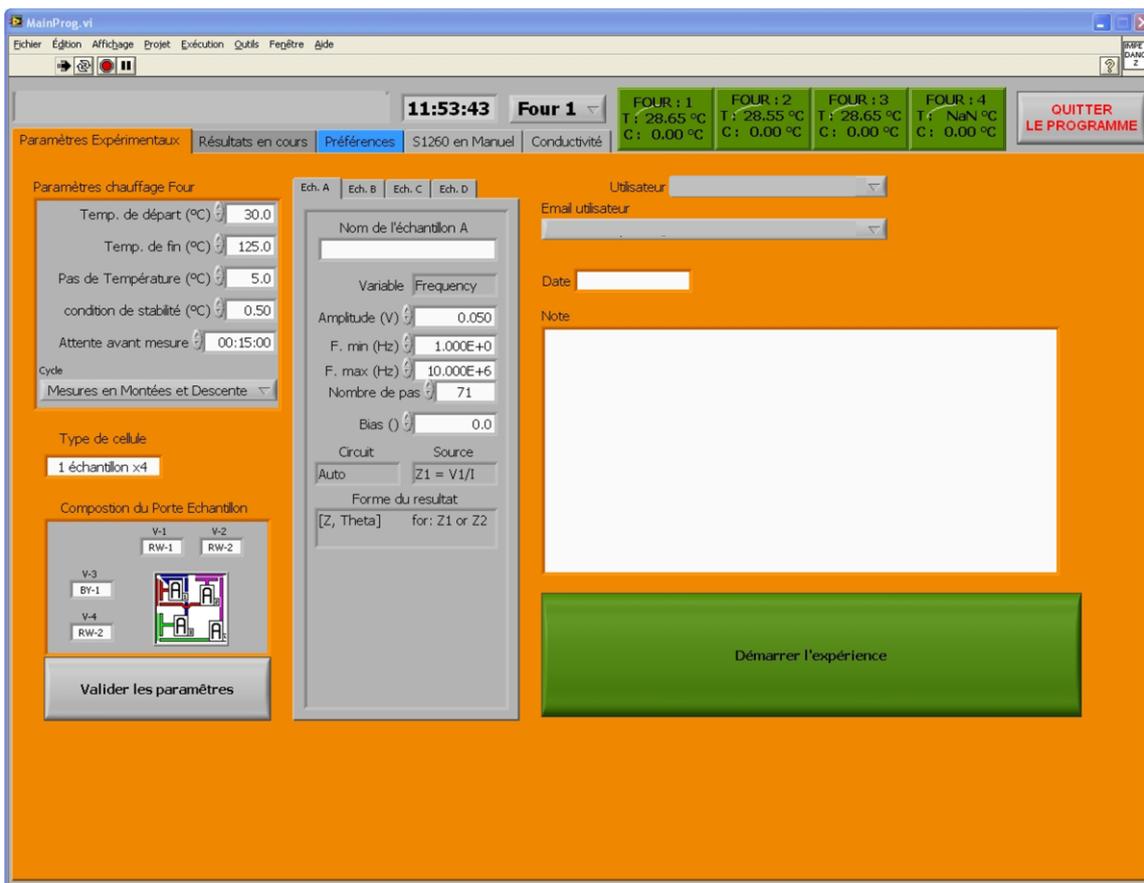


Figure II.21 : Interface utilisateur du logiciel permettant la mesure d'impédance complexe

Les spectres expérimentaux ont été simulés à partir du logiciel Zplot®.

II.4. Etude de la stabilité thermique

Afin d'étudier la compatibilité d'un empilement tout solide complet vis-à-vis du processus de solder reflow, nous avons dans un premier temps étudié la stabilité thermique des différentes couches minces considérées individuellement. Puis nous nous sommes intéressés à différentes interfaces. Pour cela, des analyses thermiques par DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont donc été entreprises ainsi que des analyses par diffraction des rayons X (DRX) en température. Des mesures d'impédance complexe, des analyses XPS et RBS ont également été entreprises sur les électrolytes solides après un traitement thermique de type solder reflow afin de mieux comprendre son influence sur les propriétés de ces matériaux.

Tous les échantillons analysés par DSC ont subi le même traitement thermique : une montée en température de 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 260 °C pour étudier l'impact du solder reflow sur les matériaux. Dans le cas des matériaux vitreux, l'analyse a été menée jusqu'à 500 °C pour essayer d'obtenir la température de cristallisation (T_c). Nous n'avons pas pu monter au-delà de cette température en raison de l'utilisation de creusets en aluminium standard.

Afin d'étudier d'éventuelles modifications de la cristallinité de certaines couches minces vis-à-vis du solder reflow, les diagrammes de diffraction des rayons X en température ont été enregistrés sur un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{CoK\alpha 1} = 1.78 \text{ \AA}$) et d'un four avec un support en alumine pouvant monter jusqu'à 1200 °C sous atmosphère contrôlée. Les analyses ont été effectuées entre 25 et 600 °C tous les 25 °C. Un temps de stabilisation de 15 min est nécessaire entre l'obtention de la température désirée et le début de l'analyse afin d'éviter toute variation de température en cours d'analyse. Dans l'étude des propriétés des électrolytes solides, cette technique nous a permis d'identifier les phénomènes observés par DSC et d'obtenir la gamme de température de cristallisation de nos verres (T_c).

II.5. Electrochimie

Les études électrochimiques ont été réalisées sur des couches minces de TiOS et des microbatteries complètes.

a. Le cyclage galvanostatique

Les tests électrochimiques sur les films minces ainsi que sur les microbatteries complètes, qu'ils s'agissent de ceux effectués à différentes densités de courant (en régime) ou sur la durée en cyclage, ont été réalisés par cyclage galvanostatique. Cette méthode consiste à imposer un courant constant lors de la décharge et de la charge et à enregistrer le potentiel en fonction du temps. Ces tests ont été réalisés sur un banc de cyclage VMP de la société BioLogic sur une fenêtre de cyclage allant de 3 à 1 V vs. Li/Li⁺.

b. La voltamétrie cyclique

Afin d'identifier avec plus de précision les potentiels auxquels ont lieu les réactions d'insertion du lithium dans le matériau d'électrode, des voltampérométries cycliques ont été entreprises sous une vitesse de balayage de l'ordre de 5 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette technique consiste à imposer une variation de potentiel linéaire en fonction du temps et à enregistrer les variations de courant induit. Lorsque le potentiel atteint une valeur à laquelle se produit une réaction électrochimique, l'intensité mesurée augmente proportionnellement à la quantité de lithium échangé. Ce pic de courant permet alors d'identifier le potentiel auquel se produit le phénomène. Ces tests ont également été réalisés sur un banc de cyclage VMP de la société BioLogic.

c. La mesure GITT

La méthode GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) consiste à appliquer un courant constant i pendant un intervalle de temps τ fixé, suivi d'une période de relaxation en circuit ouvert ($i = 0$) et à mesurer l'évolution du potentiel aux bornes de l'accumulateur. Cette méthode a été développée par Weppner et Huggins [6].

En partant de la relation de Fick, on obtient l'équation suivante qui nous donne accès au coefficient de diffusion des ions lithium à un potentiel donné :

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M}{FS} \right) \left[\frac{I_0 \frac{dE}{dx}}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2 \quad (31)$$

avec \tilde{D} le coefficient de diffusion du lithium dans le matériau,

V_M le volume molaire du composé,

S la surface de l'interface électrode/électrolyte,

$\frac{dE}{dx}$ déterminé à partir de la courbe $E = f(x)$,

$\frac{dE_\tau}{d\sqrt{t}}$ déterminé à partir de la courbe $E = f(t - t_0)^{1/2}$.

Les données obtenues sont ensuite traitées afin d'isoler, pour chaque saut de courant, les paramètres nécessaires à l'estimation du coefficient de diffusion du lithium au potentiel donné.

La figure II.22 présente l'allure caractéristique de la réponse d'une couche mince de TiO_yS_z en pile bouton suite aux sauts de courant GITT successifs.

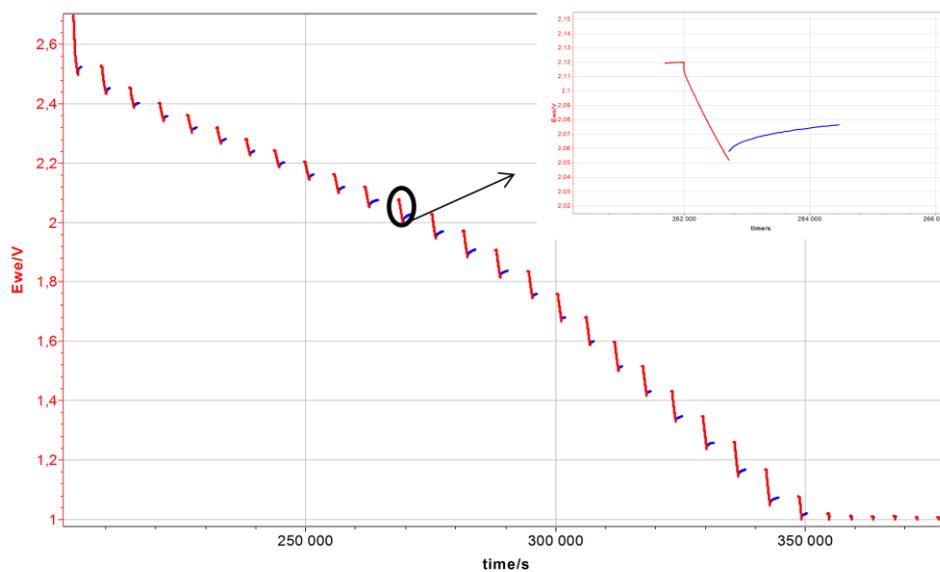


Figure II.22 : Allure typique d'une courbe GITT d'un film mince de TiO_yS_z au cours d'une décharge

Références bibliographiques

- [1] W. Grove, "On the electrochemical polarity of gases," *Philos. T. Roy. Soc. B (London)*, vol. 142, pp. 87–102, 1852.
- [2] J. Granier and J. Besson in *9th Plansee Seminar*, (Reutte, Austria), 1977.
- [3] Y. Hamon, *Nitruration de verres conducteurs ioniques en couches minces*. Thèse de Bordeaux 1, 2004.
- [4] B. Kim, Y. S. Cho, J.-G. Lee, K.-H. Joo, K.-O. Jung, J. Oh, B. Park, H.-J. Sohn, T. Kang, J. Cho, Y.-S. Park, and J. Y. Oh, "Ion-implantation modification of lithium-phosphorus oxynitride thin-films," *Journal of Power Sources*, vol. 109, pp. 214–219, June 2002.
- [5] Y. Hamon, P. Vinatier, E. Kamitsos, M. Dussauze, C. Varsamis, D. Zielniok, C. Roesser, and B. Roling, "Nitrogen flow rate as a new key parameter for the nitridation of electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1223–1226, Sept. 2008.
- [6] W. Weppner and R. A. Huggins, "Electrochemical methods for determining kinetic properties of solids," *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 269–311, 1978.

CHAPITRE III :

COUCHES MINCES D'ELECTROLYTE DE TYPE LiPON : INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE LOCALE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES

Introduction

Depuis quelques dizaines d'années, les verres conducteurs ioniques sont très étudiés en raison de leurs bonnes propriétés de transport ionique. En plus de leur bonne conductivité ionique, ils présentent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues cristallisés :

- l'isotropie des propriétés physiques et notamment de la conductivité ionique,
- l'absence de joints de grains,
- un large domaine de composition accessible,
- une facilité d'obtention sous différentes formes et tailles.

De plus, ils se déposent facilement sous forme de couches minces. Ces différentes caractéristiques en font de bons candidats en tant qu'électrolyte solide dans des systèmes électrochimiques tout solide en couches minces, tels que les microbatteries au lithium.

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

- les verres à base d'oxydes, chimiquement stables mais qui présentent des conductivités ioniques relativement faibles de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-5} S.cm⁻¹,
- les verres à base de sulfures, qui présentent des conductivités ioniques élevées de l'ordre de 10^{-3} S.cm⁻¹ mais qui sont extrêmement hygroscopiques et donc difficiles à industrialiser. Cette forte conductivité ionique est due à la polarisabilité des ions de soufre qui permet une plus importante mobilité des ions lithium.

I. Généralités sur les verres

I.1. Composition générale des verres conducteurs ioniques

Un verre conducteur ionique est un mélange complexe de différents composés. Il est possible, comme nous avons le voir, de distinguer quatre grandes familles de constituants : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau, les composés intermédiaires et enfin les sels dopants.

I.1.1. Les formateurs de réseau

Les formateurs de réseau sont des composés qui ont tendance à donner très facilement des verres par refroidissement rapide. Leurs unités structurales élémentaires, qui sont constituées d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes, sont liées par leurs sommets pour former un réseau mono-, bi- ou tridimensionnel [1]. Ces composés sont des oxydes ou des chalcogénures de silicium (figure III.1), de bore, de phosphore, de germanium, de vanadium, d'arsenic, d'antimoine...

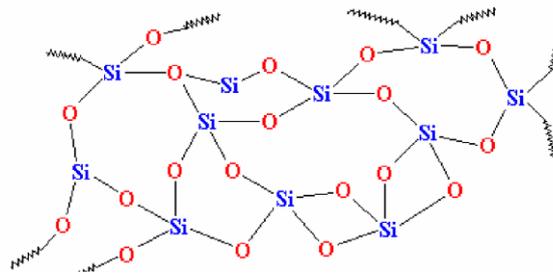


Figure III.1 : Représentation schématique bidimensionnelle d'un verre de silice

I.1.2. Les modificateurs de réseau

Contrairement aux formateurs de réseau, les modificateurs ne peuvent pas former à eux seuls des verres, mais comme leur nom l'indique ils peuvent modifier la structure du réseau du formateur. Lorsqu'un modificateur de réseau est ajouté à la matrice vitreuse, le réseau du formateur se divise en entités plus petites. Les anions du modificateur sont alors incorporés au réseau du formateur qui devient localement chargé négativement. Les cations sont accommodés interstitiellement dans la matrice vitreuse (figure III.2) et sont à l'origine de l'apparition du phénomène de conduction ionique. Les modificateurs de réseau peuvent être des oxydes ou des chalcogénures alcalins, alcalino-terreux ou métalliques.

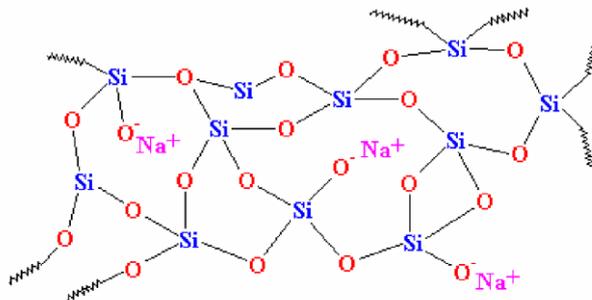


Figure III.2 : Modification du réseau de la silice par adjonction d'un modificateur Na_2O

I.1.3. Les composés intermédiaires

Ces composés, que ce soient des oxydes ou des chalcogénures, sont incorporés dans le réseau du formateur, modifiant ainsi sa structure tridimensionnelle. Le cation de ce composé intermédiaire doit préférentiellement posséder le même nombre de coordination que le formateur. Son énergie de liaison « cation-O » doit être comprise entre l'énergie de liaison « cation modificateur-O » et celle « du cation formateur-O ».

Citons par exemple le composé intermédiaire Al_2O_3 dont le cation Al^{3+} est en coordinence 6 dans le matériau cristallisé et qui peut prendre la coordinence 4. Ainsi, dans un matériau vitreux les groupements AlO_4 possèdent une charge négative excédentaire qui peut être compensée par le cation monovalent Na^+ provenant de l'adjonction du modificateur de réseau Na_2O (figure III.3). Cet ajout permet de rigidifier le verre en remplaçant une paire d'atomes d'oxygène non-pontants par un atome d'oxygène pontant.

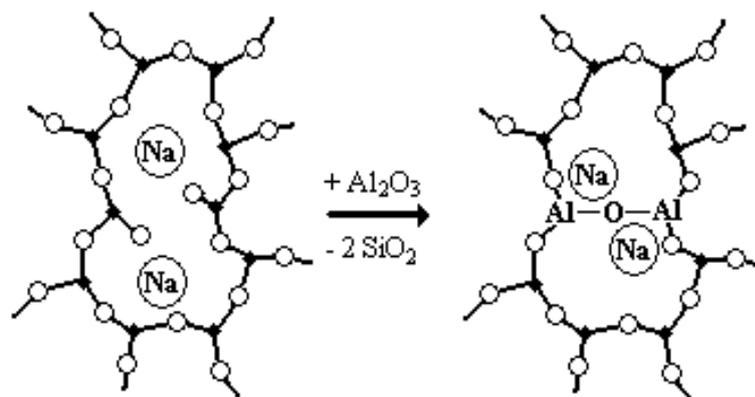


Figure III.3 : Représentation schématique du remplacement de deux entités SiO_2 par une entité Al_2O_3 dans un verre de silicate de sodium

I.1.4. Les sels dopants

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

I.2. Mécanismes de transport des ions

Comme nous l'avons vu précédemment, l'addition d'une faible quantité de cations modificateurs dans un matériau vitreux permet d'augmenter la conductivité ionique. Néanmoins la compréhension des phénomènes de transport ionique à l'échelle atomique est un sujet de recherche soumis à controverse. Actuellement, deux grands modèles tentent d'expliquer ce phénomène de conduction, soit en prenant en compte la composition chimique du verre au travers d'une approche statique, soit en essayant de reproduire le comportement de conduction au travers d'une approche dynamique liée aux fréquences de mesure.

I.2.1. Approche statique : conductivité ionique et composition

D'une manière générale, rappelons que la conductivité totale σ_{tot} d'un matériau est donnée par la relation :

$$\sigma_{tot} = \sum_i n_i Z_i e \mu_i \quad (1)$$

où n_i est le nombre de porteurs mobiles par unité de volume, de charge $Z_i e$ et de mobilité μ_i .

La contribution à la conductivité totale σ_{tot} d'une espèce mobile est caractérisée par le nombre de transport t_i défini par l'équation :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{tot}} \quad (2)$$

où σ_i est la conductivité partielle due au porteur i .

Généralement dans les électrolytes solides, isolants électroniques, une seule espèce ionique est mobile, le nombre de transport relatif est donc voisin de 1. Dans ce cas, l'expression (1) peut être simplifiée :

$$\sigma = n Z e \mu \quad (3)$$

Dans le cas des conducteurs ioniques cristallisés, la concentration en porteurs de charge correspond à la concentration de défauts intrinsèques ou extrinsèques. En raison de la structure désordonnée des verres, le nombre de défauts seul ne convient pas pour décrire le phénomène de transport ionique. Tant que le matériau reste vitreux, l'ajout de modificateur ou de sel dopant au réseau augmente sa conductivité ionique. Les premiers modèles proposés dans la littérature ont tenté de déterminer, entre le nombre de porteurs de

charge mobile et leur mobilité, lequel des deux termes était modifié par cet ajout et provoquait ainsi l'augmentation de la conductivité ionique.

Le premier modèle appelé modèle de « l'électrolyte fort » de Anderson et Stuart [2], se base sur le postulat que tous les cations présents dans le verre sont équivalents et participent au processus de conduction ionique. Pour qu'un cation considéré se déplace d'un site à un autre équivalent, il doit franchir une barrière de potentiel, que l'on nomme énergie d'activation E_a , qui peut être décomposée en deux termes énergétiques :

$$E_a = E_b + E_s \quad (4)$$

avec E_b l'énergie nécessaire pour séparer l'ion d'un oxygène non-pontant et le déplacer à une distance égale à la moitié de celle existante entre deux atomes d'oxygène non-pontants adjacents, et E_s l'énergie nécessaire à la déformation temporaire du réseau pour passer d'un site à un autre. Ainsi, ce modèle se base sur les variations d'énergie d'activation, cette dernière étant liée à la mobilité μ des porteurs de charge.

Contrairement au modèle de l'électrolyte fort, la concentration en porteurs de charge varie dans le modèle de « l'électrolyte faible » proposé par Ravaine et Souquet [3]. Par analogie avec ce qui est observé lors de la dissociation d'un sel dans un solvant, ce modèle est basé sur la dissociation partielle du modificateur de réseau dans le réseau du formateur. Les cations dissociés participent au mécanisme de conduction alors que ceux non dissociés sont immobiles.

Ces deux modèles traduisent bien la difficulté d'attribuer des différences de conductivité ionique à la mobilité ou à la concentration des ions mobiles.

I.2.2. Approche dynamique : conductivité ionique et fréquence

L'approche statique présentée précédemment ne prend pas en compte les interactions entre les ions durant le processus de conduction. Une approche plus « dynamique » vise à étudier l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la fréquence pour déterminer les interactions dépendantes du temps intervenant entre les ions de la matrice vitreuse. L'évolution du logarithme de la conductivité ionique en fonction du logarithme de la fréquence est représentée sur la figure III.4 pour un verre massif $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$. Cette dernière suit la loi de Jonscher [4] :

$$\sigma_\omega = \sigma_0 + A\omega^S \quad (5)$$

où σ_0 est la conductivité à fréquence nulle, ω la pulsation liée à la fréquence f par la relation $\omega = 2\pi f$ et A et S des constantes dépendantes de la température.

Il est possible de distinguer trois régions :

- La région (i) qui correspond à la conductivité en régime continu, c'est-à-dire indépendante de la fréquence,
- la région (ii) dont la conductivité est dépendante de la fréquence selon une loi en puissance $\sigma_{ac} = A\omega^S$ (avec $0 < S < 1$),
- la région (iii) dont la conductivité est reliée linéairement à la fréquence.

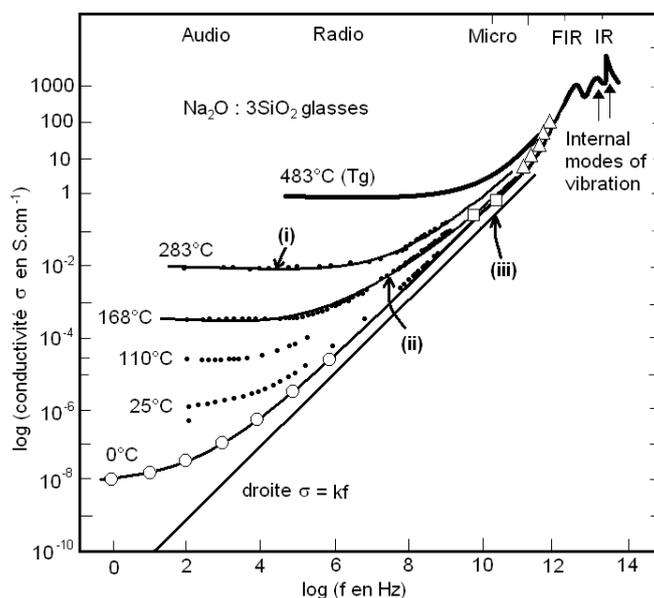


Figure III.4 : Etude dynamique de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures d'un verre trisilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} - 3 \text{SiO}_2$) [5]

La complémentarité de ces deux méthodes sera utilisée dans la compréhension des propriétés électriques des couches minces d'électrolyte solide.

I.2.3. Stratégies possibles pour augmenter la conductivité ionique

Selon l'équation (3), pour augmenter la conductivité ionique d'un verre, il faut soit augmenter le nombre de porteurs de charge mobiles, soit accroître leur mobilité.

Pour augmenter le nombre de porteurs de charge, il faut accroître la proportion en modificateur ou ajouter un sel dopant. L'augmentation de la conductivité ionique est observée tant que le mélange reste dans le domaine vitreux. Si la proportion de formateur de

réseau devient trop faible devant celle du modificateur et du sel dopant, il y a alors cristallisation partielle et cela se traduit par une baisse de la conductivité ionique.

Pour augmenter la mobilité des porteurs de charge, il est nécessaire de modifier la nature des interactions entre les porteurs et le réseau vitreux. Pour cela, l'oxygène du réseau vitreux peut partiellement être remplacé par du soufre ou de l'azote. La polarisabilité plus forte du soufre conduit à une augmentation de la mobilité des porteurs de charge.

Il est à noter que ces différentes approches font intervenir non seulement le nombre de porteurs de charge et leur mobilité, mais également la réticulation du réseau vitreux. En effet, le nombre de sites équivalents disponibles doit être supérieur ou égal à celui des ions mobiles susceptibles de les occuper. La conductivité ionique dépend alors de deux facteurs :

- un facteur d'ordre stérique qui concerne à la fois la dimension de la « fenêtre » à travers laquelle l'ion doit se mouvoir pour passer d'un site à un autre et la taille de l'ion mobile. Le déplacement de celui-ci sera facilité par une ouverture importante et une petite taille de l'espèce mobile,
- le second facteur est relié à la structure locale entre le porteur de charge et ses proches voisins. La concentration en ions mobiles est d'autant plus élevée que l'énergie de la liaison entre l'ion mobile et les anions voisins est faible. Cette condition est réalisée le plus souvent lorsque l'ion mobile est faiblement chargé et sa coordinence faible.

Afin d'augmenter les performances des électrolytes solides vitreux utilisables dans les microbatteries au lithium, notamment à basse température, il est nécessaire en premier lieu d'appréhender les mécanismes de conduction dans ces matériaux. Pour cela, nous avons établi des corrélations entre leur composition, leur structure locale et leurs propriétés électriques. L'électrolyte solide vitreux le plus utilisé dans les microbatteries au lithium est actuellement le LiPON dont la conductivité ionique par rapport au verre à base de phosphate de lithium (Li_3PO_4) a été augmentée par nitruration. En vue de l'intégration des microbatteries dans des microcircuits électroniques, nous nous sommes donc intéressés dans ce chapitre à la modification de la structure locale du LiPON induite par la nitruration, et par un traitement thermique de type solder-reflow.

II. Les verres phosphates oxynitrurés

II.1. Les principales études structurales en massif

Avant toute analyse de la structure locale de couches minces d'électrolytes solides de phosphates oxynitrurés, intéressons nous aux études menées sur les verres massifs homologues.

C'est en 1987 que Bunker et al. [6] ont tenté d'expliquer l'évolution des propriétés physico-chimiques des verres phosphates de type NaPO_3 vis-à-vis de l'incorporation d'atomes d'azote, notamment par résonance magnétique nucléaire et par spectroscopie Raman. Ils ont ainsi démontré que l'atome d'azote incorporé pouvait être soit bicoordiné (lié par une simple et une double liaison à deux atomes de phosphore qui sera nommé par la suite N1), soit tricoordiné (lié par une simple liaison à trois atomes de phosphore qui sera nommé par la suite N2). N1 est caractérisé par une vibration Raman à 812 cm^{-1} et N2 par une vibration à 640 cm^{-1} (figure III.5).

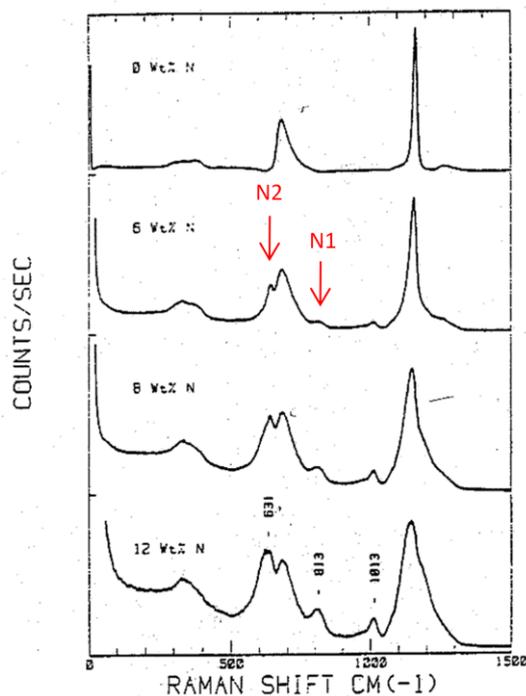


Figure III.5 : Spectres Raman de verres NaPO_3 nitrurés [6]

Les analyses RMN du ^{31}P indiquent que lors de l'augmentation du taux d'azote dans le matériau, les PO_4 constituant le polyèdre de base de la structure NaPO_3 sont progressivement remplacés par des PO_3N et dans une moindre mesure par des PO_2N_2 . A

partir d'un taux d'azote supérieur à 7,5 % massique, le taux de PO_2N_2 augmente au détriment des PO_4 principalement (figure III.6).

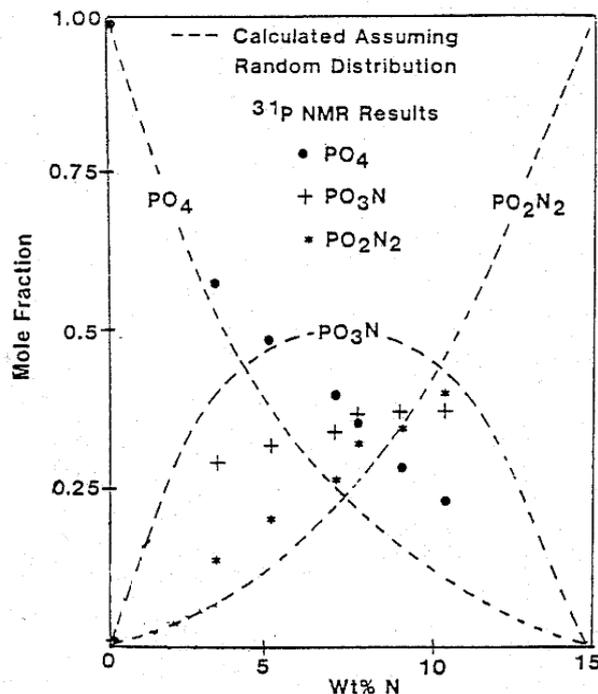


Figure III.6 : Fraction molaire des espèces PO_4 , PO_3N et PO_2N_2 par rapport à la quantité d'azote incorporée dans des verres NaPO_3 nitrurés [6]

D'après Bunker et al. [6], la corrélation des différents résultats tend à indiquer que le ratio $-\text{N}=\text{N}<$ est égale à 2 et est indépendant du taux d'azote incorporé, ce qui traduit une bonne stabilité du verre. Ainsi, deux espèces N1 sont formées pour chaque N2 incorporé.

Les équipes de Marchand [7] et de Brow [8] ont par la suite utilisé la Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) afin de caractériser les verres phosphates oxynitrurés. Marchand dessomme le spectre de cœur O1s en trois composantes : deux pour les atomes d'oxygène non-pontants $\text{P}=\text{O}$ (O_1 : 531,4 eV) et $\text{P}-\text{O}\dots\text{Na}$ (O_2 : 531,6 eV) et une pour les atomes d'oxygène pontants $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ (O_3 : 533,4 eV) comme Brückner et al. [9] (figure III.7). Cette dessommation n'est pas évidente dans la mesure où seulement 0,2 eV sépare les deux composantes des atomes d'oxygène non-pontants, mais elle peut se justifier par l'évolution du pic de cœur Na 2s. Il est à noter que Brow et al. ne prend en compte qu'une composante pour les atomes d'oxygène non-pontants conformément aux travaux de Gresch et al. [10] (figure III.8). La dessommation des pics de cœur N1s proposée par Marchand et al. [7] en une composante localisée à 397,8 eV relative à un atome d'azote bicoordonné (N1) et une composante localisée à 399,3 eV pour l'azote tricoordonné (N2) est en accord avec les travaux de Bunker et al. [6].

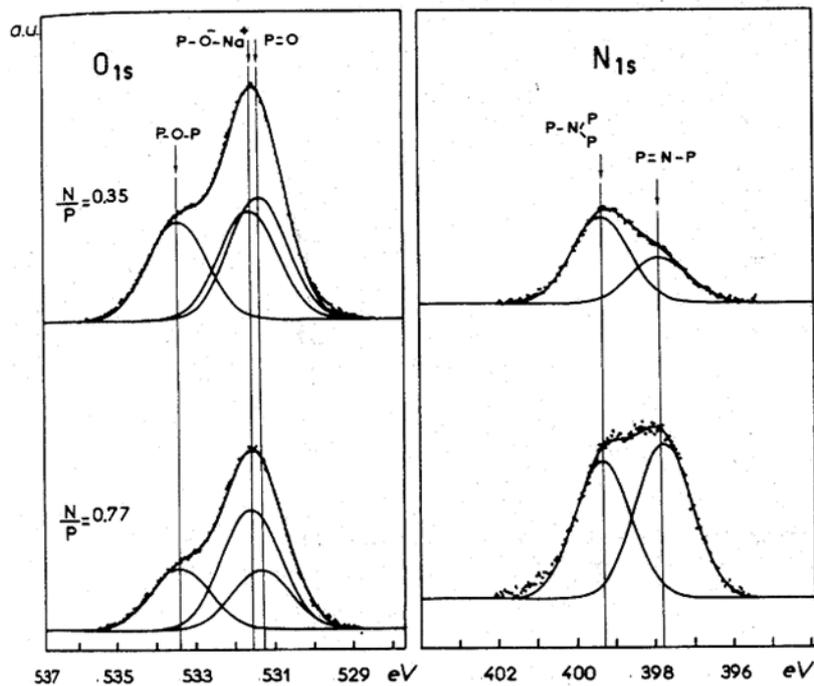


Figure III.7 : Dessommation des pics de cœur O1s et N1s de deux verres NaPO_3 nitrés selon Marchand et al. [7]

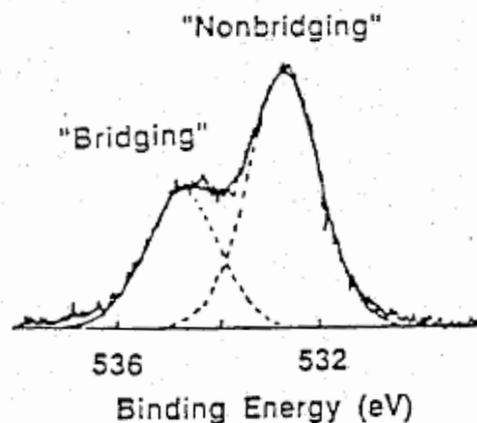


Figure III.8 : Dessommation des pics de cœur O1s selon Brow et al. [8]

Suite à ces différents travaux, quelques modèles de substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azote ont été proposés pour les verres massifs :

- **Modèle de Marchand [7] :**

Si l'on considère un tétraèdre PO_3N , deux solutions sont possibles pour l'atome d'azote. Il est tricoordiné $-\text{N} < (\text{N}2)$ ou bien bicoordiné $-\text{N} = (\text{N}1)$. Dans le cas de l'azote tricoordiné, l'incorporation du $\text{N}2$ induit la rupture d'une liaison pontante P-O-P. En se

basant sur les cortèges électroniques des divers atomes, le tétraèdre considéré comprend $1/3$ du cortège électronique de l'azote du fait de la simple liaison entre P et N dans cette configuration ($-N<$) et perd $1/2$ du cortège électronique de l'atome d'oxygène substitué (liaison P-O-P). Ainsi, lors de l'incorporation du N_2 , $(-O-)/2$ est remplacé par $(-N<)/3$ si l'on considère l'environnement électronique du phosphore dans un tétraèdre, ce qui revient à considérer la substitution de 3 $(-O-)$ par 2 $(-N<)$ (figure III.9).

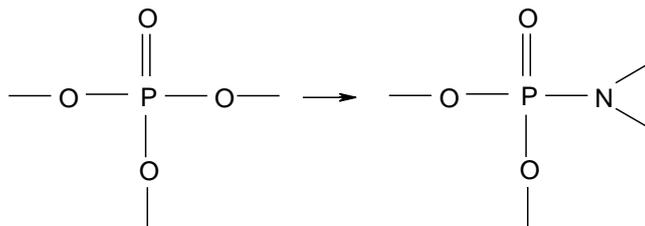


Figure III.9 : Nitruration par $-N<$ (N_2)

Dans le cas d'un atome d'azote bicoordiné, il est nécessaire de considérer deux tétraèdres PO_3N comme illustré ci-dessous :

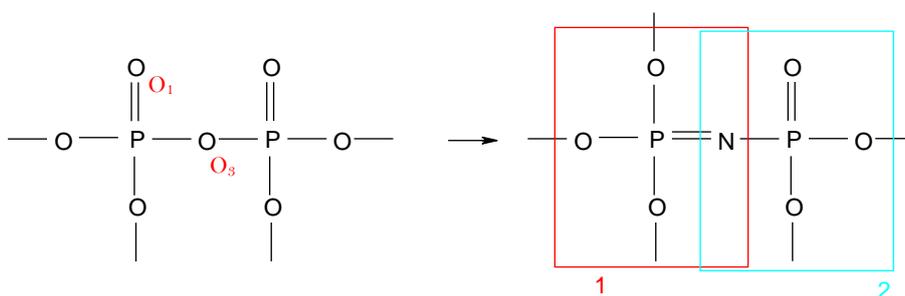


Figure III.10 : Nitruration par $-N=$ (N_1)

Dans le premier tétraèdre (rouge), $2/3$ du cortège électronique de $(-N=)$ remplace tout le cortège électronique de $(=O)$; alors que dans le second (cyan), $1/3$ de celui de $(-N=)$ substitue $1/2$ de celui de $(-O-)$. Ainsi l'introduction d'un atome d'azote bicoordiné ($-N=$) implique la destruction d'atomes d'oxygène pontants de type O_3 et d'oxygène non-pontants de type O_1 selon le taux $2(-N=) / 2(=O) + 1(-O-)$.

De plus, si l'on considère un tétraèdre PO_3N , le rapport N/P vaut $1/3$ si tous les atomes d'azote sont des $-N<$ (figure III.9) et en moyenne $1/2$ si les atomes d'azote sont de type N_2 ($-N=$) (figure III.10). Or la limite de vitrification observée par les études de Marchand et al. conduit à une valeur de N/P égale à 0,67, ce qui induit nécessairement l'existence de tétraèdres de type PO_2N_2 .

Grâce aux analyses XPS, Marchand a pu observer que la substitution de l'oxygène par l'azote se faisait par les deux types d'azote simultanément, bien qu'au départ le taux de N₂ soit prédominant jusqu'à une valeur limite. Le taux de N₁ augmente plus lentement pour des faibles teneurs en azote et devient majoritaire quand le taux de N₂ est stabilisé (figure III.11). Les auteurs ont tracé l'évolution de $3N_2/P$ (tout le cortège électronique de $-N<$) et de $2N_1/P$ (tout le cortège électronique de $=N-$) en fonction de N/P. $3N_2/P$ tend vers une valeur limite proche de 1 quand N/P est proche de la limite vitreuse alors que la valeur limite pour $2N_1/P$ reste bien inférieure à 1 (figure III.12). Ainsi un phosphore ne peut être lié au plus qu'à un azote de type N₂ alors que les atomes de type N₁ se lient à moins de un phosphore par tétraèdre.

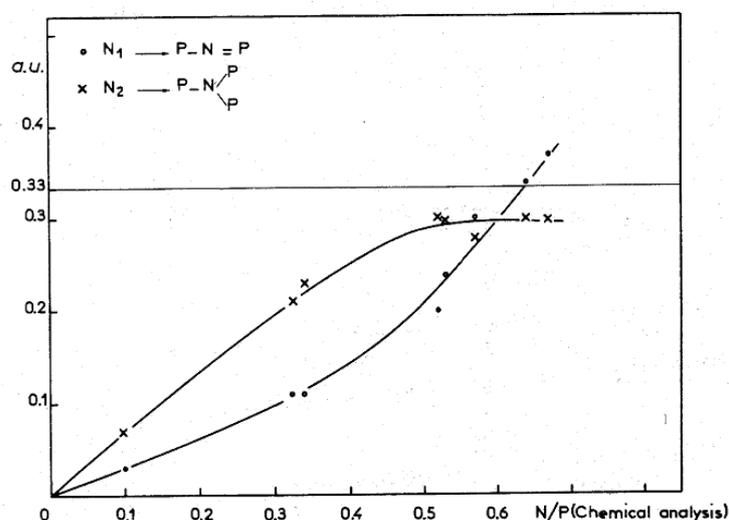


Figure III.11 : Aires relatives de N₁ et N₂ des pics de cœur N₁s en fonction du taux d'azote incorporé

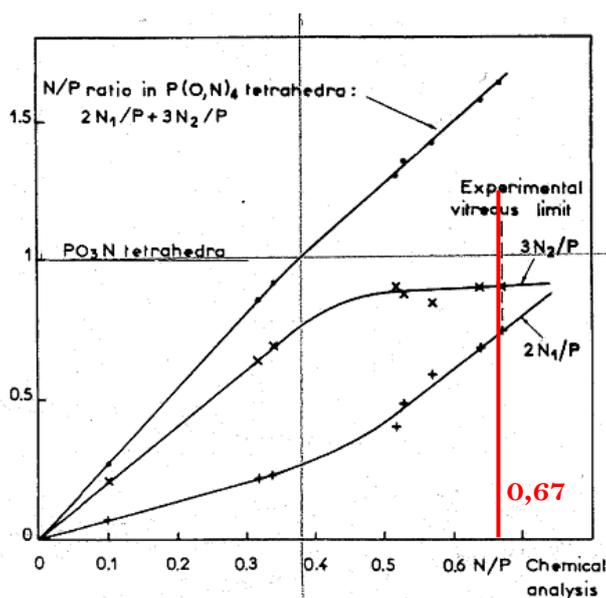


Figure III.12 : Taux de N/P dans un tétraèdre mixte de P(O,N)₄ en fonction du taux d'azote déterminé par analyse chimique

Pour les verres de type NaPO_3 , la limite de vitrification lorsqu'ils sont nitrurés est voisine de $N/P = 0,83$, ce qui correspond à des entités PO_2N_2 avec un N1 et un N2 par tétraèdre. La composition chimique du verre obtenu est $\text{NaPO}_{1,75}\text{N}_{0,83}$.

D'après toutes ces observations, il est possible d'établir une relation entre la nature des différents atomes d'oxygène substitués par les différents atomes d'azote. NaPO_3 peut s'écrire $\text{NaP}(\text{O}_1)_1(\text{O}_2)_1(\text{O}_3)_1$, et d'après les taux de substitution établis précédemment, nous obtenons le modèle suivant :

$$(\text{P}=\text{O}) = 1 - (-\text{N}=\text{O})$$

$$(\text{P}-\text{O}-\text{P}) = 1 - 1/2 (-\text{N}=\text{O}) - 2/3 (-\text{N}<\text{O})$$

La substitution complète de O_1 et O_3 conduirait à un rapport N/P de 1,33 (1 N1 et 1/3 N2). Les atomes d'oxygène de type O_2 ne sont pas substitués puisqu'ils sont liés au lithium. Il est à noter que N2 permet une meilleure réticulation du réseau en étant relié à trois atomes de phosphore. De plus, l'introduction de 2 N2 implique la rupture de trois liaisons pontantes alors que dans le cas de 2 N1, seule une liaison pontante est détruite. Ceci pourrait expliquer la limitation de la substitution par N2 ($-\text{N}<$) ce qui n'est pas le cas pour N1 ($-\text{N}=\text{O}$).

- **Modèle de Brow [8] :**

Brow ne fait pas la distinction entre les différents atomes d'oxygène non-pontants. Conformément aux travaux de Pauling [11], les atomes d'oxygène non-pontants des tétraèdres phosphates ont un caractère de double liaison partielle délocalisée. Contrairement au modèle précédent, il n'est considéré que deux types de liaisons pour l'oxygène : les oxygènes pontants notés BO (534,4 eV) (précédemment P-O-P (O_3)) et les oxygènes non pontants notés NBO (532,5 eV) (précédemment P-O...⁺Na (O_2) et P=O (O_1)). Pour un verre de type NaPO_3 , le pic de cœur P2p du phosphore est caractérisé par une large bande localisée à 134,8 eV (figure III.13). Lors de l'ajout de 9,9 % en masse d'azote, il se produit un déplacement chimique des pics de cœur du phosphore (133,9 eV), traduisant une modification de son environnement chimique (signature de la substitution de l'oxygène par de l'azote).

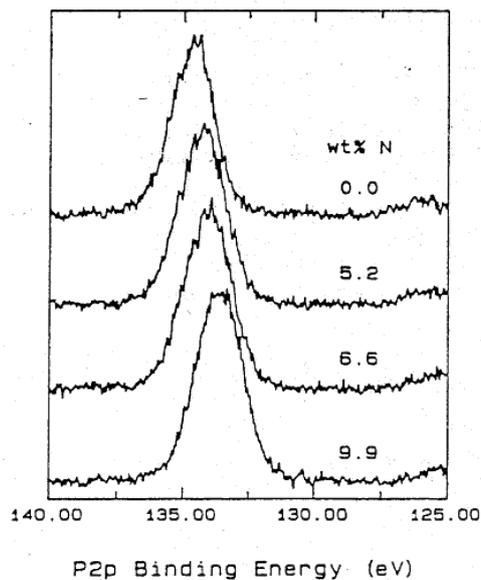


Figure III.13 : Spectres XPS des pics de cœur P2p de verres NaPO₃ nitrés [8]

Un tel déplacement avait déjà été observé au niveau des pics de cœur Si 2p pour des films de type SiO_xN_y [12]. En effet la substitution de l'oxygène par l'azote conduit à augmenter la charge électronique du phosphore et donc l'énergie de liaison de cet atome.

Quels que soient les verres NaPO₃ et LiPO₃ nitrés, l'incorporation d'atomes d'azote dans ces matériaux s'accompagne d'une diminution du rapport BO/NBO. Les analyses ²³Na et ¹⁵N RMN ne montrent pas de variation de l'environnement chimique du sodium suite à la nitruration, ainsi qu'aucune compensation de charge par des atomes d'azote non-pontants. Par conséquent, seul un des deux atomes d'oxygène non pontants de chaque tétraèdre peut être substitué par de l'azote.

Brow a proposé trois modèles (figure III.14) :

- Le **modèle I** suppose que l'ammoniaque réagit préférentiellement avec les atomes d'oxygène pontants pour former des N tricoordinés -N<. Ainsi pour chaque azote introduit, 3/2 atomes d'oxygène pontants sont détruits, afin d'assurer l'électroneutralité. Au départ, un verre métaphosphate a un rapport BO/NBO égal à 1/2. Ainsi pour une formule de verre R⁺ -[PO_(3-3z/2)N_z], BO/NBO = (1-3z/2) / 2.
- Le **modèle II** suppose que l'ammoniaque ne réagit qu'avec les atomes d'oxygène non-pontants pour former des -N= afin de conserver la pentavalence du phosphore. Pour conserver la charge, un BO est supprimé. Ainsi, l'incorporation de z azote induit z NBO et z/2 BO substitués, soit BO/NBO = (1-z/2) / (2-z) = 1/2. Le

taux de BO/NBO est indépendant du taux d'azote incorporé, ce qui est contradictoire avec les résultats expérimentaux.

- Le *modèle III* est une combinaison des deux modèles précédents. L'azote substitue équitablement les deux types d'atomes d'oxygène. Comme un des deux NBO n'est pas substitué, l'incorporation de z azote implique la disparition de $3z/4$ BO et $3z/4$ NBO et comme $BO/NBO = 1/2$ avant nitruration, cela conduit à un rapport $BO/NBO = (1-3z/4) / (2-3z/4)$ pour le verre nitruré. Les résultats expérimentaux suivent ce modèle (figure III.14) Le taux d'azote a été déterminé par RMN et le taux des différents atomes d'oxygène par XPS. Ainsi, l'azote réagit simultanément et dans les mêmes proportions avec les deux types d'oxygène.

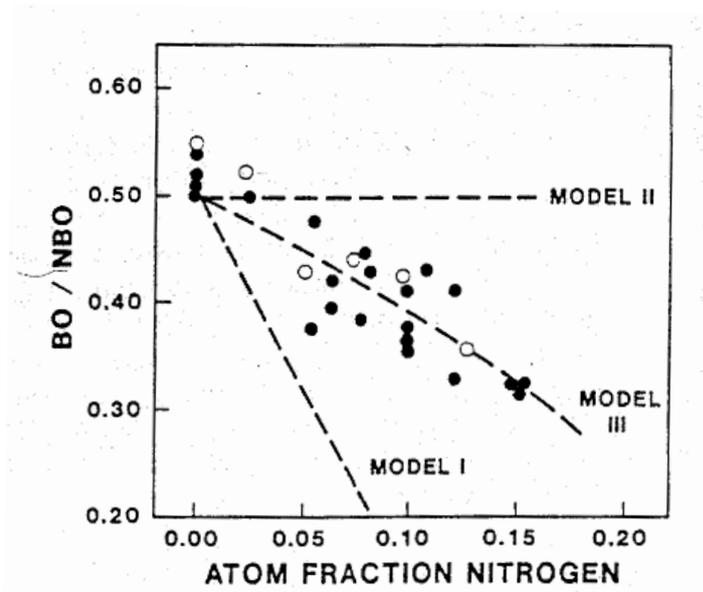


Figure III.14 : Correspondance entre les résultats expérimentaux et les différents modèles proposés par Brow et al. [8]

Si nous prenons en compte la somme des composantes O_1 et O_2 relatives aux études de Marchand, le rapport BO/NBO suit bien le modèle III de Brow. Ainsi ces deux modèles sont en bon accord.

De plus, l'incorporation d'azote induit une diminution de la longueur des chaînes au regard des analyses effectuées par HPLC sur des verres massifs [13]. **La nitruration implique une diminution de la longueur des chaînes présentes dans le réseau vitreux et induit une augmentation de la conductivité ionique par un caractère plus covalent des liaisons P-N par rapport aux liaisons P-O.**

II.2. Les principales études en couche mince

En 1992, Bates et al. annoncent l'augmentation de plus d'un ordre de grandeur de la conductivité ionique de couches minces de verres phosphates lors de l'addition d'azote au réseau vitreux [14]. Les couches minces sont déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir d'une cible de Li_3PO_4 sous différents gaz de décharge. Des essais ont été réalisés à l'aide de différents mélanges Ar- N_2 mais les couches minces obtenues ont une conductivité ionique (σ_i) plus faible que sous N_2 pur et une énergie d'activation (E_a) plus forte [14] (tableau III.1).

Process	Gas composition Ar:O ₂ :N ₂	Li/P (PIGE)	$\sigma(25^\circ\text{C}) \times 10^8$ (S/cm)	E_a (eV)	Composition
(a)	3:2:0	2.8	7	0.67	$\text{Li}_{2.7}\text{PO}_{3.9}$
	13:0:1	3.1	39	0.64	
	4:0:1	3.4	84	0.60	
(b)	0:0:1	3.3	220	0.56	$\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.9}\text{N}_{0.17}$

Tableau III.1 : Comparaison de Li/P, de la conductivité ionique à 25 °C et de l'énergie d'activation des différentes couches minces préparées par PVD à partir d'une cible de Li_3PO_4 sous différents gaz de décharge [14]

Lors de ces dépôts, la distance cible-substrat est de 5 cm pour une pression totale de 2,66 Pa et une puissance de 2 W.cm⁻². En faisant varier les conditions de dépôt, il est possible de faire varier la quantité d'azote incorporé au sein de la couche mince. Il n'existe donc pas une seule composition du LiPON mais une multitude de compositions, c'est pourquoi le LiPON devrait plutôt s'écrire $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$. Comme le montre le tableau III.2, la conductivité ionique augmente et l'énergie d'activation diminue avec le taux d'azote incorporé.

Target	Process gas	Film composition	$\sigma \times 10^8$, at 25 °C (S/cm)	E_a^* (eV)
Li_3PO_4	40% O ₂ in Ar	$\text{Li}_{2.7}\text{PO}_{3.9}$	7	0.68
$\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$	40% O ₂ in Ar	$\text{Li}_{3.6}(\text{Si}_{0.19}\text{P}_{0.82})\text{O}_{4.2}$	20	0.57
Li_3PO_4	N ₂	$\text{Li}_{3.1}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.16}$	200	0.57
Li_3PO_4	N ₂	$\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$	240	0.56
Li_3PO_4	N ₂	$\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$	330	0.54

Tableau III.2 : Comparaison de la composition, de la conductivité ionique à 25 °C, de l'énergie d'activation de divers électrolytes [15]

La conductivité ionique la plus élevée donnée par Bates et al. est de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une énergie d'activation de 0,54 eV et une composition $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ correspondant au pourcentage d'azote maximal qu'ils peuvent incorporer au sein du réseau vitreux [15]. Bates et al. ont déposé différents brevets sur ce matériau [16, 17] ainsi que sur les systèmes dans lesquels il peut être intégré : batteries [18], microbatteries [19, 20] et systèmes électrochromes [21].

La puissance appliquée sur la cible lors de la pulvérisation permet de faire varier la quantité d'azote au sein de la couche mince et donc la conductivité ionique. Les études de Roh et al. [22] indiquent que la conductivité ionique augmente avec la puissance de pulvérisation appliquée dans la gamme $2 - 5 \text{ W.cm}^{-2}$ alors que les études de Choi et al. [23] dans la gamme $1 - 2 \text{ W.cm}^{-2}$ contredisent ces résultats.

De plus, Roh et al. précisent que la pression totale d'azote utilisée lors des dépôts n'influence en rien le taux d'azote incorporé et donc la conductivité ionique des films dans la gamme 0,7 à 2,7 Pa [22]. Néanmoins, les analyses de Park et al. [24] précisent que l'augmentation de la pression totale en azote induit une diminution du taux d'azote incorporé et de la conductivité ionique. De plus, la rugosité du film mince s'avère plus prononcée à 2,66 Pa qu'à 0,66 Pa pour une puissance de $2,2 \text{ W.cm}^{-2}$ appliquée sur la cible.

En fait, plusieurs mécanismes sont mis en jeu lors de l'incorporation d'azote dans les couches minces de type LiPON par pulvérisation :

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

Le tableau III.3 résume les diverses études portant sur les relations entre les paramètres de dépôt et les performances de couches minces de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$.

Equipe	Puissance	Pression N ₂ (Pa)	Composition	%at. N	σ _i (S.cm ⁻¹)	Ea (eV)
Bates et al. [15]	?	2,66	Li _{3,1} PO _{3,8} N _{0,16}	2	2,00.10 ⁻⁶	0,57
			Li _{3,3} PO _{3,8} N _{0,22}	3	2,40.10 ⁻⁶	0,56
			Li _{2,9} PO _{3,3} N _{0,46}	6	3,30.10 ⁻⁶	0,54
Roh et al. [22]	2 W.cm ⁻²	1,33	Li _{2,07} PO _y N _z	1,7	0,29.10 ⁻⁶	
	3 W.cm ⁻²		Li _{2,11} PO _y N _z	2,0	0,50.10 ⁻⁶	
	4W.cm ⁻²		Li _{2,18} PO _y N _z	2,2	0,60.10 ⁻⁶	
	5 W.cm ⁻²		Li _{2,13} PO _y N _z	2,6	1,00.10 ⁻⁶	
Choi et al. [23]	1,0 W.cm ⁻²	0,8	Li _{2,971} PO _{1,875} N _{1,250}	17,6	1,67.10 ⁻⁶	0,492
	1,2 W.cm ⁻²		Li _{2,410} PO _{2,651} N _{0,909}	13,0	0,62.10 ⁻⁶	0,499
	1,5 W.cm ⁻²		Li _{2,795} PO _{2,670} N _{0,750}	10,4	0,75.10 ⁻⁶	0,551
	1,7 W.cm ⁻²		Li _{2,708} PO _{2,920} N _{0,420}	5,96	0,28.10 ⁻⁶	0,551
	2,0 W.cm ⁻²		Li _{2,854} PO _{2,931} N _{0,400}	5,57	0,21.10 ⁻⁶	0,594
Park et al. [24]	2,2 W.cm ⁻²	0,66	Li _{2,637} PO _{2,810} N _{0,325}		0,90.10 ⁻⁶	
		1,33	Li _{3,056} PO _{3,293} N _{0,221}		1,85.10 ⁻⁸	
		2,66	Li _{3,493} PO _{3,641} N _{0,107}		7,35.10 ⁻⁹	
Hamon et al. [25]	3,4 W.cm ⁻²	0,5	Li _x PO _{2,4} N _{1,0}		0,75.10 ⁻⁶	0,51
		1,0	Li _{2,6} PO _{2,0} N _{1,1}		0,85.10 ⁻⁶	0,54
		1,5	Li _{2,6} PO _{2,1} N _{1,1}		0,90.10 ⁻⁶	0,44
		2,0	Li _{3,0} PO _{2,0} N _{1,2}		1,75.10 ⁻⁶	0,46
	2,3 W.cm ⁻²	1,0	Li _{3,3} PO _{2,1} N _{1,4}		1,78.10 ⁻⁶	0,44
	3,4 W.cm ⁻²				1,20.10 ⁻⁶	0,50
	4,5 W.cm ⁻²		Li _{2,9} PO _{2,2} N _{1,1}		0,95.10 ⁻⁶	0,54
	5,7 W.cm ⁻²		Li _{2,5} PO _{2,3} N _{1,0}		0,80.10 ⁻⁶	0,54

Tableau III.3 : Comparaison de la composition chimique, de la conductivité ionique à 25 °C, de l'énergie d'activation en fonction de divers paramètres de dépôt pour les électrolytes de type Li_xPO_yN_z

De manière générale, l'augmentation de la quantité d'azote s'accompagne d'une augmentation de la conductivité ionique et d'une diminution de l'énergie d'activation.

Nous pouvons constater que pour une même quantité d'azote, des variations importantes de conductivité ionique sont observées. Il est à noter que, en plus des paramètres de dépôt mentionnés précédemment, d'autres paramètres sont à considérer comme la géométrie de la machine, l'état de surface de la cible, la durée de pré-pulvérisation, la préparation de la cible, sa densité ainsi que le mode de refroidissement de cette dernière. Il serait nécessaire de connaître tous ces paramètres de dépôt afin de pouvoir comparer les résultats de la littérature qui apparaissent parfois contradictoires.

A l'heure actuelle, aucune étude n'a permis d'établir clairement des corrélations entre les paramètres de dépôt, la composition des couches minces, la conductivité ionique, l'énergie d'activation et la structure locale. Par ailleurs, aucune étude n'a été réalisée pour évaluer les modifications de l'électrolyte induites par un traitement thermique de type solder-reflow. Ces deux aspects seront étudiés de manière approfondie dans la suite de ce chapitre.

III. Préparation des couches minces

La préparation des cibles de dépôt et des couches minces a été décrite dans le chapitre II, paragraphes I.2 et I.3. Afin d'étudier l'influence de la nitruration sur les propriétés des électrolytes solides, il est nécessaire de faire varier le taux d'azote incorporé au sein de la couche mince. L'une des solutions est de faire varier le débit d'azote introduit tout en conservant la même pression totale de travail [26]. Ainsi les dépôts sous argon ont été réalisés avec un débit de 40 ml.min^{-1} et feront office de référence et ceux sous azote avec des débits de 2, 5, 10, 20 et 40 ml.min^{-1} .

Les conditions de dépôt utilisées sont donc :

- Pression résiduelle : $4 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$
- Pression totale de travail : 1 Pa
- Débit d'argon pur : 40 ml.min^{-1}
- Débits d'azote pur : 2, 5, 10, 20 et 40 ml.min^{-1}
- Distance cible-substrat : 8 cm
- Puissance de travail : $2,0 \text{ W.cm}^{-2}$
- Durée de pré-pulvérisation : 1 h
- Durée de dépôt : $5 \text{ h } 30$ pour un dépôt d'environ $1,5 \mu\text{m}$

Les différentes couches minces seront par la suite dénommées en fonction du débit d'azote utilisé lors du dépôt, à savoir LiPON-0, LiPON-2, LiPON-5, LiPON-10, LiPON-20 et LiPON-40.

IV. Caractérisation des couches minces

IV.1. Composition chimique

Trois techniques ont été employées pour déterminer la composition chimique de nos couches minces. L'ICP nous permet de doser la quantité de lithium (longueur d'émission optique $\lambda = 460.289$ nm) et de phosphore (longueur d'émission optique $\lambda = 214.914$ nm) présents dans la couche mince et donc de déterminer le rapport Li/P. Les rapports O/P et N/P ont été déterminés par microsonde électronique sur la base de matériaux étalons InP pour le phosphore, $Y_3Fe_5O_{12}$ pour l'oxygène, Si_3N_4 pour l'azote et Si pour le silicium du substrat. Cette technique ne permet pas le dosage du lithium. L'analyse par microsonde électronique est donc corrélée à l'analyse par ICP-OES pour obtenir la composition complète des couches minces.

La spectroscopie RBS nous permet également de doser l'oxygène, l'azote et le phosphore. Néanmoins, l'accès à ces analyses reste limité. Par conséquent, cette technique n'a été employée que pour vérifier certaines compositions.

Le tableau III.4 regroupe les résultats des analyses chimiques obtenus par ces trois techniques.

Echantillon	Li/P ($\pm 0,02$)	O/P ($\pm 0,05$)	N/P ($\pm 0,05$)	Composition chimique	Débit d'azote pur (ml.min ⁻¹)
LiPON-0	4,43	4,35	0,00	$Li_{4,43}PO_{4,35}$	0 (débit d'argon pur : 40 ml.min ⁻¹)
LiPON-2	4,02	3,91	0,37	$Li_{4,02}PO_{3,91}N_{0,37}$	2
LiPON-5	3,65	3,42	0,71	$Li_{3,65}PO_{3,42}N_{0,71}$	5
LiPON-10	3,53	3,23	0,79	$Li_{3,53}PO_{3,23}N_{0,79}$	10
LiPON-20	3,43	3,09	0,89	$Li_{3,43}PO_{3,09}N_{0,89}$	20
LiPON-40	3,25	3,00	1,00	$Li_{3,25}PO_{3,00}N_{1,00}$	40

Tableau III.4 : Résultats des analyses chimiques réalisées par microsonde de Castaing, spectroscopie RBS et ICP-OES sur les couches minces de type $Li_xPO_yN_z$

Comme attendu, plus le débit du gaz de décharge N_2 augmente, plus le taux d'azote incorporé dans la couche mince augmente (figure III.15). Cela s'accompagne d'une baisse du taux d'oxygène et d'une baisse de la teneur en lithium. A partir de la figure III.16 qui présente un zoom de la variation du taux d'azote en fonction du débit du gaz de décharge, nous pouvons observer que :

- à faible débit, typiquement inférieur à $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le taux d'azote dans la couche augmente très rapidement.
- à un débit d'azote supérieur à $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le rapport N/P croît vers une valeur proche de 1.

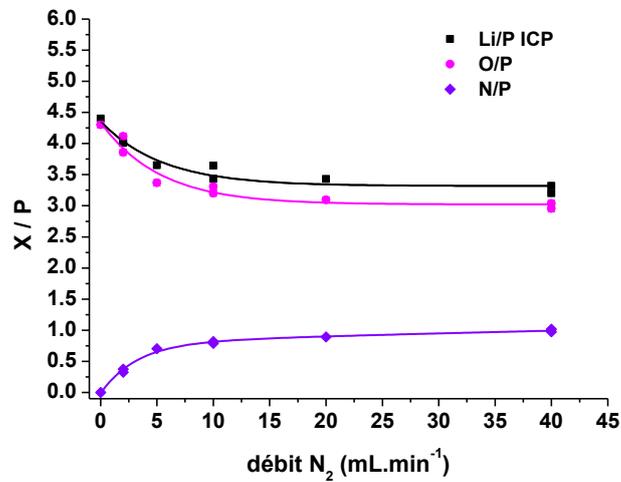


Figure III.15 : Evolution des rapports Li/P, O/P et N/P en fonction du débit du gaz de décharge

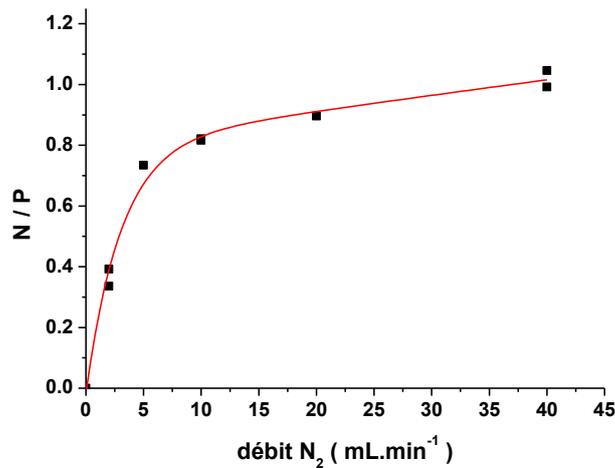


Figure III.16 : Evolution du rapport N/P en fonction du débit du gaz de décharge

Il faut noter qu'il existe une relation linéaire entre les rapports O/P et N/P, tout comme entre les rapports O/P et Li/P (figures III.17 et III.18). L'azote substitue l'oxygène et cette perte d'oxygène induit une perte de lithium. L'incorporation d'un atome d'azote induit la perte d'environ 1,35 atomes d'oxygène. Ainsi il semblerait qu'on ne substitue pas un type de liaison oxygène-phosphore par le même type de liaison entre le phosphore et l'azote. Cette perte d'oxygène s'accompagne d'une perte de lithium, mais seul 1 lithium est perdu pour 1.3 oxygène substitué par de l'azote. Une partie des atomes d'oxygène substitués par de l'azote ne serait pas liée à des atomes de lithium dans la structure de base (avant nitruration).

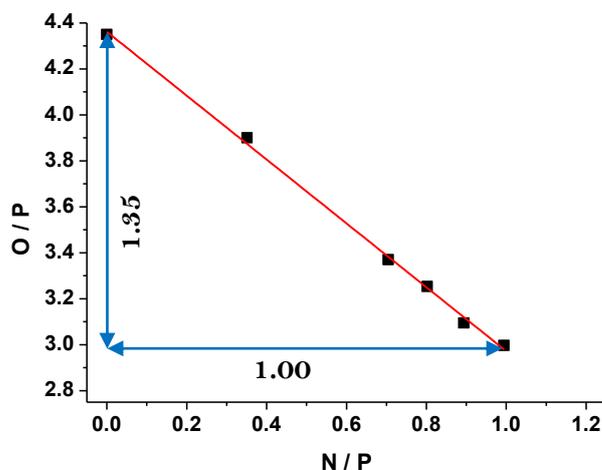


Figure III.17 : Relation linéaire entre O/P et N/P

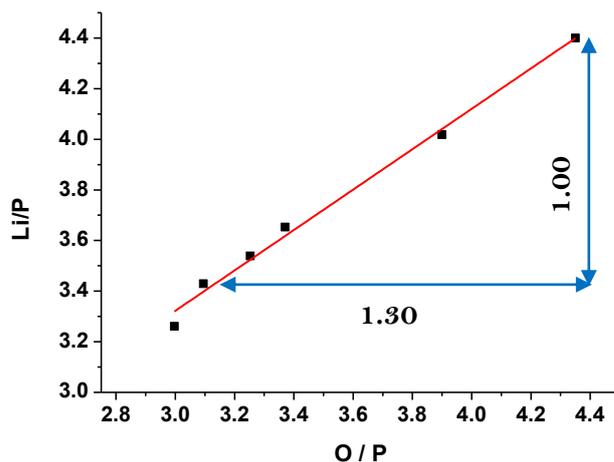


Figure III.18 : Relation linéaire entre Li/P et O/P

IV.2. Conductivité ionique

Les couches minces d'électrolyte solide caractérisées par impédance complexe ont été préparées comme indiqué dans le chapitre II paragraphe II.3. Tous les matériaux étudiés présentent des diagrammes d'impédance similaires à ceux présentés sur la figure III.19.

Nous pouvons remarquer que la conductivité ionique à 30 °C de nos couches minces en fonction du débit d'azote (de LiPON-0 au LiPON-40) suit la même évolution que le rapport N/P (figure III.20). Le LiPON-0, matériau exempt d'azote, présente une conductivité ionique de 9.10^{-7} S.cm⁻¹ alors que le matériau présentant le plus fort taux d'azote, soit N/P = 1, possède une conductivité ionique de 3.10^{-6} S.cm⁻¹, qui est en bon accord avec les travaux de Bates et al. [15]. La conductivité ionique est donc multipliée par trois entre le matériau déposé sous argon (Li_{4,43}PO_{4,35}) et le matériau contenant le plus d'azote (Li_{3,25}PO_{3,00}N_{1,00}).

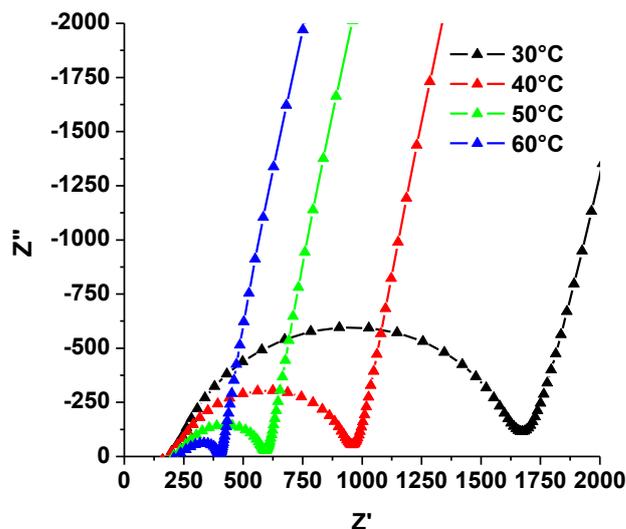


Figure III.19 : Diagrammes d'impédance à 30, 40, 50 et 60 °C d'une couche mince de LiPON-40

Cette augmentation de la conductivité ionique semble directement reliée à la présence d'azote au sein de la structure du matériau vitreux. En effet, il existe une relation linéaire entre la quantité d'azote présente au sein du matériau et ses performances électriques comme le montre la figure III.21 qui représente l'évolution du taux d'azote et du taux de lithium en fonction de la conductivité ionique à 30 °C.

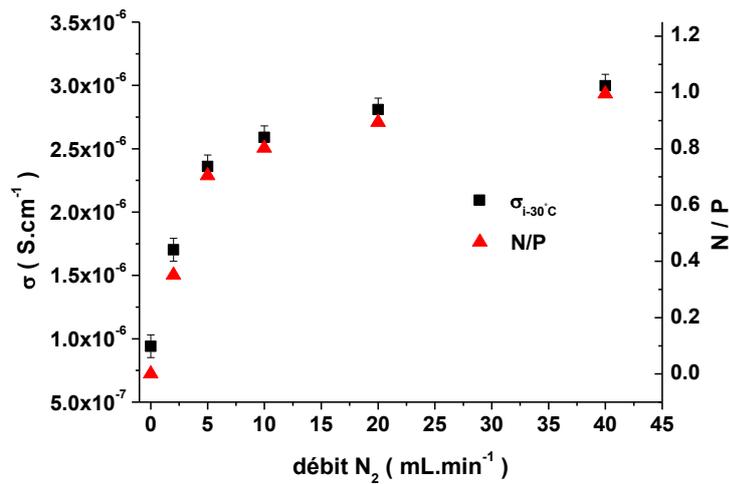


Figure III.20 : Evolution de la conductivité ionique à 30 °C et du taux d'azote N/P en fonction du débit du gaz de décharge

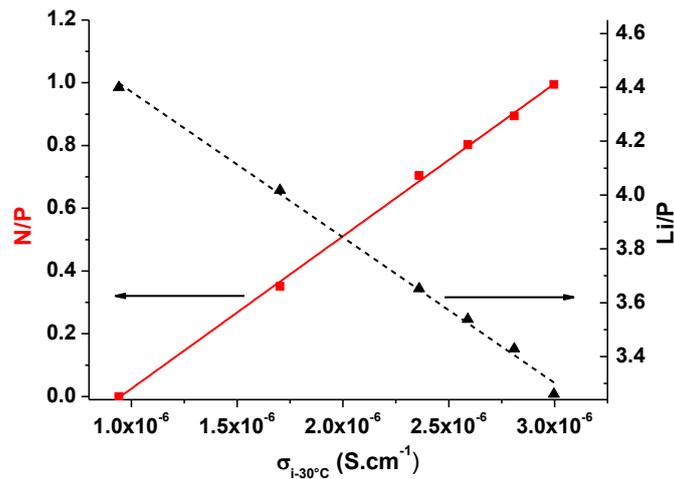


Figure III.21 : Evolution des rapports N/P et Li/P en fonction de la conductivité ionique σ_i à 30 °C

Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, la conductivité ionique augmente alors que la teneur en lithium diminue (9.10^{-7} S.cm⁻¹ pour Li/P = 4,35 et 3.10^{-6} S.cm⁻¹ pour Li/P = 3,25). Ainsi, la substitution d'une partie des atomes d'oxygène par de l'azote induit une perte de lithium et une augmentation de la conductivité ionique.

Comme nous l'avons rappelé au paragraphe I.2.1, la conductivité ionique σ_i est liée au nombre de porteurs de charge mobiles n et à leur mobilité μ_i par l'équation :

$$\sigma_i = nZ_e\mu_i$$

avec Z_e la charge d'un porteur de charge (dans notre cas $Z_e = 1$).

Deux hypothèses peuvent être envisagées :

- soit tous les atomes de lithium présents au sein du matériau vitreux participent au processus de conduction (modèle de l'électrolyte fort) et la perte d'une partie de ces porteurs de charges avec la nitruration facilite la mobilité des porteurs restant et accroît la conductivité ionique.
- soit tous les porteurs de charge ne sont pas mobiles et ne participent donc pas tous au processus de conduction ionique (modèle de l'électrolyte faible). Les origines possibles de l'amélioration de la conductivité ionique induite par la nitruration sont alors multiples. Elles peuvent correspondre à une augmentation du nombre de porteurs de charge mobiles et/ou une augmentation de la mobilité des porteurs.

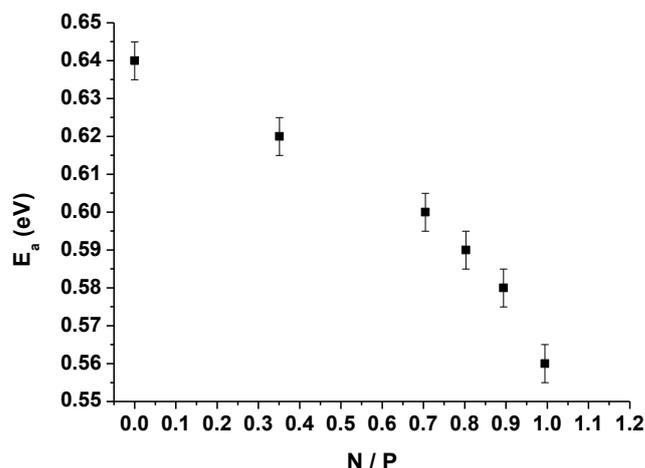


Figure III.22 : Evolution de l'énergie d'activation E_a en fonction du taux d'azote N/P

Il est à noter que l'augmentation de la conductivité ionique à 30 °C s'accompagne d'une diminution de l'énergie d'activation E_a . Cette énergie d'activation passe de 0,64 eV pour le LiPON-0 qui possède une conductivité ionique à 30 °C de $9 \cdot 10^{-7}$ S.cm⁻¹ à 0,56 eV pour le LiPON-40 ayant une conductivité ionique de $3 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ à 30 °C (figure III.22).

Quelques études théoriques [27, 28] ont permis d'interpréter la diminution de l'énergie d'activation lors de la nitruration par la diminution de l'énergie d'activation de la mobilité des porteurs de charge en supposant qu'aucun ion mobile n'est créé avec l'augmentation de la température. Cette diminution de l'énergie d'activation de la mobilité des porteurs de charge serait liée à la création de lacunes de lithium et d'oxygène lors de la nitruration et d'un caractère électronégatif plus marqué pour les ions N^{3-} que pour les ions

O²⁻ permettant une meilleure stabilisation des ions Li⁺ lors de leur saut de site en site. Comme l'augmentation de la conductivité ionique est corrélée à une perte de lithium, on peut penser que la nitruration est principalement liée à une augmentation de la mobilité des porteurs de charge. Cependant, pour confirmer cette hypothèse, il est important d'évaluer le nombre de porteurs de charge mobiles. C'est pourquoi des analyses RMN du ⁷Li ont été entreprises afin d'essayer d'évaluer le nombre de porteurs de charge mobiles et d'accéder à leur mobilité à partir du coefficient de diffusion et du temps de relaxation T1. Quelques études ont été menées en collaboration avec Michel Letellier (laboratoire CRMD d'Orléans) sur le LiPON-2 et le LiPON-20 en mode statique. Les échantillons ont été déposés sur un wafer silicium et placés dans un vacutainer en boîte à gants. Le vacutainer est placé directement au centre de la bobine ce qui permet d'effectuer les analyses sous atmosphère contrôlée. Il contient plusieurs couches minces empilées afin d'augmenter la quantité de matériau et donc améliorer le signal. Les spectres RMN du ⁷Li des couches minces de LiPON-2 et de LiPON-20 peuvent être décomposés en deux composantes : une gaussienne et une lorentzienne. Un signal de type Gaussien est la signature d'atomes dans un solide, c'est-à-dire avec une position de noyau fixe et une diffusion lente. Le signal de type Lorentzien correspond à des atomes comme dans un liquide ou un gaz avec une diffusion et un mouvement rapide des noyaux. Dans le cas de nos matériaux, la présence de ces deux composantes semble nous indiquer que tous les ions lithium ne participent pas au processus de conduction ionique et que le LiPON est un électrolyte de type faible conformément au modèle de Ravaine et Souquet [3] (tableau III.5).

Sample	Curve g/l	Amplitude	Position (ppm)	Largeur (Hz)	T2 (μs)	T1 (ms)	% integral
LiPON-2	Gaussien 0.99	119	-13.75	66409	4.79		23.4
	Lorentzien 0.01	3350	-3.23	5265	60.4	880	76.6
LiPON-20	Gaussien 1	151	-9.43	58986	5.39		21.8
	Lorentzien 0.01	4189	-3.20	5187	61.4	1330	78.2

Tableau III.5 : Principales caractéristiques déduites des spectres RMN du ⁷Li pour le LiPON-2 (Li_{4,02}PO_{3,91}N_{0,37}) et LiPON-20 (Li_{3,43}PO_{3,09}N_{0,89})

Le nombre d'ions lithium mobiles pour le LiPON-20 peut être estimé à 2,7 (78,2 % de 3,43) au lieu de 3,1 pour le LiPON-2 (76,6 % de 4,02). Ainsi le nombre de porteurs de charge mobiles diminuerait avec la nitruration.

Le paramètre T1 correspond au temps de relaxation longitudinale. Cette relaxation « spin-réseau » correspond au retour à l'équilibre énergétique du système après l'excitation. La constante de temps T1 caractérise en quelque sorte un freinage. Elle dépend de la mobilité des atomes, et donc de leur diffusion. T1 sera d'autant plus court que les atomes sont liés à la structure. Ainsi, les porteurs de charge du LiPON-2 sont moins mobiles que ceux du LiPON-20 étant donné que le T1 passe respectivement de 880 ms à 1330 ms. Le coefficient de diffusion des porteurs de charge mobiles augmente donc avec la nitruration : $D_{\text{LiPON-20}} = 1,5 D_{\text{LiPON-2}} (1330/880 = 1,5)$.

Lors de la nitruration, une partie des atomes d'oxygène sont substitués par de l'azote ce qui induit une perte d'oxygène. La présence de l'azote au sein de la structure du matériau vitreux permet d'augmenter sa conductivité ionique et de baisser son énergie d'activation. Cette amélioration des performances du matériau après nitruration est à corrélérer à la diminution du nombre de porteurs de charge mobiles et donc à une augmentation de leur mobilité. Par conséquent, l'augmentation de la conductivité ionique semble liée à une modification de la structure locale. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de la structure locale de nos différents matériaux en utilisant la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) et la spectroscopie Raman.

IV.3. Etude de la structure locale

IV.3.1. Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS)

Des analyses XPS des pics de cœur O1s, N1s et P2p ont été entreprises afin de mieux comprendre les effets de la nitruration sur la structure locale des électrolytes de type LiPON. Il est à noter en premier lieu que l'évolution de la composition chimique de surface en fonction du débit d'azote déduite des analyses XPS (tableaux III.6 – 7 – 8) est en bon accord avec celle déterminée par les techniques de microsonde, ICP ou RBS qui renseignent sur la composition du matériau dans sa profondeur. Les spectres du pic de cœur C1s ne présentent qu'une composante localisée à 285 eV caractéristique du carbone de contamination. Les pics de cœur Li1s sont caractérisés par une composante unique ($E_1 = 55,7$ eV) caractéristique d'un lithium dans un environnement de type Li⁺...-O-P. Les

spectres des pics de cœur N1s peuvent être dessommés en deux composantes (figure III.23, tableau III.5) conformément aux analyses de Marchand et al. [7] :

- une composante à basse énergie de liaison localisée à 397,8 eV, signature d'un atome d'azote lié par une simple liaison et une double liaison à deux atomes de phosphore $-N=$ (comme indiqué précédemment, ce type d'azote est nommé N1),
- une composante localisée à 399,4 eV, signature d'un azote lié à trois atomes de phosphore par simple liaison $-N<$ (ce type d'azote est nommé N2).

La différence énergétique de 1,6 eV entre ces deux composantes est en accord avec l'étude menée par Veprek sur un nitrure de phosphore $P_3N_5H_x$ qui possède ces deux types d'environnement [29]. Néanmoins pour ce dernier composé, ces deux types d'environnement sont localisés respectivement à 397,0 eV et 398,6 eV. L'écart énergétique observé entre notre dessommation et la sienne peut provenir de la présence d'atomes d'oxygène liés à des atomes de phosphore qui réduisent la charge électronique de ce dernier.

Echantillon	B.E (eV) – FWHM (eV) - %	N (at %)
LiPON-2	N1 397,9 – (1,4) – 45	1,0
	N2 399,3 – (1,4) – 55	1,2
		2,2
LiPON-5	N1 397,9 – (1,4) – 56	2,7
	N2 399,3 – (1,4) – 44	2,1
		4,8
LiPON-10	N1 397,9 – (1,5) – 60	3,0
	N2 399,4 – (1,5) – 40	1,9
		4,9
LiPON-20	N1 397,9 – (1,5) – 62	3,2
	N2 399,4 – (1,5) – 38	2,0
		5,2
LiPON-40	N1 397,9 – (1,5) – 66	3,6
	N2 399,5 – (1,5) – 34	1,8
		5,4

Tableau III.6 : Données de dessommation des pics de cœur N1s des couches minces de type $Li_xPO_yN_z$: énergie de liaison (binding energy – B.E), largeur à mi-hauteur (FWHM – full width at half maximum), proportion relative et pourcentage atomique total

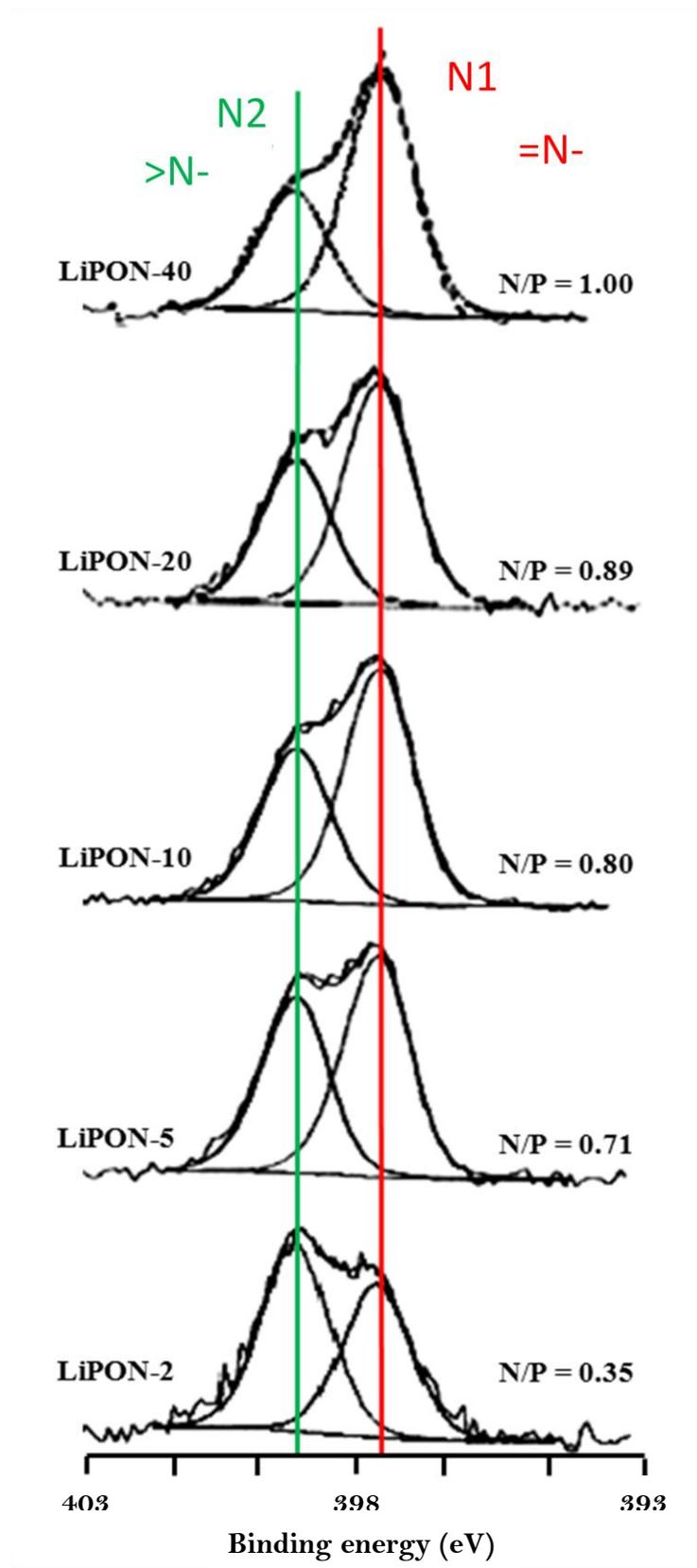


Figure III.23 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur N1s des différentes couches minces de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$

A faible débit d'azote ($2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), la composante N2 est majoritaire. Au fur et à mesure de l'augmentation du taux d'azote dans les couches minces, la proportion de la composante N1 augmente par rapport à celle de la composante N2 et devient prédominante pour atteindre 66% quand $N/P = 1$. La figure III.24 présente l'évolution de ces deux environnements par rapport à la quantité totale d'azote présente dans le matériau à partir de l'aire de leur composante respective. Nous observons que les deux types d'environnement de l'azote augmentent simultanément au cours de la substitution d'une partie des atomes d'oxygène par des atomes d'azote. Ceux de type N2 sont tout d'abord prédominants au sein de la structure à faible débit du gaz de décharge pour atteindre une valeur limite de 0,35 (N2/P pour le LiPON-40) alors que le nombre d'azote de type N1 augmente progressivement avant de devenir majoritaire lors de la stabilisation du taux d'azote de type N2.

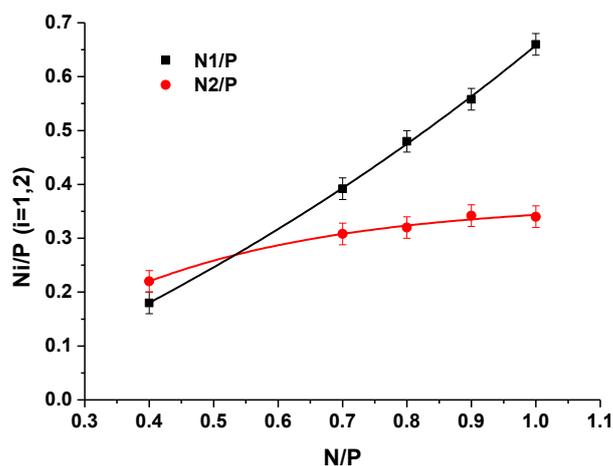


Figure III.24 : Evolution de la proportion en azote de type N1 et N2 en fonction de la quantité totale d'azote

Ainsi, il semblerait qu'au tout début de la nitruration, l'azote se lie plus facilement par simple liaison que par double liaison au phosphore au sein de la structure. A partir d'un certain taux d'azote, le taux d'azote bicoordonné devient majoritaire. Néanmoins, ce type de liaison étant difficile à former, le taux d'azote global tend vers une asymptote (figure III.16). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Marchand et al. [7] obtenus sur des verres massifs de NaPO_3 nitrurés (figure III.11) mais en désaccord avec ceux de Hu et al. [30] sur des couches minces de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$. L'étude XPS menée par ces derniers révèle que le taux d'azote tricoordonné (N2) augmente avec la quantité totale d'azote présente dans le matériau au dépend du taux d'azote bicoordonné (N1) et reste majoritaire. Certaines hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ces différences. Les couches minces de Hu

et al. ont été préparées par pulvérisation cathodique en appliquant une forte puissance sur la cible (jusqu'à $5,5 \text{ W.cm}^{-2}$) provoquant certainement un échauffement de la cible et des substrats placés en vis-à-vis. Par ailleurs, leurs dessommations ne respectent pas les règles de simulation des spectres XPS (figure III.25). En effet, les spectres expérimentaux XPS doivent être dessommés en utilisant le plus petit nombre de composantes (combinaison de fonction gaussienne et lorentzienne) qui possèdent la même largeur à mi-hauteur au sein d'un même pic de cœur. Cette règle n'a pas été respectée dans l'analyse des pics de cœur N1s des travaux de Hu et al. [30].

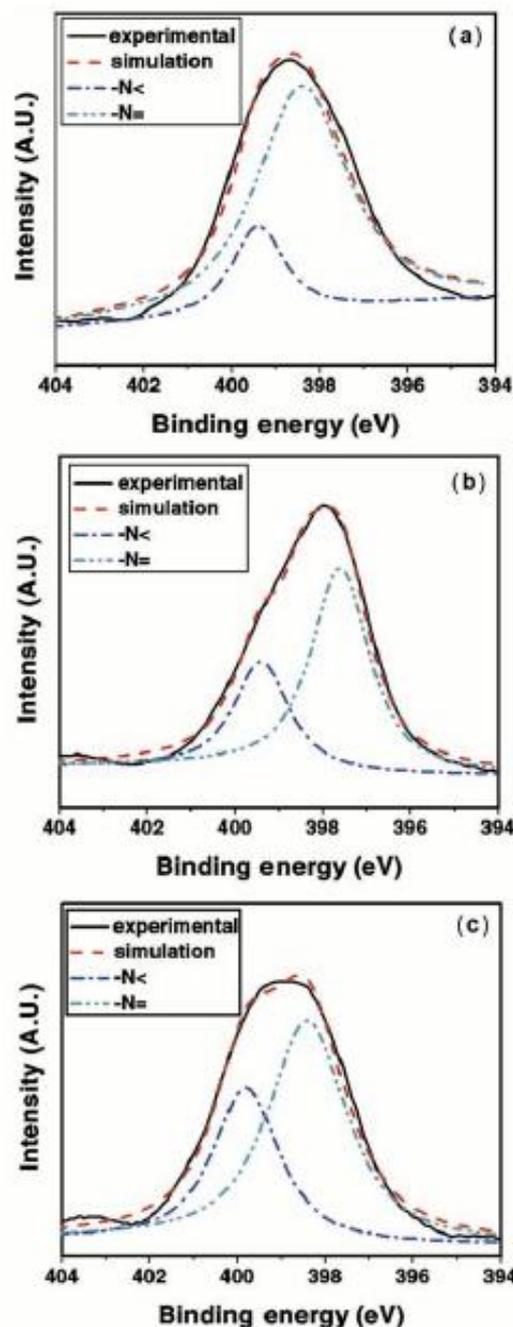


Figure III.25 : Spectres XPS des pics de cœur N1s de couches minces de type LiPON de Hu et al. [30]:
a) 1.5 W.cm^{-2} , b) 3.5 W.cm^{-2} , c) 5.5 W.cm^{-2}

Les pics de cœur P2p ont été dessommés en deux composantes (figure III.26, tableau III.7). Chaque composante est un doublet ($P2p_{3/2}$; $P2p_{1/2}$) dont le rapport d'intensité $\frac{1}{2}$ est fixé par la règle de multiplicité du moment angulaire total d'un électron dans une orbitale 2p et dont l'écart énergétique est d'environ 0,9 – 1,0 eV.

En l'absence d'azote, un seul type d'environnement P2p caractéristique des PO_4^{3-} du Li_3PO_4 est attendu. Néanmoins, pour la couche mince LiPON-O préparée sous argon pur, deux environnements sont observés. Le premier doublet P1 localisé à 133,4 – 134,4 eV ($\pm 0,1$ eV) (en noir sur la figure III.26) est caractéristique d'un environnement de type PO_4^{3-} tétraédrique comme dans la structure de la phase γ - Li_3PO_4 que nous avons analysé en tant que référence (figure III.27). La seconde composante P2 à 134,2 – 135,2 eV ($\pm 0,1$ eV) (en blanc sur la figure III.26) révèle la présence d'un environnement pour lequel l'atome de phosphore est lié à un autre atome de phosphore via une liaison P-O-P au sein d'une matrice lithiée [7].

Echantillon	B.E (eV) – FWHM (eV) - %	P (at %)
LiPON-0	P1 133,4 / 134,4 – (1,4) – 27	2,4
	P2 134,2 / 135,2 – (1,4) – 73	6,6
		9,0
LiPON-2	P1 133,5 / 134,5 – (1,4) – 48	4,4
	P2 134,0 / 135,0 – (1,4) – 52	4,8
		9,2
LiPON-5	P1 133,3 / 134,3 – (1,4) – 61	5,0
	P2 133,8 / 134,8 – (1,4) – 39	3,2
		8,2
LiPON-10	133,5 / 134,5 – (1,5) – 100	8,5
LiPON-20	P1 133,5 / 134,5 – (1,4) – 61	4,9
	P2 133,1 / 134,1 – (1,4) – 39	3,1
		8,0
LiPON-40	P1 133,4 / 134,4 – (1,4) – 53	3,7
	P2 132,8 / 133,8 – (1,4) – 47	3,3
		7,0

Tableau III.7 : Données de dessommation des pics de cœur P2p des couches minces de type $Li_xPO_yN_z$: énergie de liaison (binding energy – B.E), largeur à mi-hauteur (FWHM – full width at half maximum)), proportion relative et pourcentage atomique total

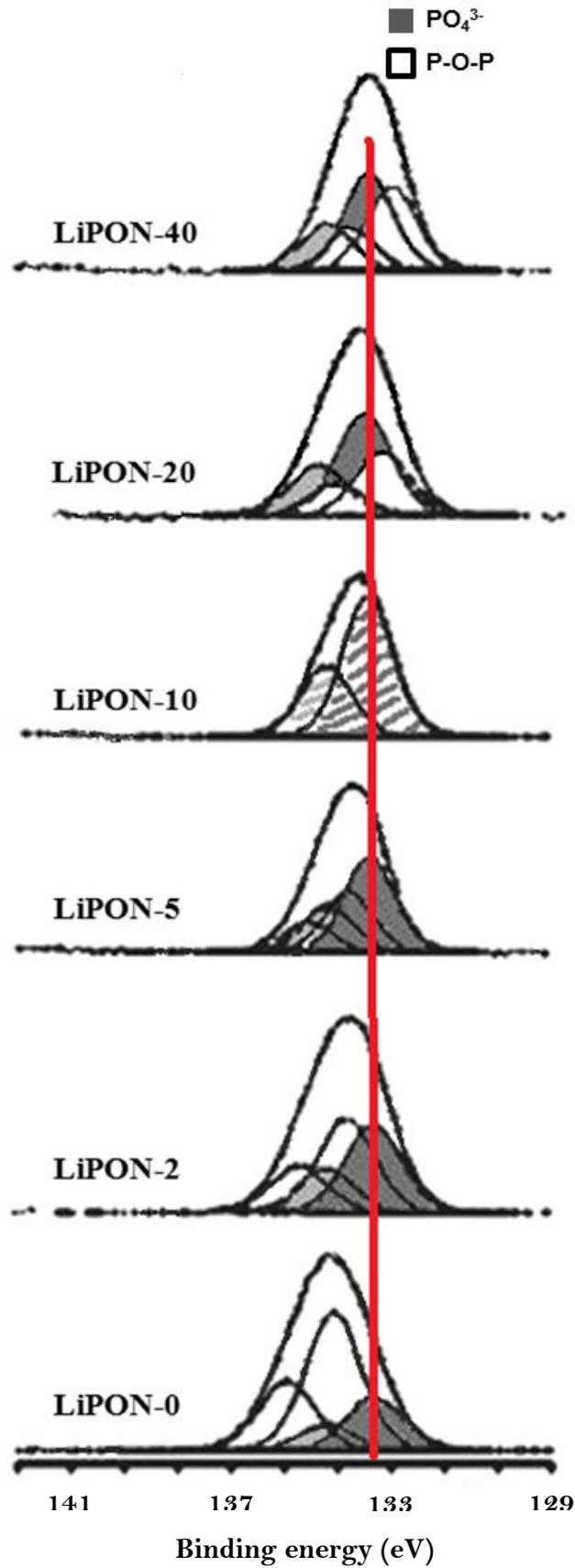


Figure III.26 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur P2p des différentes couches minces de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$

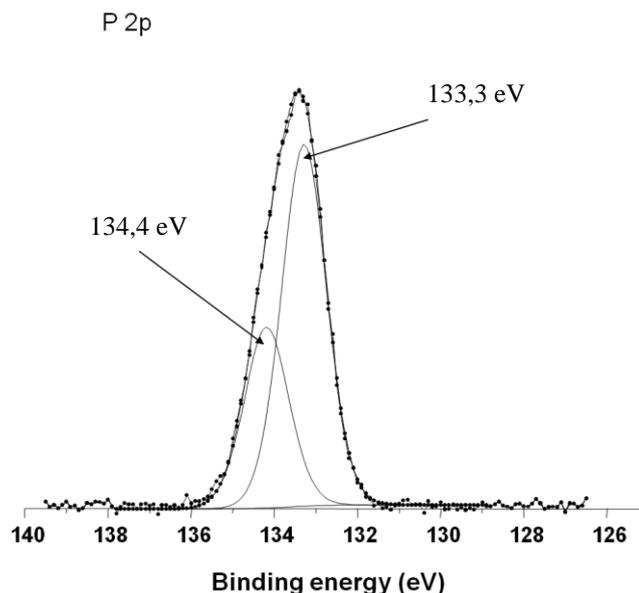


Figure III.27 : Spectre XPS expérimental (points) et simulé (trait continu) du pic de cœur P2p de la poudre γ -Li₃PO₄

Lorsque le taux d'azote augmente au sein du matériau, nous pouvons observer une diminution de la largeur à mi-hauteur du spectre expérimental jusqu'au LiPON-10 puis une augmentation. L'énergie qui correspond aux atomes de phosphore de type PO₄³⁻ (composante P1) reste inchangée. En effet, la nitruration n'a pas permis de substituer la totalité des atomes d'oxygène, et par conséquent les groupements PO₄³⁻ qui constituent les entités de base de la structure des verres phosphates subsistent. La seconde composante P2 est quant à elle déplacée vers les basses énergies de liaison de 134,2 – 135,2 eV pour le LiPON-0 à 132,8 – 133,8 eV pour le LiPON-40. Ce déplacement énergétique de la seconde composante vers les basses énergies de liaison au fur et à mesure de l'augmentation du taux d'azote incorporé traduit bien la substitution de l'oxygène par de l'azote au sein de la structure de Li₃PO₄. Un tel déplacement a déjà été observé au niveau des pics de cœur Si2p pour des couches minces de type Si_xO_yN_z lors de la nitruration [12]. En effet, la substitution de l'oxygène par l'azote conduit à augmenter la charge électronique du phosphore et donc l'énergie de liaison de cet atome. Nous pouvons constater que la composante P2 est majoritaire pour le LiPON-0 et le LiPON-2. Mais lorsque le taux d'azote augmente, c'est la composante P1 qui devient majoritaire. Ceci traduit une diminution de la réticulation du réseau vitreux avec la nitruration et donc une diminution de la longueur des chaînes phosphates en accord avec les travaux de Wang et al. [13].

Les spectres des pics de cœur O1s des couches minces déposées sous argon ou azote à différents débits sont présentés sur la figure III.28 et leurs données de dessommation sont regroupées dans le tableau III.8.

Echantillon	B.E (eV) – FWHM (eV) - %	O (at%)
LiPON-0	O ₁ 531,5 – (1,4) – 61	24,1
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 24	9,5
	O ₃ 533,6 – (1,4) – 15	6,0
		39,6
LiPON-2	O ₁ 531,5 – (1,4) – 68	27,8
	O ₂ 532,5 – (1,4) – 27	11,0
	O ₃ 533,5 – (1,4) – 5	2,0
		40,8
LiPON-5	O ₁ 531,5 – (1,5) – 59	21,0
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 37	13,3
	O ₃ 533,6 – (1,4) – 4	1,4
		35,7
LiPON-10	O ₁ 531,4 – (1,4) – 41	14,4
	O ₂ 532,3 – (1,4) – 55	19,4
	O ₃ 533,5 – (1,4) – 4	1,4
		35,0
LiPON-20	O ₁ 531,4 – (1,4) – 42	13,9
	O ₂ 532,3 – (1,4) – 55	18,1
	O ₃ 533,4 – (1,4) – 3	1,0
		33,0
LiPON-40	O ₁ 531,5 – (1,4) – 39	12,4
	O ₂ 532,3 – (1,4) – 59	18,8
	O ₃ 533,6 – (1,4) – 2	0,6
		31,8

Tableau III.8 : Données de dessommation des pics de cœur O1s des couches minces de type Li_xPO_yN_z : énergie de liaison (binding energy – B.E), largeur à mi-hauteur (FWHM – full width at half maximum), proportion relative et pourcentage atomique total

Ils peuvent être dessommés en trois composantes :

- une composante localisée à basse énergie de liaison, 531,4 eV, caractéristique d'un oxygène dans un environnement de type P=O (notée O₁),
- une composante localisée à 532,4 eV caractéristique d'un oxygène dans un environnement de type Li⁺...-O-P (notée O₂),
- une composante localisée à plus forte énergie de liaison, 533,6 eV, signature d'un oxygène lié à deux atomes de phosphore P-O-P (notée O₃).

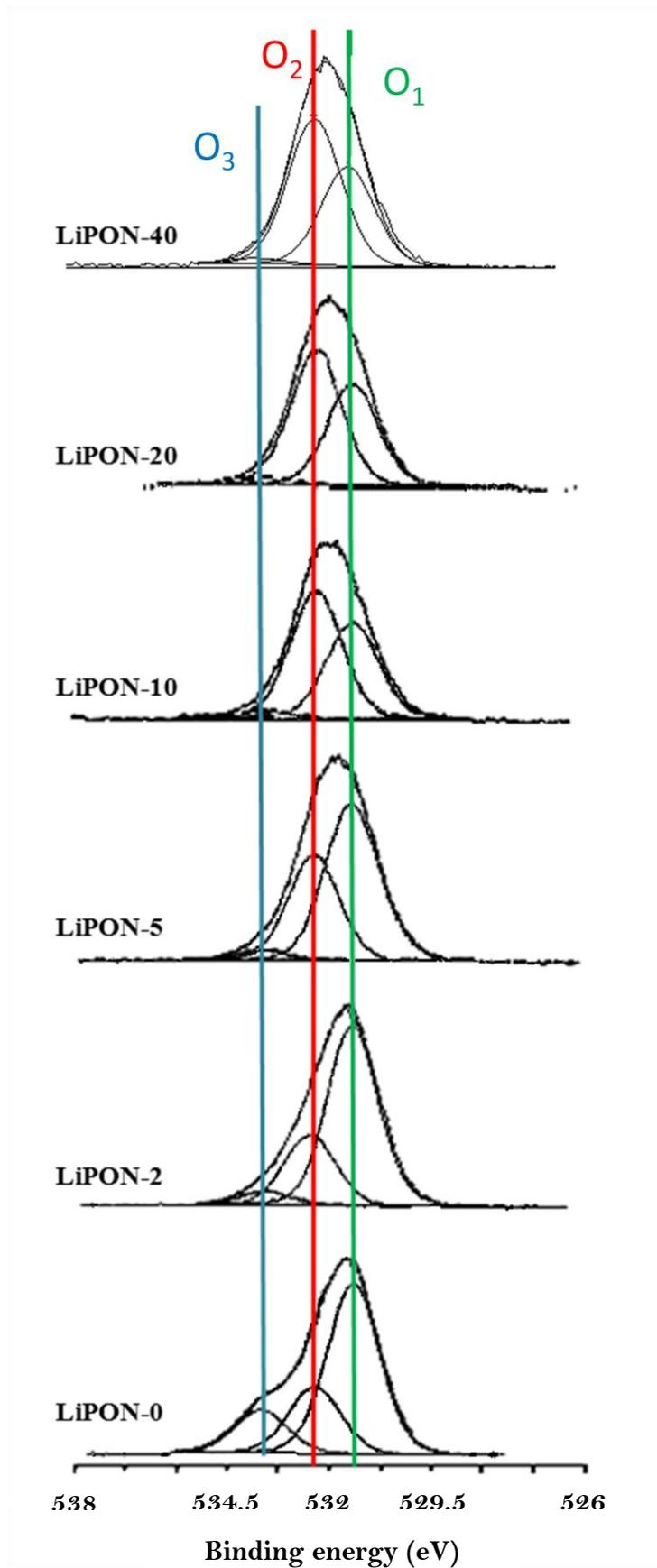


Figure III.28 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur O1s des différentes couches minces de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$

Les atomes d'oxygène O_1 ($P=O$) et O_2 ($Li^+ \dots -O-P$) sont dits non-pontants alors que l'oxygène de type O_3 ($P-O-P$) est dit pontant conformément à la structure présentée sur la figure III.29.

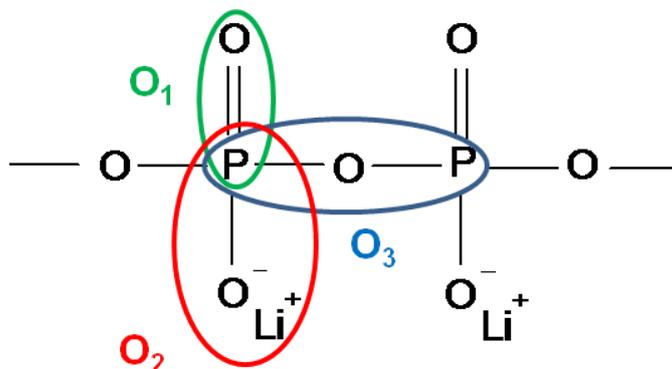


Figure III.29 : Structure locale d'un verre de type Li_xPO_y

Ces différents environnements chimiques pour les atomes d'oxygène ont été précédemment reporté pour des verres massifs de métaphosphate d'alcalin [7, 9] (figure III.7). La composante O_1 ($P=O$) est majoritaire pour la couche mince pulvérisée sous argon pur (LiPON-0). Au cours de la nitruration, nous pouvons noter une diminution du taux d'oxygène pontant (O_3 : $P-O-P$) et d'oxygène non-pontant de type $P=O$ (composante O_1). La composante O_2 caractéristique d'une liaison de type ionique $Li^+ \dots -O-P$ devient majoritaire pour des couches minces préparées sous un débit d'azote égal ou supérieur à 10 ml.min^{-1} . Au début du processus de nitruration (entre le LiPON-0 et le LiPON-2), l'azote substitue préférentiellement les atomes d'oxygène pontants $P-O-P$ (figure III.30). Cette évolution de O_3/P est à corrélérer avec celle de N_2/P (figure III.24), indiquant que ce sont les atomes d'azote tricoordinés qui substituent préférentiellement les atomes d'oxygène pontants de type O_3 (figure III.31). Au fur et à mesure de l'augmentation du taux d'azote au sein du matériau, la quantité d'oxygène non-pontant $P=O$ (O_1) diminue progressivement alors que la proportion d'atomes d'oxygène non-pontants de type ionique $Li^+ \dots -O-P$ augmente. Si nous comparons ces évolutions avec celle des atomes d'azote bicoordinés ($N1$), nous pouvons supposer que les atomes d'oxygène liés par double liaison aux atomes de phosphore (O_1) sont préférentiellement substitués par des atomes d'azote bicoordinés $-N=$ ($N1$) conduisant à la formation d'atomes d'oxygène liés ioniquement à des atomes de lithium (figure III.32). L'augmentation de ce type d'oxygène peut être corrélée à la diminution du taux de lithium mobile conformément aux analyses RMN. Les liaisons de type ionique $Li^+ \dots -O$ sont plus fortes que les liaisons entre les ions lithium se trouvant dans les lacunes et les atomes

d'oxygène dont la charge électronique partielle est plus faible que 1 en valeur absolue. Ainsi, la nitruration conduit à une diminution du taux d'ions lithium mobiles induite par la formation de liaison ionique entre des ions lithium et des ions oxygène de la structure favorisée par la réduction de la taille des chaînes de phosphate mise en évidence par la diminution des composantes P_2 et O_3 . Seuls les ions lithium présents dans les lacunes et les défauts de la matrice vitreuse participent au processus de conduction ionique.

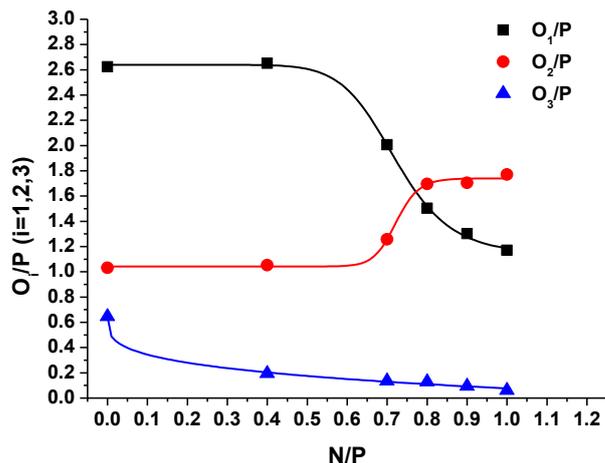


Figure III.30 : Evolution des proportions d'atomes d'oxygène de type P=O (O_1/P), $Li^+ \dots O-P$ (O_2/P) et P-O-P (O_3/P) en fonction de la quantité totale d'azote



Figure III.31 : Structure partielle de la nitruration de Li_3PO_4 par l'incorporation d'azote de type $-N<$

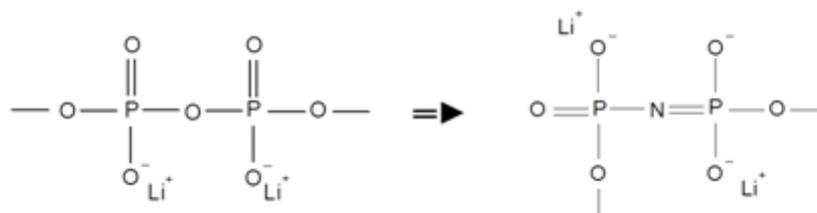


Figure III.32 : Structure partielle de la nitruration de Li_3PO_4 par l'incorporation d'azote de type $-N=$

La substitution d'atomes d'oxygène par des atomes d'azote conduit à la formation de deux types de liaison entre l'azote et le phosphore : des atomes d'azote liés par une simple et une double liaison à deux atomes de phosphore $-N=$ (N_1) et des

atomes d'azote liés par simple liaison avec trois atomes de phosphore $-N< (N_2)$. Ces atomes d'azote substituent des atomes d'oxygène de type pontants P-O-P (O_s) et des atomes d'oxygène de type non-pontants P=O (O_i) et conduisent à la formation d'entités $Li^+...O-P (O_s)$ où les atomes d'oxygène non-pontants sont liés par liaison ionique à des ions lithium. Ainsi, la teneur en ions lithium mobiles diminue lorsque le taux d'azote augmente. Ce phénomène couplé à la réduction des chaînes phosphates et au caractère plus covalent des liaisons P-N par rapport aux liaisons P-O permet d'augmenter la mobilité des porteurs de charge participant au processus de conduction ionique, ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité ionique et une diminution de l'énergie d'activation. Le seul phénomène non expliqué est la diminution de la teneur en lithium qui peut être lié à l'interaction entre les atomes de lithium de la cible et le gaz d'azote pur. Il peut se produire une réaction qui conduit à la formation d'espèces Li_3N en surface de la cible au cours du dépôt (après un dépôt réalisé sous azote, la cible devient de couleur marron-noire) induisant une diminution du taux de lithium au sein de la couche mince.

IV.3.2. Etude structurale par spectroscopie Raman

Le spectre Raman à température ambiante de la poudre γ - Li_3PO_4 est présenté sur la figure III.33. Il est constitué de trois bandes de vibration nommées ν_1 , ν_3 et ν_4 . Dans un tétraèdre PO_4 , les vibrations moléculaires sont composées de deux modes d'élongation $\nu_1(a_1)$ et $\nu_3(t_2)$ et d'un mode de déformation $\nu_4(t_2)$. Les modes d'élongation sont plus intenses que le mode de déformation. Le mode d'élongation $\nu_1(a_1)$ présente le maximum d'intensité comme dans les études menées par R.J. Smith et al. sur les différentes phases de Li_3PO_4 [31].

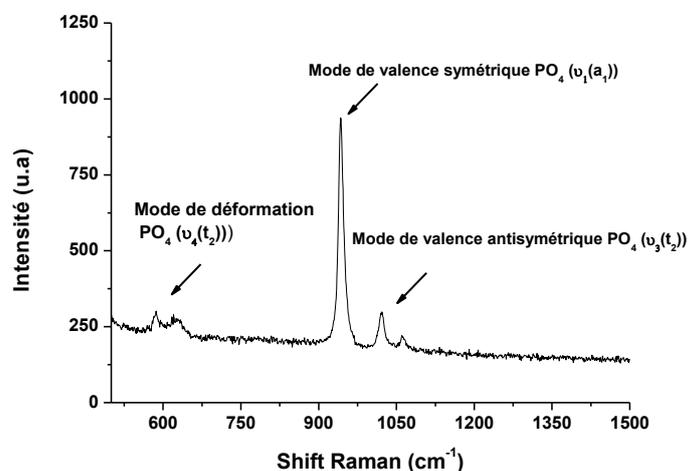


Figure III.33 : Spectre Raman de la poudre de référence γ - Li_3PO_4

Du fait de la présence d'un signal de fluorescence important, nous avons du faire des tests avec des lasers présentant des longueurs d'ondes différentes. Le meilleur compromis entre intensité du signal et diminution de la fluorescence a été obtenu avec un laser krypton de longueur d'onde 752,5 nm. Cependant il n'a pas été possible de s'affranchir totalement du signal de fluorescence (figure III.34).

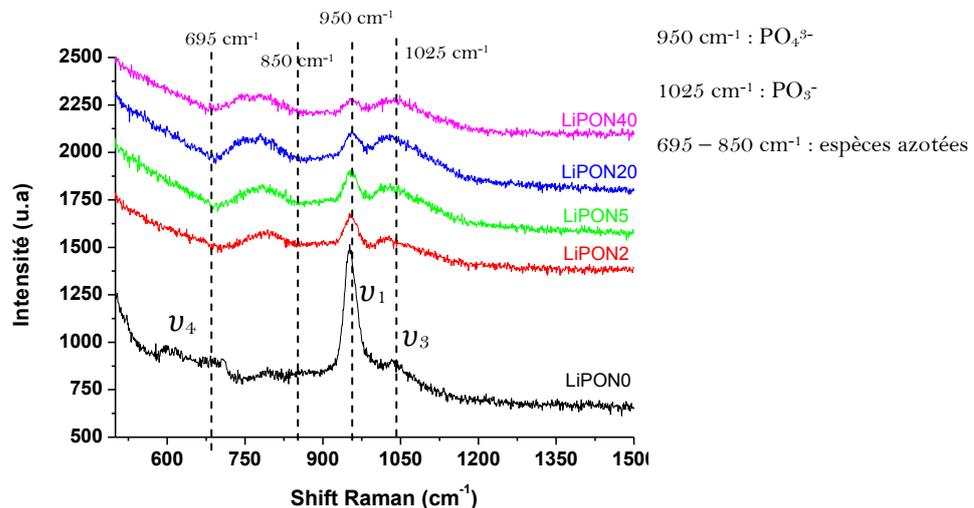


Figure III.34 : Spectres Raman des couches minces LiPON-0 -2 -5 -20 et -40

Sur le spectre Raman de la couche mince exempte d'azote (LiPON-0) sont présentes les trois raies caractéristiques ν_1 , ν_3 et ν_4 observées pour la poudre de γ -Li₃PO₄, le matériau étant amorphe les raies sont beaucoup plus larges. Nous observons une diminution de l'intensité du mode d'élongation ν_1 correspondant aux espèces de type PO₄³⁻ à 950 cm⁻¹ et une faible augmentation du pic caractéristique des espèces de type P₂O₇⁴⁻ à 1025 cm⁻¹ lorsque le taux d'azote croît. Cette attribution des pics est en bon accord avec une étude récente menée sur la microstructure de couches minces de LiPON par microraman [32]. Par ailleurs, une large bande localisée entre 695 cm⁻¹ et 850 cm⁻¹ apparaît et semble augmenter en intensité avec le taux d'azote. A faible taux d'azote le maximum d'intensité de la bande se situe vers 792 cm⁻¹ alors qu'il se décale progressivement pour atteindre 785 cm⁻¹ au plus fort taux d'azote. Nous observons une dissymétrie de cette bande suggérant la présence d'un deuxième pic à plus bas nombre d'onde. Bunker et al. [6] ont montré dans leurs études la présence de trois bandes Raman entre 600 cm⁻¹ et 900 cm⁻¹ correspondant respectivement à 620 cm⁻¹ et 640 cm⁻¹ pour P-N< et 813 cm⁻¹ pour P-N=P. Des études récentes menées par Pichonat et al. [32] confirment ces résultats avec une bande vers 601-625 cm⁻¹ pour les liaisons de type P-N< et une bande vers 802 cm⁻¹ pour les liaisons de type P-N=P. Ainsi notre bande Raman entre 695 cm⁻¹ et 850 cm⁻¹ peut être attribuée à la présence d'espèces

nitrurées. Le signal de fluorescence ne nous permet pas la mise en évidence d'une bande vers 620 ou 640 cm^{-1} pour nos échantillons.

Nos analyses Raman sur les couches minces de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ confirment les résultats obtenus par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X.

V. Effet du traitement thermique de type Solder-Reflow

Pour qu'un matériau d'électrolyte puisse être intégré dans l'empilement de la microbatterie, il est nécessaire que ses performances ne soient pas dégradées au cours du solder-reflow. Par ailleurs, il doit être compatible chimiquement et thermiquement avec les matériaux d'électrode disposés de part et d'autre afin de ne pas affecter les performances du système complet. C'est pourquoi, nous avons étudié la stabilité thermique des couches minces de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$.

Le LiPON est un matériau vitreux, il peut donc être caractérisé par sa température de transition vitreuse T_g et sa température de cristallisation T_c . La T_g de ce matériau est autour de 330 °C [33]. Des analyses DSC et par diffraction des rayons X en température nous ont permis d'évaluer la température de cristallisation aux environs de 450 °C. La température de transition vitreuse étant finalement assez proche de la température du solder-reflow, on peut se demander si des modifications sont susceptibles de se produire lors du traitement thermique.

Afin de vérifier la valeur de la température de cristallisation T_c et déterminer la nature du matériau après cristallisation, des analyses par diffraction des rayons X en température ont été réalisées sous oxygène ou hélium sur le LiPON-40 (figure III.35.a). A 25 °C, le matériau est amorphe. Mais lorsque le traitement thermique est effectué sous oxygène, des pics de cristallisation apparaissent à partir de 425–450 °C. Ces pics correspondent à la phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (figure III.35.b). Des analyses chimiques effectuées par microsonde de Castaing sur l'échantillon ayant cristallisé révèlent que cette cristallisation s'accompagne d'une perte d'azote. La teneur en azote (N/P) passe de 1,0 à 0,2 ($\pm 0,1$) après le traitement thermique à 500 °C. Les mêmes analyses effectuées sous hélium pur rendent compte de la cristallisation en une phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ autour de 430 °C.

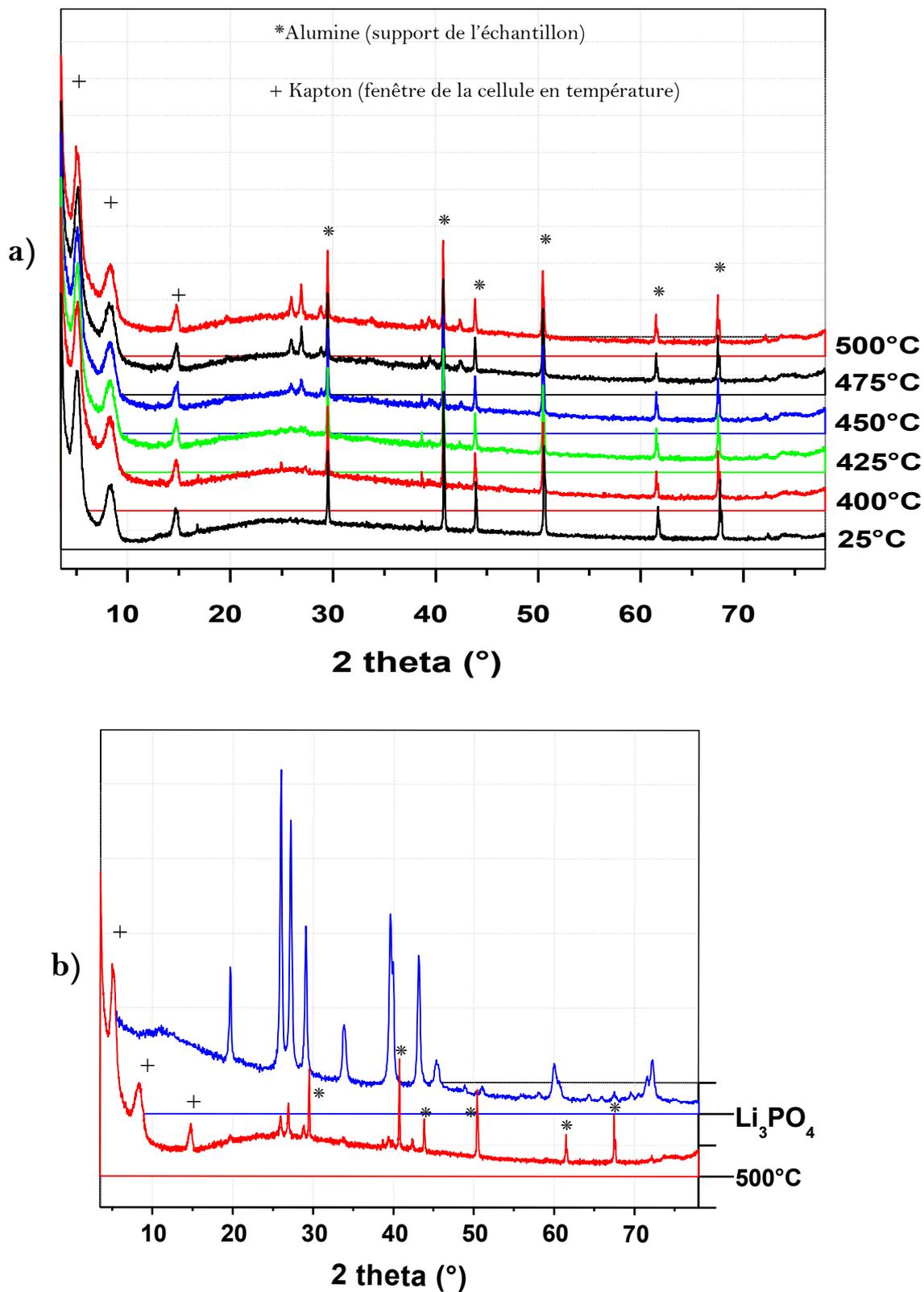


Figure III.35 : DRX en température d'une couche mince de LiPON-40 sous oxygène (a) et comparaison entre le LiPON-40 traité thermiquement à 500 °C et la poudre de γ -Li₃PO₄ (b).

Des analyses Raman en température ont été entreprises dans des cellules étanches sous argon. A partir de 450 °C, les pics ν_1 et ν_4 relatifs aux modes de valence symétrique et de déformation des PO_4 (respectivement vers 950 cm^{-1} et 600 cm^{-1}) augmentent en intensité, confirmant bien la cristallisation du matériau. De plus, si la température du recuit reste inférieure à la température de cristallisation, les spectres sont perturbés par un phénomène de fluorescence important qui devient quasiment inexistant après la cristallisation. Ainsi, la présence de l'azote serait responsable du phénomène de fluorescence.

Des analyses par impédance complexe ont été réalisées avant et après traitement thermique à 260 °C (température extrême du solder-reflow) (traitement thermique réalisée dans une enceinte en verre scellée et refroidie rapidement pour suivre au mieux le profil du solder-reflow) sur un échantillon de LiPON-40 afin de tester l'effet de ce dernier sur ces performances. La conductivité ionique de ce matériau augmente de $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ (figure III.36), cependant dans le même temps, son énergie d'activation a augmenté passant de 0,57 eV à 0,80 eV, ce qui est néfaste pour une application à basse température (figure III.37).

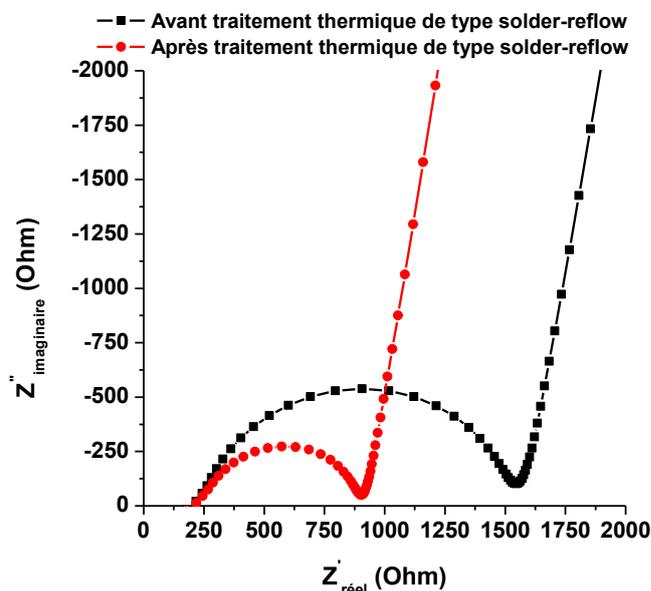


Figure III.36 : Evolution des spectres d'impédance complexe du LiPON-40 à 30 °C avant et après un traitement thermique de type Solder-Reflow

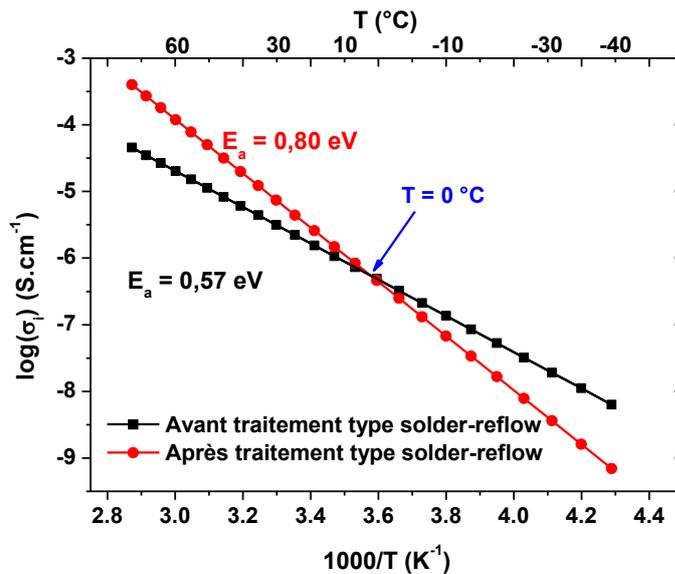


Figure III.37 : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température et de l'énergie d'activation pour le LiPON-40 avant et après un traitement thermique de type solder-reflow

Par conséquent, avec une température de transition vitreuse de 330 °C proche de celle du solder-reflow et une température de cristallisation de 450 °C, le LiPON-40 semble subir des modifications au niveau de sa structure locale induisant une augmentation de sa conductivité ionique et de son énergie d'activation.

Comme nous l'avons vu précédemment, la spectroscopie XPS est une technique de choix pour étudier la structure locale. Des études ont donc été entreprises sur les échantillons LiPON-5-10-20 et -40 après un traitement thermique de type solder-reflow. Il est à noter que nous raisonnerons dans cette partie sur les proportions relatives des différentes composantes des pics de cœur car une forte variation de la proportion de carbone de contamination en surface rend difficile les comparaisons quantitatives entre les divers échantillons. Dans ce qui suit, les échantillons seront nommés LiPON-5tth, LiPON-10tth, LiPON-20tth et LiPON-40tth. Les spectres du pic de cœur C1s ne présentent qu'une composante localisée à 285 eV caractéristique du carbone de contamination. Il est à noter que la composition chimique des divers échantillons obtenue par microsonde, spectroscopies ICP et RBS n'a pas varié suite au traitement thermique (les variations observées sont de l'ordre de grandeur des incertitudes de mesure).

Les spectres des pics de cœur O1s sont présentés sur la figure III.38 et les données de dessommation sont regroupées dans le tableau III.9. Nous pouvons dessommer le spectre du LiPON-5tth en quatre composantes. Nous retrouvons les trois composantes du LiPON-5 : O₁ localisée à 531,4 eV caractéristique d'un atome d'oxygène dans un environnement de type P=O, O₂ à 532,4 eV caractéristique d'un atome d'oxygène dans un environnement de

type $\text{Li}^+ \dots \text{O-P}$ et O_3 à 533,6 eV caractéristique d'un atome d'oxygène lié à deux atomes de phosphore P-O-P. Une composante supplémentaire apparaît à plus basse énergie de liaison (530,3 eV) qui pourrait être la signature d'un atome d'oxygène dans un environnement de type LiOH. Or sous l'effet du rayonnement X, les espèces de type LiOH se transforme en Li_2O avec une énergie de liaison pour l'atome d'oxygène d'environ 528,5 eV. Cependant, aucune variation du spectre des pics de cœur O1s et Li1s n'a pu être observée entre les scans de test, les scans d'analyse et les scans de vérification en fin d'analyse pour tous les échantillons. Ainsi cette quatrième composante, nommée O_4 , ne correspond pas à un environnement de type LiOH. Cette composante pourrait être la signature d'un environnement de type Li-O-P étant donné que l'électronégativité de l'atome d'hydrogène et du phosphore sont identiques.

Pour le LiPON-10tth, -20tth et -40tth, nous retrouvons ces quatre composantes aux mêmes énergies de liaison. Une cinquième composante O_5 apparaît à très basse énergie de liaison, 528,5 eV : cette dernière est caractéristique d'un environnement de type Li_2O .

Echantillon	B.E (eV) – FWHM (eV) - %	O (at%)
LiPON-5tth	O_1 531,5 – (1,4) – 53	25,9
	O_2 532,3 – (1,4) – 31	15,0
	O_3 533,5 – (1,4) – 11	5,4
	O_4 530,3 – (1,4) – 4	1,9
		48,2
LiPON-10tth	O_1 531,3 – (1,3) – 55	20,7
	O_2 532,3 – (1,3) – 15	5,7
	O_3 533,4 – (1,3) – 5	1,6
	O_4 530,3 – (1,3) – 17	6,4
	O_5 528,5 – (1,3) – 8	2,8
		37,2
LiPON-20tth	O_1 531,4 – (1,3) – 44	18,4
	O_2 532,1 – (1,3) – 14	6,0
	O_3 533,3 – (1,3) – 4	1,7
	O_4 530,3 – (1,3) – 14	5,9
	O_5 528,5 – (1,3) – 24	9,5
		41,5
LiPON-40tth	O_1 531,4 – (1,3) – 42	11,1
	O_2 532,4 – (1,3) – 14	3,6
	O_3 533,3 – (1,3) – 4	1,0
	O_4 530,4 – (1,3) – 13	3,4
	O_5 528,5 – (1,3) – 27	7,1
		26,2

Tableau III.9 : Données de dessommation des pics de cœur O1s des couches minces LiPON-5tth, -10tth, -20tth et -40tth : énergie de liaison (binding energy – B.E), largeur à mi-hauteur (FWHM – full width at half maximum), proportion relative et pourcentage atomique total

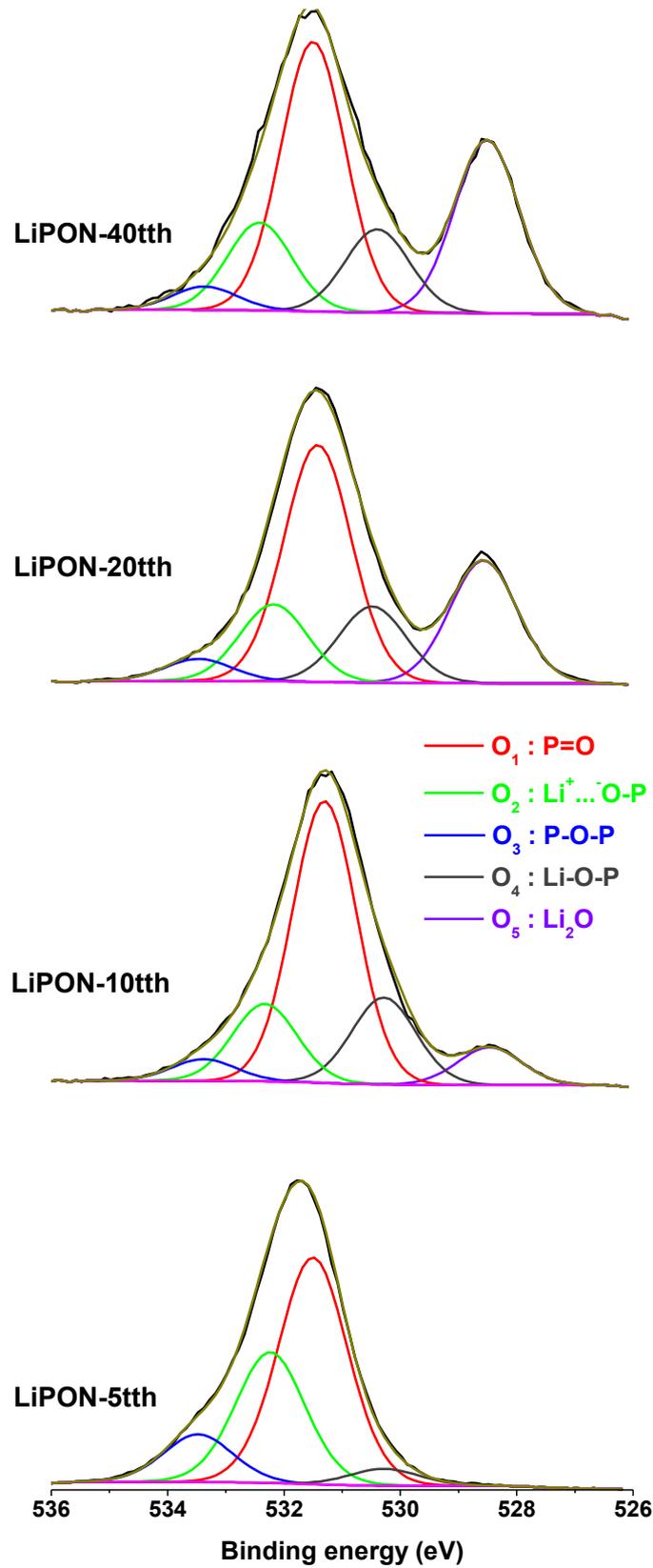


Figure III.38 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur O1s des couches minces LiPON-5th, -10th, -20th et -40th

Avant d'analyser l'évolution relative de ces différentes composantes, il est nécessaire de vérifier l'attribution des composantes de l'oxygène par l'analyse des pics de cœur Li1s (figure III.39, tableau III.10). Le spectre Li1s du LiPON-5tth peut être dessommé en deux composantes : une localisée à 55,7 eV (Li_1) caractéristique d'un environnement de type $Li^+...-O-P$ et une deuxième localisée à 55,1 eV (Li_2) caractéristique d'un environnement de type LiOH et/ou Li-O-P. En tenant compte des différentes attributions des composantes de l'oxygène et en se basant sur l'analyse semi-quantitative de l'oxygène et du lithium, nous pouvons en déduire que les composantes O_4 et Li_2 sont bien la signature d'un environnement de type Li-O-P. Les mêmes accords sont constatés pour les trois autres échantillons. Une troisième composante apparaît pour ces derniers, Li_3 à 54,0 eV, caractéristique d'un environnement de type Li_2O . Comme précédemment, le bon accord des analyses quantitatives entre O_5 et Li_3 confirme bien la présence d'un environnement de type Li_2O et l'attribution des différentes composantes.

Echantillon	B.E (eV) – FWHM (eV) - %	Li (at%)
LiPON-5tth	Li_1 55,8 – (1,5) – 89	21,8
	Li_2 55,0 – (1,5) – 11	2,6
		24,4
LiPON-10tth	Li_1 55,7 – (1,5) – 41	10,1
	Li_2 55,1 – (1,5) – 42	10,4
	Li_3 54,0 – (1,5) – 17	4,2
		24,7
LiPON-20tth	Li_1 55,6 – (1,6) – 27	9,1
	Li_2 55,0 – (1,6) – 26	8,8
	Li_3 54,0 – (1,6) – 47	15,8
		33,7
LiPON-40tth	Li_1 55,8 – (1,5) – 25	5,9
	Li_2 55,2 – (1,5) – 28	6,6
	Li_3 54,0 – (1,5) – 47	11,1
		23,6

Tableau III.10 : Données de dessommation des pics de cœur Li1s des couches minces LiPON-5tth, -10tth, -20tth et -40tth : énergie de liaison (binding energy – B.E), largeur à mi-hauteur (FWHM – full width at half maximum), proportion relative et pourcentage atomique total

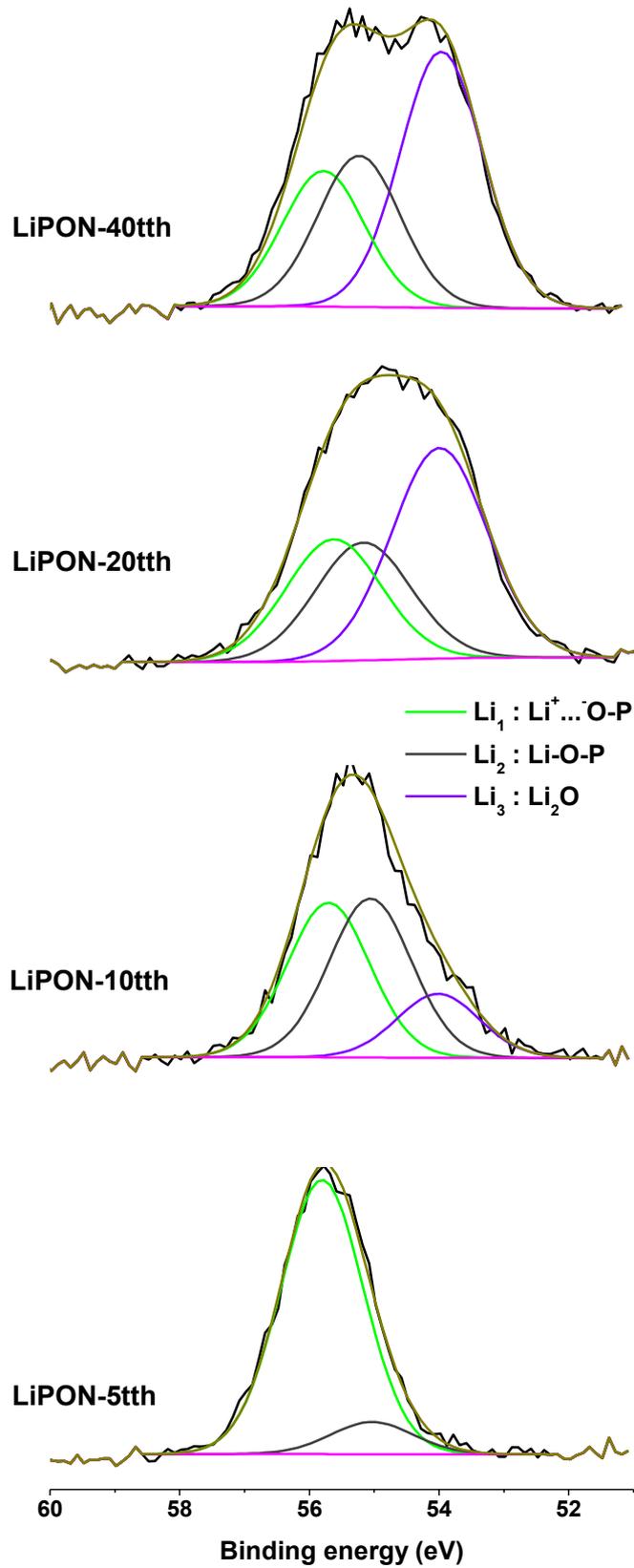


Figure III.39 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur Li1s des couches minces LiPON-5th, -10th, -20th et -40th

Le tableau III.11 résume les proportions relatives des différentes composantes des pics de cœur de l'oxygène O1s pour les quatre échantillons avant et après traitement thermique. Pour le LiPON-5tth, on peut observer une forte augmentation de la proportion de P-O-P, de 4 % à 11 % et une diminution de la proportion des P=O, de 59 % à 53 %. De plus, la proportion d'espèces lithiées $\text{Li}^+\dots\text{-O-P}$ a diminué de 37 % à 31 % au profit d'espèces de type Li-O-P apparaissant après traitement thermique à hauteur de 4 %. Ainsi, il semblerait que le traitement thermique de type solder-reflow ait provoqué une réticulation du réseau vitreux par l'augmentation d'atomes d'oxygène pontants de type P-O-P et Li-O-P pour le LiPON-5.

	O ₁ :		O ₂ :		O ₃ :		O ₄ :		O ₅ :	
	P=O		Li ⁺ ...-O-P		P-O-P		Li-O-P		Li ₂ O	
		tth		tth		tth		tth		tth
LiPON-5	59	53	37	31	4	11	0	4	0	0
LiPON-10	41	55	55	15	4	5	0	17	0	8
LiPON-20	42	44	55	14	3	4	0	14	0	24
LiPON-40	39	42	59	14	2	4	0	13	0	27

Tableau III.11 : Proportions relatives des différentes composantes des pics de cœur O1s avant et après traitement thermique de type solder-reflow pour les composés LiPON-5, -10, -20, -40

Des espèces de type Li₂O apparaissent et augmentent avec le taux de nitruration à partir d'un débit du gaz de décharge d'azote pur de 10 ml.min⁻¹. Ce phénomène s'accompagne d'une chute brutale de la proportion d'atomes d'oxygène non-pontants Li⁺...-O-P qui passe d'environ 55 % avant le traitement thermique à 14 % après celui-ci. De plus, des atomes d'oxygène pontants de type Li-O-P apparaissent avec une proportion voisine de 14 %. Il est à noter que la proportion d'oxygène pontant du type P-O-P ne varie pas pour ces trois échantillons au cours du traitement thermique. Il en est de même pour les atomes d'oxygène non-pontants P=O pour les LiPON-20 et LiPON-40. Cependant, le LiPON-10tth se distingue par l'augmentation de la proportion de P=O passant de 41 à 55 % et par une proportion de Li-O-P légèrement supérieure à celle des LiPON-20tth et LiPON-40tth. Ainsi, il semblerait que le traitement thermique ait un effet différent sur ces trois échantillons : les espèces de type Li⁺...-O-P diminuent au profit des espèces de type Li-O-P et Li₂O. Il s'en suit une réduction de la taille des chaînes accompagnée de la création d'entités plus petites isolées présentant un environnement de type Li₂O au sein du réseau vitreux.

Les spectres des pics de cœur N1s peuvent être dessommés selon les mêmes composantes (figure III.40, tableau III.12) qu'avant le traitement thermique :

- une composante à basse énergie de liaison localisée à 397,8 eV, signature d'un atome d'azote lié par une simple liaison et une double liaison à deux atomes de phosphore $-N=(N1)$,
- une composante localisée à 399,4 eV, signature d'un atome d'azote lié à trois atomes de phosphore par simple liaison $-N<(N2)$.

Les environnements locaux de l'azote et leur proportion avant et après traitement thermique n'ont pas évolué pour le LiPON-5. Le taux de N1 a fortement augmenté pour le LiPON-10 (de 60 % à 70 %) au détriment du taux de N2 (de 40 % à 30 %). Les évolutions sont moins marquées pour le LiPON-20 et le LiPON-40. Il est à noter que la proportion de N1 tend à diminuer légèrement du LiPON-10th au LiPON-40th. Avant le traitement thermique, l'augmentation du taux d'azote du LiPON-10 au LiPON-40 provoquait une augmentation du taux d'atomes d'azote bicoordinés (de 60 % à 66 %) au détriment des atomes d'azote tricoordinés (de 40 % à 34 %). Après traitement thermique, la proportion d'atomes d'azote bicoordinés diminue avec la nitruration passant de 70 % à 64 % au profit des atomes d'azote tricoordinés passant de 30 % à 36 %. Ceci est à corrélérer à la diminution du taux relatif d'environnement $Li^+...-O-P$. En effet, comme nous l'avons vu pour les échantillons non traités thermiquement, la diminution du taux de $Li^+...-O-P$ s'accompagne d'une diminution du taux de N1. De plus, l'évolution globale du taux de N1 pour les échantillons LiPON-10th au LiPON-40th est identique à celle des atomes de lithium de type Li-O-P (O_4). Il semblerait que la création d'espèces de type Li-O-P soit reliée à la création d'espèces de type $-N=P$ (N1).

Echantillon	B.E (eV) – FWHM (eV) - %	N (at%)
LiPON-5tth	N1 397,8 – (1,4) – 55	1,1
	N2 399,3 – (1,4) – 45	0,9
		2,0
LiPON-10tth	N1 397,9 – (1,4) – 70	2,9
	N2 399,3 – (1,4) – 30	1,3
		4,2
LiPON-20tth	N1 397,9 – (1,4) – 68	1,4
	N2 399,3 – (1,4) – 32	0,7
		2,1
LiPON-40tth	N1 397,8 – (1,4) – 64	1,6
	N2 399,3 – (1,4) – 36	0,9
		2,5

Tableau III.12 : Données de dessommation des pics de cœur N1s des couches minces LiPON-5tth, -10tth, -20tth et -40tth : énergie de liaison (binding energy – B.E), largeur à mi-hauteur (FWHM – full width at half maximum), proportion relative et pourcentage atomique total

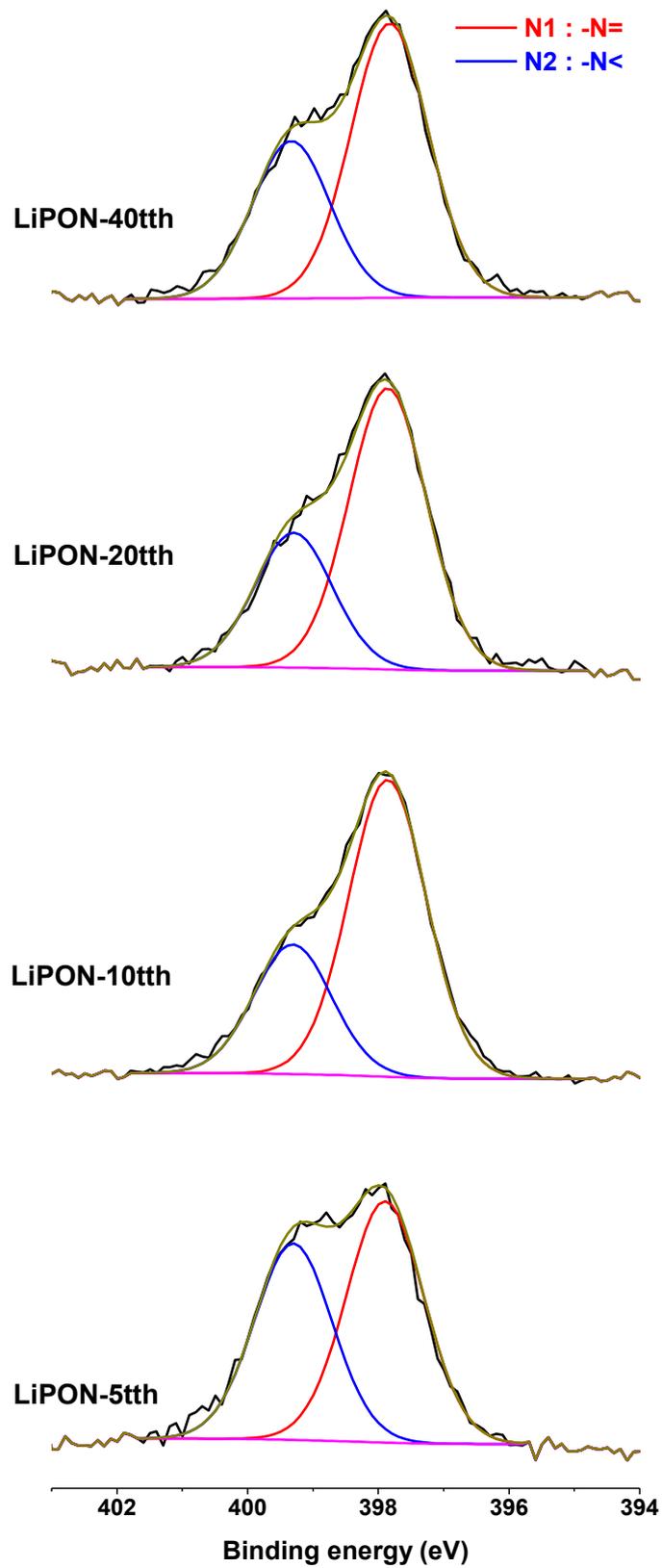


Figure III.40 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur N1s des couches minces LiPON-5tth, -10tth, -20tth et -40tth

Le spectre du pic de cœur P2p du LiPON-5 est identique avant et après le traitement thermique. Ceux des LiPON-10th, -20th et -40th sont peu différenciables entre eux.

Pour le LiPON-40, le traitement thermique rend plus difficile la diffusion des ions lithium du fait de la création de la liaison covalente Li-O-P et de la présence de petites entités isolées présentant un environnement de type Li_2O . Ceci provoque une diminution de la mobilité des porteurs de charge, ce qui se confirme par l'augmentation de l'énergie d'activation de la mobilité suite au traitement thermique. Or la conductivité ionique est multipliée par deux. La diminution de la mobilité des porteurs n'est pas suffisante pour induire une baisse de la conductivité ionique. C'est le nombre de porteurs de charge qui augmente fortement et qui devient le facteur prépondérant. Ainsi l'augmentation de la conductivité ionique serait due à une augmentation du nombre de porteurs de charge mobiles supérieure à la diminution de leur mobilité. Cette hypothèse est en cours de vérification par des analyses RMN du ^7Li .

VI. Conclusion générale

Des couches minces de LiPON ont été préparées par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible de Li_3PO_4 (phase γ) sous azote pur. Un échantillon de référence à été préparé sous argon pur. La variation du débit de gaz de décharge nous a permis de faire varier la quantité d'azote incorporée au sein de nos couches minces.

Lors de la nitruration, une partie des atomes d'oxygène sont substitués par de l'azote induisant une perte d'oxygène. La présence de l'azote au sein du réseau vitreux permet d'augmenter sa conductivité ionique et diminuer son énergie d'activation. Les analyses par spectroscopie XPS ont permis de mettre en évidence la formation de deux types de liaison entre l'azote et le phosphore : des atomes d'azote liés par une simple et une double liaison à deux atomes de phosphore $-\text{N}=\text{(N1)}$ et des atomes d'azote liés par simple liaison avec trois atomes de phosphore $-\text{N}<\text{(N2)}$. Ces atomes d'azote substituent des atomes d'oxygène de type pontants P-O-P (O_3) et des atomes d'oxygène de type non-pontants P=O (O_1) et conduisent à la formation d'entités $\text{Li}^+\dots\text{-O-P}$ (O_2) où les atomes d'oxygène non-pontants sont liés par liaison ionique à des ions lithium. Ainsi, la teneur en ions lithium mobiles diminue lorsque le taux d'azote augmente. Ce phénomène couplé à la réduction de la longueur des chaînes phosphates et au caractère plus covalent des liaisons P-N par rapport

aux liaisons P-O permet d'augmenter la mobilité des porteurs de charge participant au processus de conduction ionique, ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité ionique et une diminution de l'énergie d'activation. L'augmentation de la conductivité ionique et la diminution de l'énergie d'activation avec la nitruration peuvent être expliquées par une augmentation de la mobilité des ions lithium au sein de la matrice vitreuse.

Nous avons montré que le traitement thermique de type solder-reflow pour lequel la température maximale atteinte est de 260 °C (donc très proche de la température de transition vitreuse T_g voisine de 330 °C) induit des modifications au niveau des performances et de la structure locale de nos couches minces vitreuses. En effet, il conduit à une augmentation de la conductivité ionique, ce qui est favorable pour l'application. Mais il induit également une augmentation significative de l'énergie d'activation, ce qui est défavorable pour un fonctionnement à basse température (en-dessous de 0 °C). Les analyses XPS ont révélé que ce phénomène provenait de la création de liaisons covalentes de type Li-O-P et de la formation de petites entités isolées présentant un environnement de type Li_2O diminuant la mobilité des porteurs de charge et provoquant donc l'augmentation de l'énergie d'activation. Des analyses RMN sont en cours pour évaluer le nombre de porteurs de charge mobiles et leur mobilité avant et après traitement thermique.

Dans la suite, nous avons cherché à modifier cet électrolyte de manière à améliorer sa stabilité thermique. Cette étude est présentée dans le chapitre IV.

Références bibliographiques

- [1] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. masson, paris ed., 1992.
- [2] O. Anderson and D. Stuart, "Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods.," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 37, pp. 573–580, 1954.
- [3] D. Ravaine and J. Souquet, "A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. part 1: Correlation of the ionic conductivity with the chemical potential of alkali oxide in oxide glasses.," *Phys. Chem. Glasses*, vol. 18(2), pp. 27–31, 1977.
- [4] A. Jonscher, "The 'universal' dielectric response," *Nature*, vol. 267, pp. 673–679, 1977.
- [5] A. Bunde, K. Funke, and M. D. Ingram, "A unified site relaxation model for ion mobility in glassy materials," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, pp. 1311–1317, July 1996.
- [6] B. C. Bunker, D. R. Tallant, C. A. Balfe, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, and M. R. Reidmeyer, "'structure of phosphorus oxynitride glasses'," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, no. 9, pp. 675–681, 1987.
- [7] R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, and A. Quémenerais, "'characterization of nitrogen containing phosphate glasses by x-ray photoelectron spectroscopy'," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 103, pp. 35–44, June 1988.
- [8] R. K. Brow, M. R. Reidmeyer, and D. E. Day, "Oxygen bonding in nitrated sodium- and lithium-metaphosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 99, pp. 178–189, Jan. 1988.
- [9] R. Bruckner, H. U. Chun, H. Goretzki, and M. Sammet, "Xps measurements and structural aspects of silicate and phosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 42, pp. 49–60, Oct. 1980.
- [10] R. Gresch, W. Muller-Warmuth, and H. Dutz, "X-ray photoelectron spectroscopy of sodium phosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 34, no. 1, pp. 127–136, 1979.
- [11] L. Pauling *Journal of physical chemistry*, vol. 56, p. 361, 1952.
- [12] R. K. Brow and C. G. Pantano, "Compositionally dependent Si 2p binding energy shifts in silicon oxynitride thin films," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, pp. 314–316, Apr. 1986.
- [13] B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales, and J. B. Bates, "Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 183, pp. 297–306, Apr. 1995.
- [14] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, "Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 53-56, no. Part 1, pp. 647–654, 1992.
- [15] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, "Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 43, pp. 103–110, Mar. 1993.
- [16] J. Bates and N. Dudney, "Method of making an electrolyte for an electrochemical cell - us5512147," avril 1996.
- [17] J. Bates and N. Dudney, "Electrolyte for an electrochemical cell - us5597660," janvier 1997.
- [18] J. Bates, "Protective lithiun ion conducting ceramic coating fot lithium metal anodes and associate method - us5314765," mai 1994.
- [19] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, and L. .C.F., "Thin film battery and method for making same - us5336825," aout 1994.
- [20] J. Bates, "Rechargeable lithium battery for use in applications requiring a low to high power output - us5612152," mars 1997.

- [21] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, and C. Luck, "Electro-optical device including a nitrogen containing electrolyte," octobre 1995.
- [22] N.-S. Roh, S.-D. Lee, and H.-S. Kwon, "Effects of deposition condition on the ionic conductivity and structure of amorphous lithium phosphorus oxynitrate thin film," *Scripta Materialia*, vol. 42, pp. 43–49, Dec. 1999.
- [23] C. H. Choi, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Kim, Y. S. Yoon, and Y. S. Tak, "Radio-frequency magnetron sputtering power effect on the ionic conductivities of lipon films," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, pp. A14–A17, Jan. 2002.
- [24] H. Park, S. Nam, Y. Lim, K. Choi, K. Lee, G. Park, S.-R. Lee, H. Kim, and S. Cho, "Effects of sputtering pressure on the characteristics of lithium ion conductive lithium phosphorous oxynitride thin film," *Journal of Electroceramics*, vol. 17, pp. 1023–1030, Dec. 2006.
- [25] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur, "Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 257–261, Jan. 2006.
- [26] Y. Hamon, P. Vinatier, E. Kamitsos, M. Dussauze, C. Varsamis, D. Zielniok, C. Roesser, and B. Roling, "Nitrogen flow rate as a new key parameter for the nitridation of electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1223–1226, Sept. 2008.
- [27] H. Raba , R. Hoffmann, N. Cruz Hern andez, and J. Fernandez Sanz, "Theoretical approach to ionic conductivity in phosphorus oxynitride compounds," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 161, pp. 73–79, Oct. 2001.
- [28] Y. Du and N. Holzwarth, "Effects of O vacancies and N or Si substitutions on Li⁺ migration in Li₃PO₄ electrolytes from first principles," *Physical Review B*, vol. 78, p. 174301, 2008.
- [29] S. Veprek, Z. Iqbal, J. Brunner, and M. Sch arli, "Preparation and properties of amorphous phosphorus nitride prepared in a low-pressure plasma," *Philosophical Magazine Part B*, vol. 43, no. 3, pp. 527–547, 1981.
- [30] Z. Hu, D. Li, and K. Xie, "Influence of radio frequency power on structure and ionic conductivity of LiPON thin films," *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, pp. 681–686, Aug. 2008.
- [31] R. Smith, Y. Shen, and K. Bray, "The effect of pressure on vibrational modes in Li₃PO₄," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 461–469, 2002.
- [32] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont, and P. A. Rolland, "Further studies on the lithium phosphorus oxynitride solid electrolyte," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 123, pp. 231–235, Sept. 2010.
- [33] B. K. Money and K. Hariharan, "Glass formation and electrical conductivity studies of melt quenched and mechanically milled 50Li₂O:(50 - x) P₂O₅:xB₂O₃," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1273–1277, Sept. 2008.

CHAPITRE IV :

AMELIORATION DE LA STABILITE THERMIQUE : ETUDE DE COUCHES MINCES DE BOROPHOSPHATE DE LITHIUM

Introduction

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, le LiPON n'est pas stable en température, un traitement thermique de type solder-reflow induit une augmentation de l'énergie d'activation (ce qui est défavorable pour une utilisation à basse température) et des modifications structurales avec la formation d'entités de type Li_2O . Quelques études ont montré que l'ajout de B_2O_3 dans les verres massifs phosphate permettait d'améliorer leur stabilité chimique et thermique [1, 2]. Cela se traduit notamment par une augmentation de la température de transition vitreuse. C'est pourquoi nous avons préparé des couches minces vitreuses de borophosphate de lithium dans le but d'améliorer la stabilité chimique et thermique de l'électrolyte solide. Toutes les couches minces de borophosphate ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie du point de vue de leur composition chimique, de leur performance électrique et de leur structure locale.

I. Rappels bibliographiques

La plupart des études portant sur les borophosphates de lithium et de sodium ont été réalisées sur des verres massifs. Afin de mieux comprendre l'origine de l'amélioration des performances des verres phosphates par l'ajout de borate, il est nécessaire de considérer la structure de base de ces borates ou phosphates de lithium (ou de sodium). Le polyèdre de base de la structure du verre P_2O_5 est un tétraèdre PO_4 avec trois atomes d'oxygène pontants liés à d'autres tétraèdres PO_4 et un atome d'oxygène lié au phosphore par une double liaison [3]:

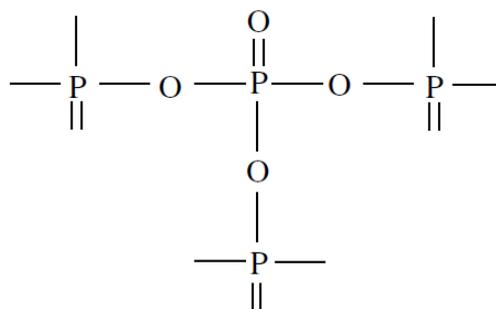


Figure IV.1 : Représentation de la structure locale d'un verre P_2O_5

Lors de l'ajout du modificateur de réseau Li_2O pour obtenir la composition $0,5\text{Li}_2\text{O}-0,5\text{P}_2\text{O}_5$ (LiPO_3), il se produit une rupture de la liaison P-O avec l'un des tétraèdres voisins

et la transformation d'un atome d'oxygène pontant en oxygène non-pontant. La structure résultante est donc composée de longues chaînes constituées d'unités de base $(\text{PO}_3)^-\text{Li}^+$ [4] :

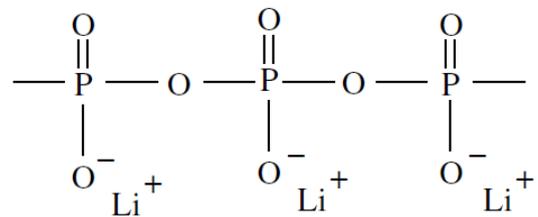


Figure IV.2 : Représentation des longues chaînes d'unités de base $(\text{PO}_3)^-\text{Li}^+$

Si une teneur plus importante en Li_2O est ajoutée, cela conduit à l'obtention du Li_3PO_4 qui est composé d'anions PO_4^{3-} entourés d'ions lithium :

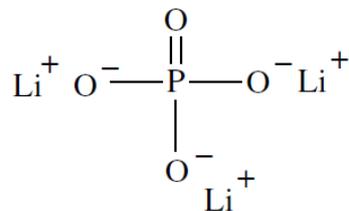


Figure IV.3 : Représentation de la structure locale du verre Li_3PO_4

Ainsi, l'addition du modificateur de réseau Li_2O provoque une dépolymérisation des chaînes phosphates par la création d'atomes d'oxygène à caractère non-pontant dont la charge négative est compensée par la charge positive du cation du modificateur Li^+ .

L'ajout d'un modificateur de réseau a un effet différent sur les verres à base de borate puisqu'il provoque une réticulation tridimensionnelle du réseau vitreux. En effet, l'ajout progressif d'oxyde alcalin ou alcalino-terreux dans le réseau provoque le changement de coordinence des atomes de bore qui passe de 3 à 4 (figure IV.4).

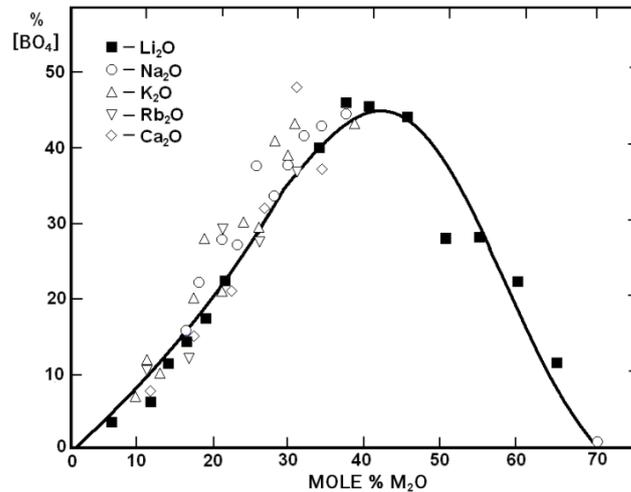


Figure IV.4 : Evolution de la proportion d'atomes de bore en coordination 4 (BO_4) en fonction de l'ajout d'oxyde alcalin ou alcalino-terreux [5]

Les unités BO_4 , chargées négativement, nécessitent une compensation de charge assurée par les ions Li^+ par exemple. La conversion des unités BO_3 en BO_4 atteint un maximum pour un taux d'oxyde d'alcalin d'environ 43 % molaire [5]. Le modèle de Krogh-Moe suggère que lors de l'ajout progressif d'alcalins, les unités boroxols de B_2O_3 vitreux (figure IV.5.a) sont tout d'abord converties en unités tétraborate, elles-mêmes converties ensuite en unités diborate. A partir d'environ 25 % molaire d'oxyde alcalin, la formation d'atomes d'oxygène non pontants débute dans le verre impliquant la reconversion en groupements BO_3 . L'ensemble des propriétés (CTE, T_g ...) présente donc une évolution non-linéaire (existence d'un extremum) avec l'ajout d'alcalins dans le système. Ce phénomène est communément appelé « l'anomalie du bore ».

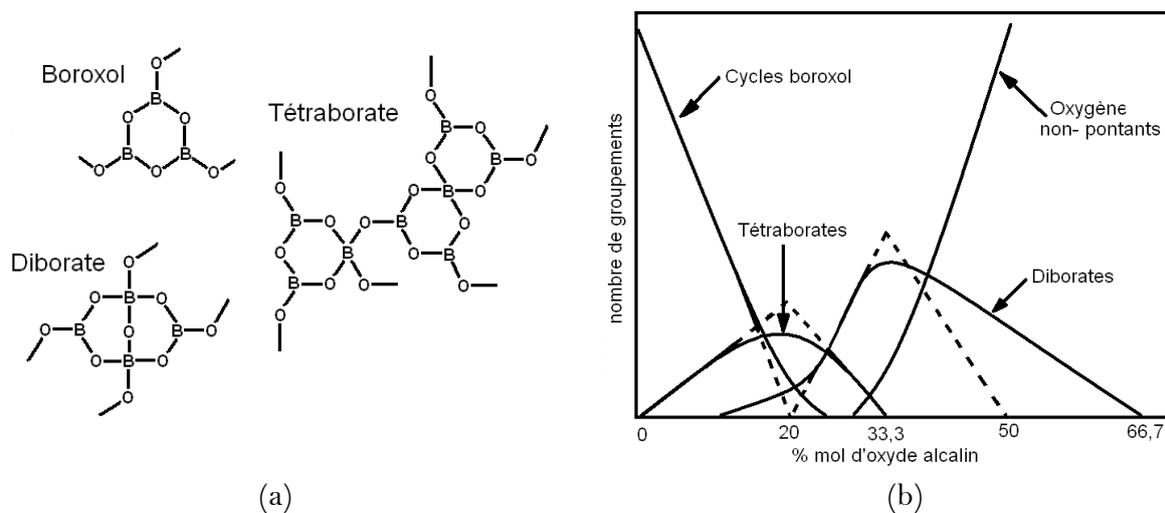


Figure IV.5 : a) Intermédiaires structuraux de types borates, intervenant au sein du réseau vitreux, dont la formation et la disparition dépend du taux d'oxyde alcalin introduit ; b) Evolution des concentrations des différents groupes structuraux intervenant dans les verres de borates en fonction du taux d'alcalins

P_2O_5 et B_2O_3 sont des formateurs de réseau vitreux. L'ajout d'un modificateur à leur réseau induit des comportements différents. Leur mélange procure au verre ainsi formé des propriétés spécifiques différentes des verres uniquement à base de phosphate ou de borate. Les premières études portant sur les propriétés et la structure des verres borophosphates de sodium ou de lithium datent des années 80 [6-10]. Depuis 4-5 ans, un regain d'intérêt vis-à-vis de ces matériaux s'est manifesté, en relation avec le développement de batteries massives tout solide pour des applications médicales. Des études ont donc été menées pour mieux comprendre les modifications structurales qui résultent de l'utilisation de deux formateurs et d'un modificateur de réseau vitreux et les corrélés à leurs propriétés physico-chimiques.

Il a été montré que l'ajout progressif de B_2O_3 à des verres phosphates de sodium permet de réduire l'hygroscopicité de ces verres comme le montre les analyses par infrarouge de D. Carta et al. [11]. Cela se traduit par la diminution de la bande de vibration autour de 3400 cm^{-1} relative aux vibrations $\nu_s(\text{H-O-H})$ (figure IV.6).

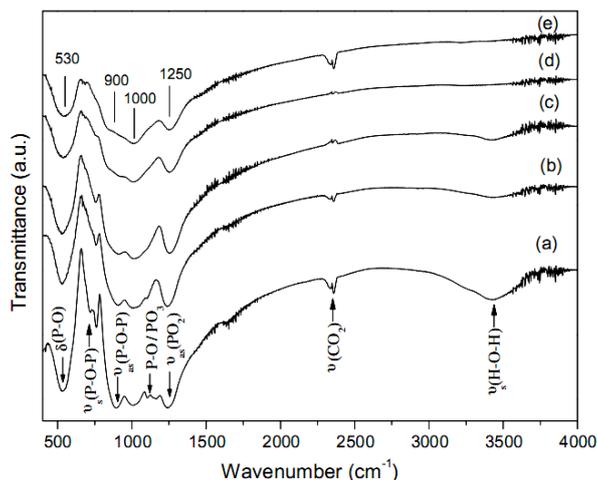


Figure IV.6 : Spectres IRTF de verres de borophosphate de sodium : a) P40B10Na50, b) P40B15Na45, c) P40B20Na40, d) P40B25Na35, e) P40B30Na30

Comme nous pouvons le voir sur la figure IV.7, l'ajout progressif de borate au système $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ permet d'augmenter sa stabilité thermique par l'augmentation de sa température de transition vitreuse T_g [12]. Cette propriété a été observée sur d'autres systèmes borophosphates [13, 14].

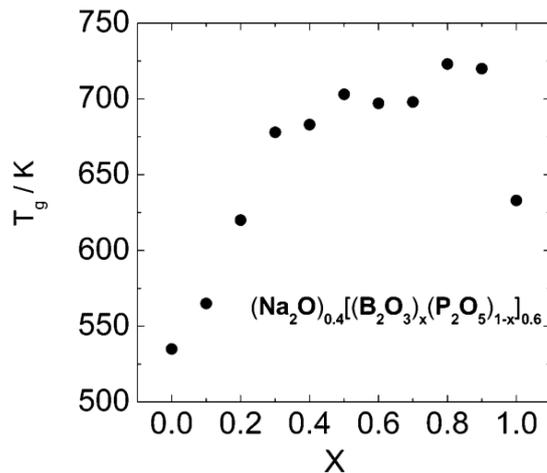


Figure IV.7 : Influence de la composition sur la température de transition vitreuse T_g du système ternaire $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12]

Les performances électriques comme la conductivité ionique (σ_i) et l'énergie d'activation (E_a) varient également en fonction de l'ajout progressif de B_2O_3 [12]. Il est à noter que la température de transition vitreuse et la conductivité ionique (figure IV.8.a) présentent une évolution semblable : une forte augmentation de la conductivité ionique (et de la température de transition vitreuse) dans la zone riche en phosphate ($0 \leq x \leq 0,4$) corrélée à une forte diminution de l'énergie d'activation (figure IV.8.b), puis une augmentation modérée dans la zone de mélange des deux formateurs ($0,4 \leq x \leq 0,9$) et une forte diminution de la conductivité ionique et de la température de transition vitreuse (corrélée à une augmentation de l'énergie d'activation) pour le verre exempt de phosphate.

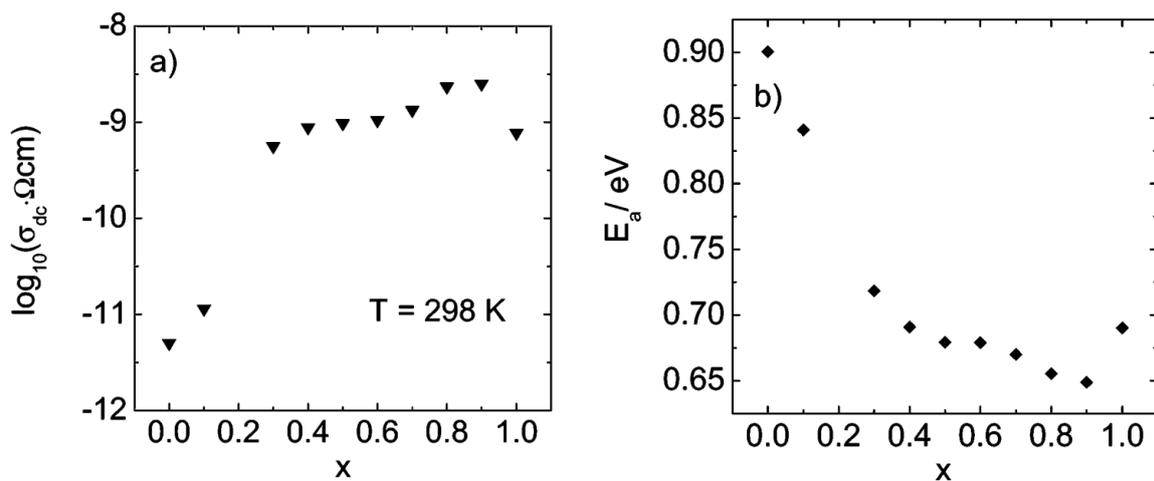


Figure IV.8 : Evolution de la conductivité ionique mesurée à 298 K (a) et de l'énergie d'activation (b) en fonction de la composition du système ternaire $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12]

Des analyses RMN-MAS ont permis récemment de mieux comprendre l'origine de ces évolutions avec la variation de composition des verres, en étudiant les différents environnements des atomes de phosphore et de bore [12, 15]. Les environnements sont notés $P^{(n)}$ et $B^{(n)}$ où « n » indique le nombre d'atomes d'oxygène pontants liés à eux.

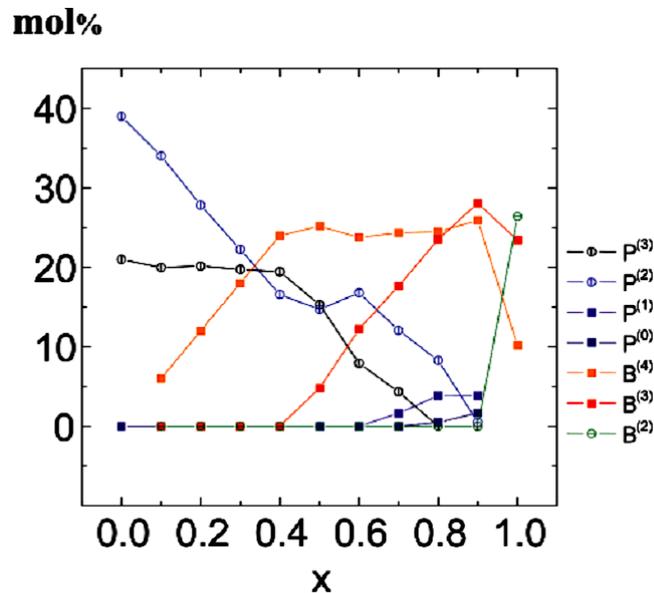


Figure IV.9 : Concentration en pourcentage molaire des différents environnements des atomes de bore et de phosphore en fonction de la composition pour le système $(Na_2O)_{0,4}[(B_2O_3)_x(P_2O_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12]. Pour chaque composition, la somme des différents environnements donne 60 % mol dans la mesure où le taux total de formateur est de 60 % molaire.

L'ajout progressif de borate induit une diminution du nombre d'atomes de phosphore de type $P^{(3)}$ et $P^{(2)}$ au profit d'atomes de bore de type $B^{(4)}$ et $B^{(3)}$. Ceci suggère la dépolymérisation du réseau phosphate et la création de liaisons de type B-O-P. Il semblerait que la formation de liaisons B-O-P se poursuive et atteigne un maximum du fait de la formation d'environnements de type $B^{(3)}$ suggérant l'apparition de liaisons de type B-O-B et la création d'entités de type $P_3O_{10}^{5-}$, $P_4O_{13}^{6-}$... Ces résultats sont en accord avec les travaux de Carta et al. [11], Cho et al. [16] et Qiu et al. [17]... A fort taux de bore, la concentration des unités $P^{(2)}$ diminue au profit des unités $P^{(1)}$ et $P^{(0)}$ alors que la concentration en unité $B^{(4)}$ reste constante et que celle en unité $B^{(3)}$ continue à augmenter. Il semblerait que l'ajout de bore conduise à la création d'entités phosphate de plus en plus petites de type PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$ suite à un transfert de charge du réseau des borates à celui des phosphates. Finalement, pour un verre de borate de sodium, la concentration en unités $B^{(4)}$ diminue fortement et un nouvel anion est créé $B^{(2)}$: un atome de bore tricoordonné avec deux liaisons avec des atomes d'oxygène pontants et une avec un oxygène non-pontant. Cet anion n'a jamais été mis en évidence dans les verres ternaires $Na_2O-B_2O_3-P_2O_5$.

Ces analyses ont permis d'accéder à la concentration en atomes d'oxygène pontant et à l'évolution des liaisons comportant ces atomes d'oxygène (figure IV.10) [12].

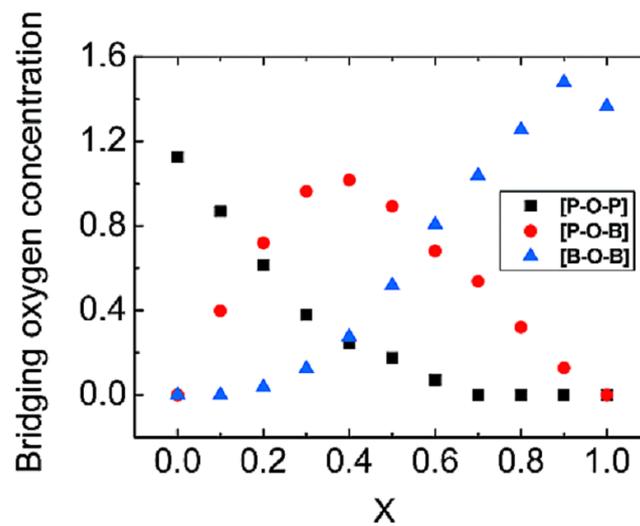


Figure IV.10 : Variation du type de liaisons contenant des atomes d'oxygène de type pontants en fonction de la composition du verre ternaire du type $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12]

L'évolution des liaisons de type P-O-P, B-O-P et B-O-B suggère que :

- un réseau de borophosphate se crée au fur et à mesure de l'augmentation du taux de bore par la dépolymérisation des chaînes phosphate et le passage de la coordinence III à la coordinence IV des atomes de bore. Les cations sont alors préférentiellement localisés au voisinage des groupements borates chargés négativement,
- à partir d'un certain taux de bore ($x = 0,4$), il se crée préférentiellement des liaisons B-O-B. Ceci peut causer une séparation de phase avec un réseau riche en bore de plus en plus neutre et des unités phosphates chargées négativement attirant de nouveau les cations du modificateur.

Des évolutions similaires ont pu être observées à partir d'analyses RMN et par spectroscopie XPS sur des verres ternaires de type $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{B}_2\text{O}_3)_x$ [18]. La forte augmentation de la conductivité ionique et de la stabilité thermique avec l'augmentation du taux de bore ont été attribuées à une augmentation de la covalence du réseau vitreux et à la création d'entités constituées par des atomes de bore en coordinence IV. Ce changement de coordinence résulte de la formation d'une liaison entre un atome de bore et un atome d'oxygène non-pontant appartenant initialement à un groupement phosphate (figure IV.11).

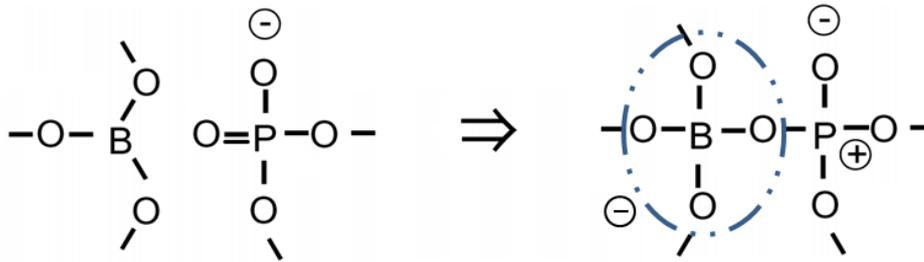


Figure IV.11 : Passage de la coordinence III à la coordinence IV des atomes de bore dans un verre borophosphate

Ceci induit un déplacement de charge négative du groupement phosphate vers le groupement borate. Le groupement phosphate devient alors neutre. La charge négative est délocalisée sur l'ensemble du groupement borate facilitant ainsi la mobilité des cations. L'ensemble de ce processus et les modifications de propriétés qui en découlent sont appelés : « l'effet de double formateur ». Cette augmentation de la mobilité des ions lithium suite à la création d'un réseau borophosphate comportant des atomes de bore en coordinence IV peut être observée à partir de l'évolution du déplacement moyen du centre de l'ion mobile $\langle R(t) \rangle$ déterminé par spectroscopie d'impédance (figure IV.12) [12, 19]. L'évolution de ce dernier est similaire à celle de la conductivité ionique (figure V.8).

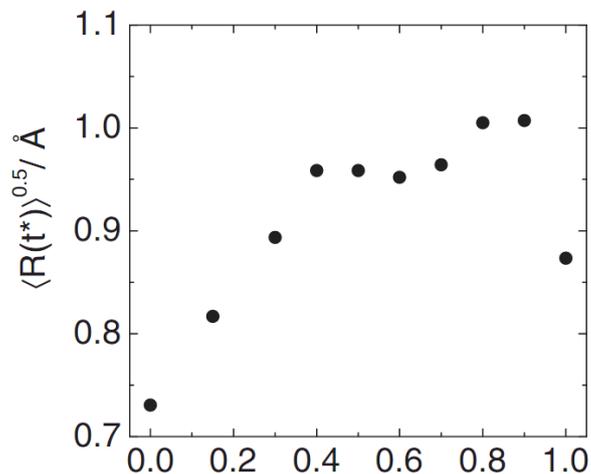


Figure IV.12 : Evolution du déplacement moyen du centre de l'ion mobile en fonction de la composition du verre ternaire de type $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12, 19]

Des évolutions comparables ont également été observées pour des verres massifs de type $50\text{Li}_2\text{O}:(50-x)\text{P}_2\text{O}_5:x\text{B}_2\text{O}_3$ (figure IV.13 et tableau IV.1) [2]. Néanmoins, une cristallisation partielle du réseau vitreux se produit pour une quantité de B_2O_3 de l'ordre de

25 % molaire induisant une chute de la conductivité ionique et une augmentation de l'énergie d'activation. Il est à noter que la chute de la conductivité ionique a lieu pour un taux de bore bien plus faible que pour les verres de borophosphate de sodium.

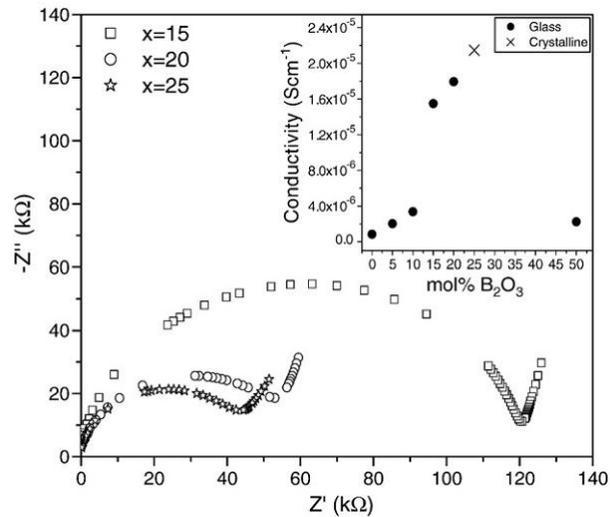


Figure IV.13 : Spectres d'impédance complexe de verres de type $50\text{Li}_2\text{O}:(50-x)\text{P}_2\text{O}_5:x\text{B}_2\text{O}_3$ et évolution de leur conductivité ionique à 110 °C [2]

x mol%	Density, ($\pm 0.01\text{ gm/cm}^3$)	Molar volume (cm^3)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	σ_{dc} (S cm^{-1}) at 110 °C	E_a (eV)
0	2.31	37.19	330	8.4×10^{-7}	0.77
5	2.39	34.43	346	2.03×10^{-6}	0.71
10	2.40	32.78	357	3.37×10^{-6}	0.63
15	2.44	30.76	386	1.55×10^{-5}	0.59
20	2.45	29.16	408	1.8×10^{-5}	0.47
25	2.40	28.26	417	2.15×10^{-5}	0.55

Tableau IV.1 : Densité, volume molaire, température de transition vitreuse (T_g), conductivité ionique à 110 °C et énergie d'activation pour des verres du type $50\text{Li}_2\text{O}:(50-x)\text{P}_2\text{O}_5:x\text{B}_2\text{O}_3$ [2]

Des couches minces de borophosphate de lithium ont été préparées sous plasma d'argon afin d'étudier cet effet de double formateur en couche mince sur les propriétés de conduction ionique et sur la stabilité thermique des électrolytes solides. L'influence de la nitruration sur ces verres borophosphates a également été étudiée. Il est à noter qu'aucune publication ne fait référence à l'étude de verres borophosphates de lithium oxynitrurés.

II. Préparation des couches minces

Afin d'étudier l'influence de l'ajout de bore sur les propriétés des électrolytes solides de phosphate de lithium oxynitruré ou non, nous avons fait varier le taux de bore incorporé au sein de la couche mince. Pour cela, nous avons préparé différentes cibles de dépôt en faisant varier la quantité de borate par rapport à la quantité de phosphate tout en maintenant constant la quantité de modificateur de réseau Li_2O . Ainsi, cinq cibles ont été préparées avec les composantes suivantes $50\text{Li}_2\text{O} : x\text{B}_2\text{O}_3 : (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ avec $x = 5, 10, 15, 20, 25$ à partir du mélange des poudres LiBO_2 et Li_3PO_4 (soit $x\text{LiBO}_2 : (100-x)\text{Li}_3\text{PO}_4$). Nous avons choisi de limiter cette étude à un taux de 25 % molaire de bore afin d'éviter la cristallisation [2]. Les cibles ont été préparées suivant le même protocole que celles de Li_3PO_4 avec deux traitements thermiques de 12 h à 850 °C et 600 °C et un broyage intermédiaire. Ces cibles sont constituées du mélange de phases $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (système orthorhombique, groupe d'espace Pmnb) et LiBO_2 (système monoclinique, groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$) conformément aux analyses DRX effectuées. Une puissance de 2 W.cm^{-2} est appliquée sur les cibles au cours des différents dépôts sous une pression totale de 1 Pa. Une heure de pré-pulvérisation est nécessaire avant chaque dépôt afin de nettoyer la surface de la cible et obtenir un plasma homogène. Les dépôts ont été effectués sous argon pur et sous azote pur avec un débit du gaz de décharge de 40 ml.min^{-1} .

Les couches minces préparées sous argon seront par la suite nommées LiPOM suivi d'un chiffre indiquant le pourcentage de LiBO_2 présent dans la cible de départ, à savoir LiPOM-5, LiPOM-10, LiPOM-15, LiPOM-20 et LiPOM-25. La couche mince LiPON-0 sera utilisée comme matériau de référence.

Les couches minces préparées sous azote seront par la suite nommées LiPONM suivi d'un chiffre indiquant le pourcentage de LiBO_2 présent dans la cible de départ, à savoir LiPONM-5, LiPONM-10, LiPONM-15, LiPONM-20 et LiPONM-25. La couche mince LiPON-40 sert de référence.

III. Caractérisation des couches minces de LiPOM préparées sous argon

III.1. Composition chimique

Deux techniques ont été employées pour déterminer la composition chimique de nos couches minces d'électrolyte. L'ICP nous permet de doser à partir d'étalons la quantité de lithium (longueur d'onde d'émission optique $\lambda = 460,289$ nm), de bore (longueur d'onde d'émission optique $\lambda = 249,678$ nm) et de phosphore (longueur d'onde d'émission optique $\lambda = 214,914$ nm) présents dans la couche mince et donc de déterminer les rapports Li/P et B/P.

Les rapports B/P et O/P ont été déterminés par microsonde électronique sur la base de matériaux étalons InP, B, Si (pour le silicium du substrat) et $Y_3Fe_5O_{12}$ pour l'oxygène. Cette technique ne permet pas le dosage du lithium. L'analyse par microsonde électronique est donc corrélée à l'analyse par ICP-OES pour obtenir la composition finale des couches minces.

Le tableau IV.2 regroupe les résultats des analyses chimiques.

Echantillon	Li/P ($\pm 0,02$)	O/P ($\pm 0,05$)	B/P ($\pm 0,02$)	Composition chimique
LiPON-0	4,43	4,35	0,00	$Li_{4,43}PO_{4,35}$
LiPOM-5	3,61	3,99	0,09	$Li_{3,61}PO_{3,99}B_{0,09}$
LiPOM-10	3,82	4,06	0,14	$Li_{3,82}PO_{4,06}B_{0,14}$
LiPOM-15	3,99	4,32	0,18	$Li_{3,99}PO_{4,32}B_{0,18}$
LiPOM-20	4,04	4,58	0,22	$Li_{4,04}PO_{4,58}B_{0,22}$
LiPOM-25	4,08	4,64	0,24	$Li_{4,08}PO_{4,64}B_{0,24}$

Tableau IV.2 : Résultats des analyses chimiques réalisées par microsonde électronique et spectroscopie ICP-OES sur les couches minces de type LiPOM

Comme attendu, plus le taux de borate dans la cible augmente, plus le rapport B/P dans la couche mince augmente. De plus, quelles que soient les cibles de départ, les rapports

Li/(B+P) et O/(B+P) des différentes couches minces restent constants. Ainsi, seul le taux de bore et de phosphore varie, ce qui nous permet d'étudier "l'effet de double formateur" sur les propriétés de nos couches minces en maintenant constant le taux de modificateur de réseau.

III.2. Conductivité ionique et structure locale

III.2.1. Détermination de la conductivité ionique

La conductivité ionique de ces différentes couches minces de LiPOM a été déterminée par spectroscopie d'impédance complexe (cf chapitre II paragraphe II.3).

Nous pouvons remarquer que la conductivité ionique à 25 °C de la couche mince de LiPOM-5 (B/P = 0,09) est supérieure à celle de la couche mince de phosphate pur (LiPON-0) passant de $7,0 \cdot 10^{-7}$ S.cm⁻¹ à $1,1 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ (figure IV.14) et l'énergie d'activation diminue de 0,64 eV à 0,52 eV (figure IV.15). Cette augmentation des performances électroniques suite à l'ajout d'atomes de bore au sein du réseau vitreux phosphate peut être attribuée à l'effet de double formateur en accord avec les travaux de la littérature menés sur les matériaux massifs [1, 2, 11, 12, 16-19].

Cependant, pour un taux de bore supérieur (B/P > 0,1) et contrairement aux études sur les verres massifs [2], la conductivité ionique diminue jusqu'à une valeur limite de l'ordre de $8 \cdot 10^{-7}$ S.cm⁻¹ et l'énergie d'activation augmente jusqu'à une valeur limite de l'ordre de 0,57 eV.

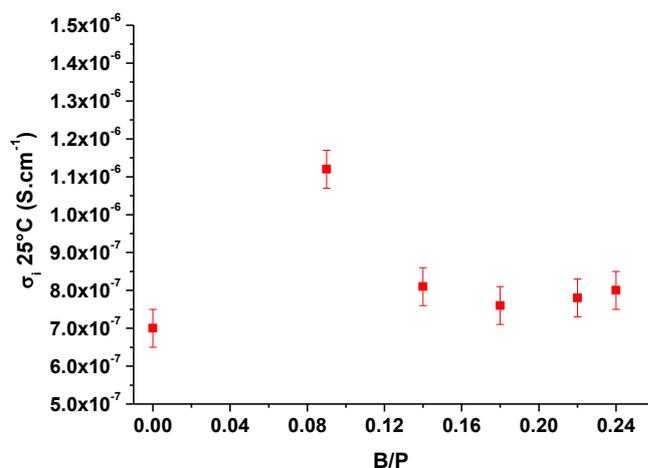


Figure IV. 14 : Evolution de la conductivité ionique à 25 °C des différentes couches minces de type LiPOM en fonction du rapport B/P

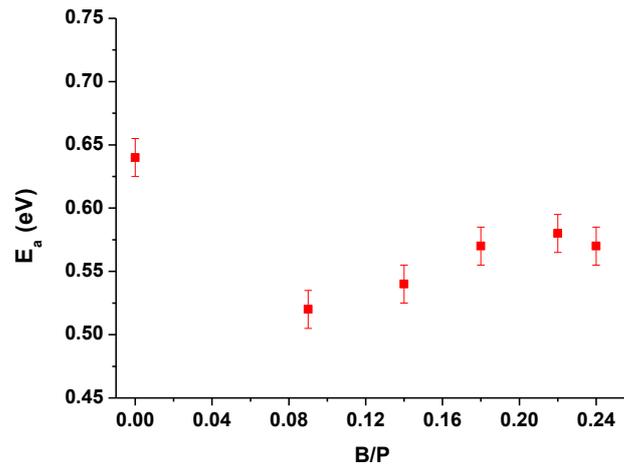


Figure IV.15 : Evolution de l'énergie d'activation des différentes couches minces de type LiPOM en fonction du rapport B/P

Ainsi, il semblerait que l'effet de double formateur soit observé pour des teneurs en bore plus faibles dans nos couches minces vitreuses de borophosphate de lithium par rapport aux verres massifs correspondants. Afin de mieux comprendre l'évolution de la conductivité ionique, une analyse de la structure locale a été entreprise par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X.

III.2.2. Etude de la structure locale par spectroscopie XPS

Les pics de cœur Li1s, P2p, B1s, O1s et C1s ont été analysés, mais seule la signature expérimentale des spectres O1s présente une évolution notable pour les différents échantillons. Il est à noter que les électrons des orbitales B1s et P2s présentent les mêmes énergies de liaison dans nos échantillons. Il nous est donc impossible de les différencier et d'effectuer les analyses semi-quantitatives. Néanmoins, il nous est possible de comparer les spectres des pics de cœur O1s des différents échantillons et leurs composantes dans la mesure où :

- la quantité de carbone est équivalente pour les différents échantillons (déterminée à partir de l'aire du pic de cœur du carbone C1s sur les spectres généraux par rapport aux autres pics de cœur) et le pic de cœur C1s ne présente qu'une composante à 285 eV qui est la signature du carbone de contamination,
- le taux d'oxygène O/(B+P) est constant quelle que soit la couche mince considérée (déterminé par microsonde électronique).

Les spectres des pics de cœur O1s des différents échantillons sont présentés sur la figure IV.16 et leurs données de dessommation sont regroupées dans le tableau IV.3.

Echantillon	B.E (eV) – FWHM (eV) - %
LiPON-0	O ₁ 531,5 – (1,4) – 61
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 24
	O ₃ 533,6 – (1,4) – 15
LiPOM-5	O ₁ 531,5 – (1,4) – 55
	O ₂ 532,3 – (1,4) – 20
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 20
	O' ₄ 533,0 – (1,4) – 5
LiPOM-10	O ₁ 531,6 – (1,4) – 53
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 22
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 19
	O' ₄ 533,1 – (1,4) – 6
LiPOM-15	O ₁ 531,5 – (1,4) – 58
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 20
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 14
	O' ₄ 533,1 – (1,4) – 8
LiPOM-20	O ₁ 531,5 – (1,4) – 56
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 22
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 12
	O' ₄ 533,2 – (1,4) – 10
LiPOM-25	O ₁ 531,5 – (1,4) – 52
	O ₂ 532,5 – (1,4) – 23
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 12
	O' ₄ 533,1 – (1,4) – 13

Tableau IV.3 : Données de dessommation des pics de cœur O1s des couches minces de type LiPOM : énergie de liaison (binding energy – B.E), largeur à mi-hauteur (FWHM – full width at half maximum) et proportion relative

Nous retrouvons les trois composantes des pics de cœur O1s présentes sur les spectres des couches minces de type LiPON : O₁ à 531,5 eV caractéristique d'un atome oxygène dans un environnement de type P=O (atome d'oxygène non-pontant), O₂ à 532,4 eV caractéristique d'un atome d'oxygène dans un environnement de type Li⁺...-O-P (atome d'oxygène non-pontant) et O₃ à 533,7 eV caractéristique d'un atome d'oxygène lié à deux atomes de phosphore P-O-P (atome d'oxygène pontant). Au fur et à mesure de l'augmentation du taux de bore aux dépens du taux de phosphore, la rupture de pente de l'enveloppe du spectre expérimental autour de 533,0 eV tend à s'atténuer, suggérant la présence d'une quatrième composante O'₄ qui augmente progressivement avec le taux de bore. Cette composante localisée à 533,0 eV peut être attribuée à un atome d'oxygène lié par simple liaison à un atome de bore et à un atome de phosphore (environnement de type B-O-P) conformément aux travaux de Raskar et al. [18].

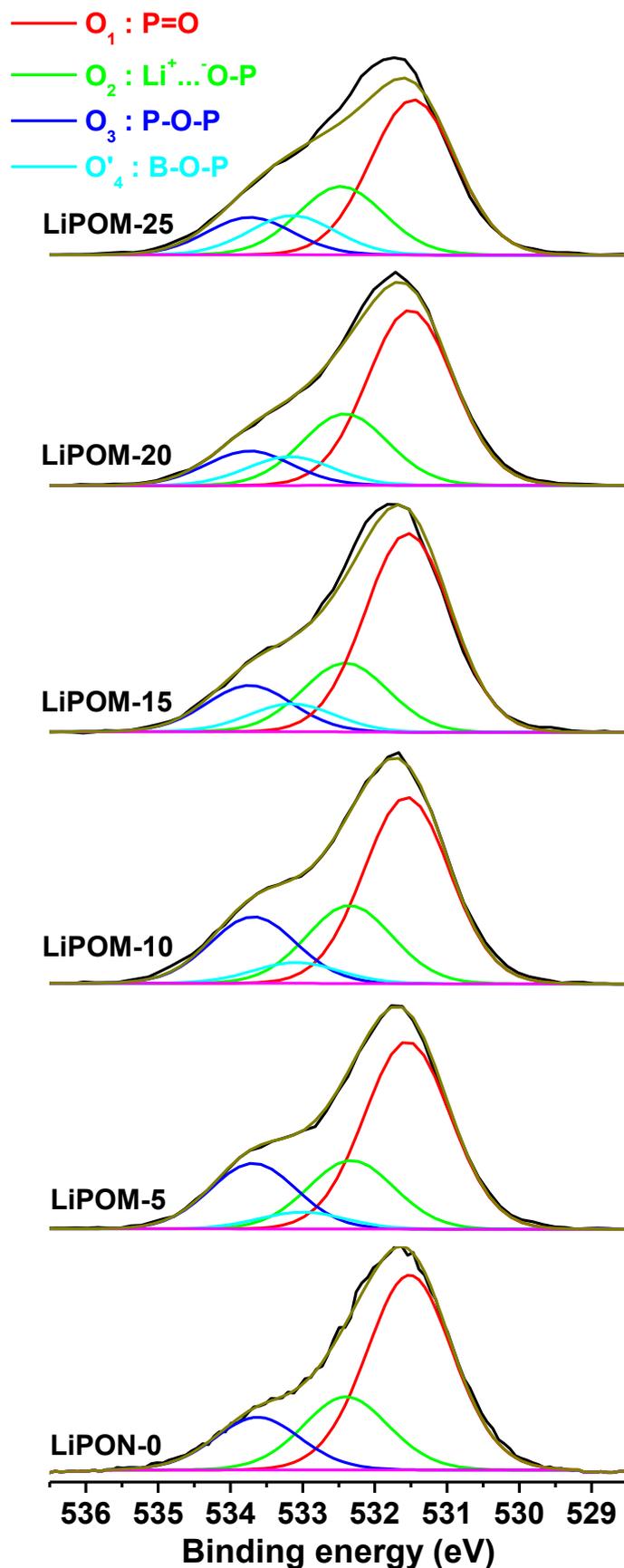


Figure IV.16 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur O1s des différentes couches minces de type LiPOM. La simulation des différents spectres a été effectuée en considérant uniquement les quatre composantes O_1 , O_2 , O_3 et O'_4 .

Cependant, en conservant une largeur à mi-hauteur cohérente pour toutes les composantes, la désommission proposée précédemment ne permet pas d'obtenir un bon accord avec le spectre expérimental, notamment pour le pic de cœur O1s du LiPOM-15, -20 et -25 entre 531,0 et 533,0 eV. L'écart entre le spectre expérimental et le spectre simulé tend à augmenter avec le taux de bore, nous incitant à considérer une cinquième composante pour ces trois échantillons. Une deuxième dessommission des spectres a été entreprise afin de simuler au mieux le spectre expérimental tout en conservant les mêmes positions énergétiques pour les composantes O₁, O₂, O₃ et O'₄ et les mêmes largeurs à mi-hauteur. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure IV.17 et leurs données de dessommission sont regroupées dans le tableau IV.4.

Echantillon	B.E (eV) – FWHM (eV) - %
LiPON-0	O ₁ 531,5 – (1,4) – 61
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 24
	O ₃ 533,6 – (1,4) – 15
LiPOM-5	O ₁ 531,5 – (1,4) – 55
	O ₂ 532,3 – (1,4) – 20
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 20
	O' ₄ 533,0 – (1,4) – 5
LiPOM-10	O ₁ 531,6 – (1,4) – 53
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 22
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 19
	O' ₄ 533,1 – (1,4) – 6
LiPOM-15	O ₁ 531,5 – (1,4) – 56
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 21
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 13
	O' ₄ 533,1 – (1,4) – 8
	O' ₅ 532,1 – (1,4) – 2
LiPOM-20	O ₁ 531,5 – (1,4) – 54
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 21
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 11
	O' ₄ 533,2 – (1,4) – 9
	O' ₅ 532,0 – (1,4) – 5
LiPOM-25	O ₁ 531,5 – (1,4) – 44
	O ₂ 532,4 – (1,4) – 21
	O ₃ 533,7 – (1,4) – 12
	O' ₄ 533,1 – (1,4) – 11
	O' ₅ 532,0 – (1,4) – 13

Tableau IV.4 : Données de dessommission des pics de cœur O1s des couches minces de type LiPOM : énergie de liaison (binding energy – B.E), largeur à mi-hauteur (FWHM – full width at half maximum) et proportion relative en considérant cinq composantes pour les échantillons LiPOM-15, -20 et -25

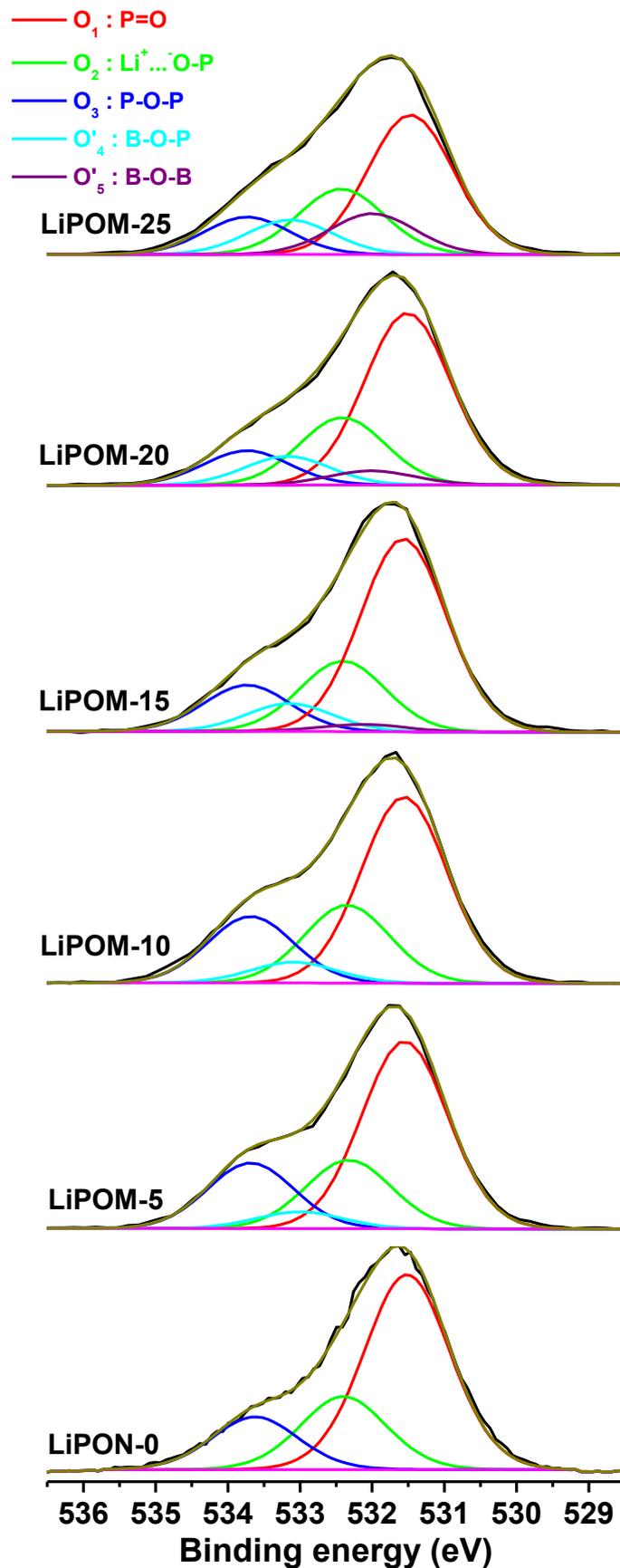


Figure IV.17 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur O1s des différentes couches minces de type LiPOM. Cette seconde dessomation a été réalisée en considérant cinq composantes pour les spectres des LiPOM-15, -20 et -25.

L'ajout de la composante O'_5 localisée à 532,0 eV caractéristique d'un atome d'oxygène lié par simple liaison à deux atomes de bore (B-O-B) en accord avec les travaux de Raskar et al. [18] permet d'obtenir un meilleur accord avec le spectre expérimental.

La figure V.18 montre l'évolution des proportions relatives des différents types d'oxygène pontants en fonction du taux de bore.

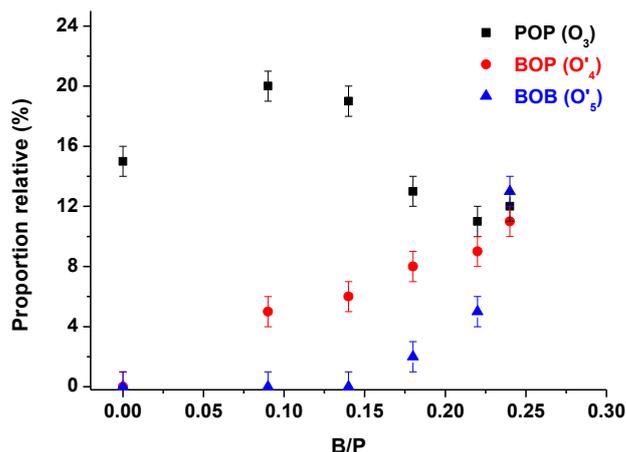


Figure IV.18 : Evolution des proportions relatives des atomes d'oxygène pontants des couches minces de type LiPOM

Quel que soit l'échantillon, la proportion relative des atomes d'oxygène liés par liaison ionique aux atomes de lithium reste constante (composante O_2). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie ICP-OES qui indique un taux constant de lithium ($Li/(B+P)$) au sein des différents échantillons. De plus, la position énergétique de 55,7 eV des pics de cœur Li1s est caractéristique d'un atome de lithium lié par liaison ionique à un atome d'oxygène dans un environnement de type $Li^+ \dots O-P$ et $Li^+ \dots O-B$ (la différence d'électronégativité des atomes de bore et de phosphore est suffisamment faible pour qu'aucune variation énergétique ne puisse être observée sur les pics de cœur Li1s, si on résonne uniquement sur un déplacement chimique dû à un effet d'état initial).

Lors d'un faible ajout de bore (du LiPON-O au LiPOM-5), nous pouvons constater une diminution de la proportion relative de la composante O_1 au profit des composantes O_3 et O'_4 . Ainsi, il semblerait que certaines liaisons de type $P=O$ soient rompues et que des entités borophosphate soient formées (composante O'_4) dans lesquelles le bore est probablement en coordinence IV. Ainsi la mobilité des ions lithium est augmentée par la délocalisation de la charge négative sur les liaisons B-O. Cet effet de double formateur de réseau vitreux est à l'origine de l'augmentation de la conductivité ionique. Il faut également

noter une augmentation de la proportion des atomes d'oxygène dans un environnement de type P-O-P (composante O_3) traduisant une polymérisation du réseau vitreux.

L'ajout de bore du LiPOM-5 au LiPOM-20 induit une diminution de la proportion relative des environnements de type P-O-P (composante O_3) en accord avec la diminution du taux de phosphore au sein de la matrice vitreuse, et l'augmentation significative du nombre de liaisons de type B-O-P (composante O'_4) et dans une moindre mesure des liaisons B-O-B. Il est à noter que la proportion relative des atomes d'oxygène des liaisons de type P=O (O_1) reste néanmoins constant quelle que soit la teneur de bore ajoutée dans cette gamme de composition (environ 55 %).

La proportion relative des environnements de type B-O-B augmente fortement pour le LiPOM-25 signifiant que les groupements borates se lient entre eux et réagissent de moins en moins avec les groupements phosphates comme dans le cas d'une séparation de phases. De plus, nous observons une diminution significative de la proportion relative des atomes d'oxygène non-pontants de type P=O, une stagnation de celle des atomes d'oxygène pontants P-O-P et une augmentation de ceux de type B-O-P. La diminution du nombre de liaisons de type P=O peut être corrélée à la diminution du nombre d'atomes de phosphore mais également à la formation des liaisons B-O-P.

A partir de ces seules analyses XPS, il semble difficile d'établir une corrélation entre l'évolution de la conductivité ionique et la structure des verres borophosphate puisque nous n'avons obtenu des informations qu'à partir des pics de cœur de l'oxygène. En effet, bien que la conductivité ionique varie du LiPOM-5 au LiPOM-10, nous n'observons aucune variation du spectre expérimental du pic de cœur de l'oxygène O_{1s} . Il serait donc intéressant d'effectuer des analyses complémentaires, notamment par spectroscopie RMN par exemple pour connaître la coordinence des atomes de bore ainsi que l'environnement des atomes de phosphore.

Pour conclure, à partir des analyses XPS et des mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance complexe, nous avons pu mettre en évidence l'effet de double formateur pour un faible taux de bore ($B/P = 0,09$). Si nous comparons l'évolution du nombre de liaisons de type P-O-P, B-O-P et B-O-B avec celle des verres massifs de compositions voisines, nous pouvons constater que le nombre de liaisons B-O-P est bien inférieur dans nos couches minces alors que le nombre de liaisons B-O-B est plus important (liaisons B-O-B majoritaires pour le LiPOM-25 par rapport aux deux autres). L'évolution de la structure locale de nos couches minces avec l'ajout de bore est donc différente de celle des verres massifs correspondants. Il apparaît que les groupements borate ont moins réagit avec

les groupements phosphate pour former un réseau de borophosphate de lithium que pour les verres massifs de même composition. Dans notre cas, tout se passe comme si il se produisait une séparation de phase. Ainsi, à faible taux de bore, le réseau vitreux tend à conserver une structure locale caractéristique du réseau phosphate, alors qu'à plus fort taux de bore, le réseau borate serait privilégié. Ceci peut provenir de la technique de dépôt des couches minces utilisée et de la préparation des cibles de dépôt. En effet, il a été montré dans diverses études que la composition de la couche mince est très proche de la composition de l'extrême surface de la cible [20]. Or nos cibles sont un mélange de phases de γ -Li₃PO₄ (système orthorhombique, groupe d'espace Pmnb) et de LiBO₂ (système monoclinique, groupe d'espace P2₁/c) conformément aux analyses DRX effectuées et non une solution solide de borophosphate de lithium. Ainsi, la réactivité entre les deux formateurs de réseaux vitreux ne se fait que dans le plasma et lors de la condensation des atomes et des espèces sur le substrat. Il serait intéressant de préparer des cibles à partir de verres de borophosphate de lithium afin d'éventuellement obtenir des couches minces dont la structure locale serait plus proche de celle des verres massifs, et ainsi obtenir une augmentation de la conductivité ionique avec le taux de bore jusqu'à un rapport de 25 % molaire.

III.3. Effet du traitement thermique de type solder-reflow

Afin d'étudier l'effet du traitement thermique de type solder-reflow sur les propriétés électriques de couches minces de borophosphate de lithium, les échantillons LiPOM-10 (B/P = 0,14), LiPOM-15 (B/P = 0,18) et LiPOM-25 (B/P = 0,24) ont subi un traitement thermique à 260 °C de type solder-reflow dans une enceinte en verre scellée avant d'être analysés par spectroscopie d'impédance complexe. Les mêmes analyses sont en cours sur les couches minces LiPOM-5 et LiPOM-20.

Suite au traitement thermique, la conductivité ionique à 25 °C augmente avec le taux de bore comme cela a été observé pour les verres massifs de borophosphate de lithium ou de sodium [2, 11, 12] alors que cette dernière diminue en l'absence de traitement thermique (figure IV.19).

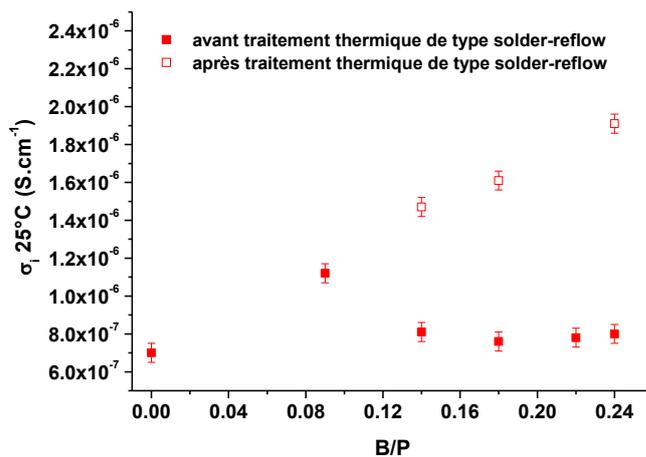


Figure IV.19 : Evolution de la conductivité ionique à 25 °C des couches minces de type LiPOM avant et après traitement thermique de type solder-reflow en fonction du rapport B/P

On peut donc envisager que ce traitement thermique ait provoqué une réorganisation de la structure locale de nos verres par la formation de longues chaînes de borophosphate de lithium dans lesquelles le bore est en coordinence IV, facilitant ainsi la mobilité des porteurs de charge mobiles. Il n'est pas exclu que le nombre de porteurs de charge mobiles ait augmenté avec le taux de bore du fait de l'éventuelle diminution du nombre d'entités phosphate isolées au sein de la matrice vitreuse. Des analyses par spectroscopie XPS sont envisagées afin de vérifier ces hypothèses.

Pour les faibles taux de bore, l'énergie d'activation augmente légèrement avec le traitement thermique (figure IV.20). Cependant pour un taux de B/P plus élevé (B/P = 0,24), aucune évolution de l'énergie d'activation n'est observée avec le traitement thermique, indiquant que **l'ajout significatif de bore au sein de la matrice vitreuse permet d'augmenter la stabilité thermique de l'électrolyte solide et d'améliorer ses performances électriques.**

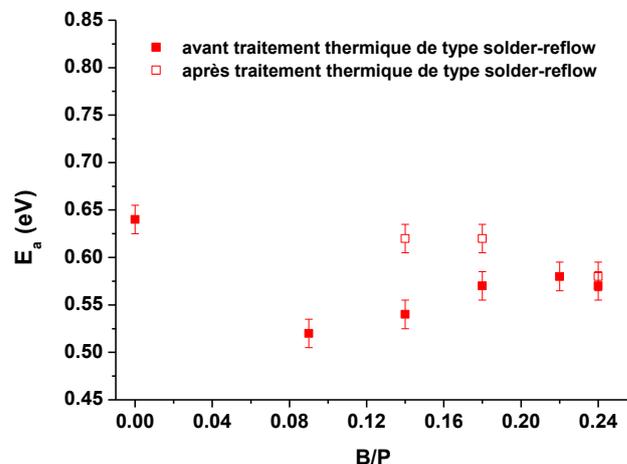


Figure IV.20 : Evolution de l'énergie d'activation avant et après traitement thermique de type solder-reflow de couches minces de type LiPOM

Le remplacement de la couche mince de LiPON par la couche mince de type LiPOM-25 pourrait permettre une utilisation de la microbatterie à basse température. De plus, la synthèse de ces matériaux présente un avantage d'un point de vue industriel. En effet, ces couches minces peuvent être préparées par pulvérisation non réactive, leur garantissant une reproductibilité plus importante que par pulvérisation réactive et une meilleure durabilité de la cible de dépôt. En effet, l'utilisation de l'azote en tant que gaz de décharge, lors de la réalisation d'un empilement complet, est susceptible d'entraîner une réaction de surface avec la couche d'électrode positive déposée en dessous modifiant ses propriétés. De plus, un empoisonnement de la cible se produit, ce qui nécessite d'augmenter les temps de pré-pulvérisation avant dépôt pour conserver une bonne reproductibilité des dépôts. Une demande de brevet a été déposée sur ce type de matériau.

Il serait intéressant d'augmenter le taux de borate afin d'optimiser la composition permettant d'obtenir les meilleures performances électriques de l'électrolyte solide.

IV. Caractérisation des couches minces de LiPONM préparées sous azote pur

IV.1. Composition chimique

La détermination de la composition chimique a été menée comme pour les couches minces de LiPOM par ICP et microsonde électronique, les rapports N/P et O/P étant déterminés par microsonde.

Le tableau IV.5 regroupe les résultats des analyses chimiques obtenus par ces deux techniques. Comme attendu, plus le taux de borate dans la cible augmente, plus le rapport B/P de la couche mince augmente. De plus, quelle que soit la cible utilisée, le rapport Li/(B+P) proche de 3 reste constant dans les différentes couches minces. Il est à noter que le taux de bore incorporé dans les couches minces nitrurées est inférieur à celui des couches minces préparées sous argon pur. Il en est de même pour le taux de lithium incorporé. Bien que les variations de composition chimique entre les différents échantillons soient faibles, on peut noter que le rapport O/(B+P) augmente légèrement du LiPONM-5 au LiPONM-15 pour ensuite diminuer jusqu'au LiPONM-25 (tableau IV.6), le rapport N/(B+P) variant en sens inverse.

Echantillon	Li/P ($\pm 0,02$)	O/P ($\pm 0,05$)	N/P ($\pm 0,05$)	B/P ($\pm 0,02$)	Composition chimique
LiPON-40	3,35	3,00	1,00	0,00	$\text{Li}_{3,35}\text{PO}_{3,00}\text{N}_{1,00}$
LiPONM-5	3,17	2,71	0,78	0,06	$\text{Li}_{3,17}\text{PO}_{2,71}\text{N}_{0,78}\text{B}_{0,06}$
LiPONM-10	3,33	2,86	0,77	0,11	$\text{Li}_{3,33}\text{PO}_{2,86}\text{N}_{0,77}\text{B}_{0,11}$
LiPONM-15	3,51	2,99	0,79	0,14	$\text{Li}_{3,51}\text{PO}_{2,99}\text{N}_{0,79}\text{B}_{0,14}$
LiPONM-20	3,55	3,03	0,81	0,17	$\text{Li}_{3,55}\text{PO}_{3,03}\text{N}_{0,81}\text{B}_{0,17}$
LiPONM-25	3,60	3,06	0,89	0,20	$\text{Li}_{3,60}\text{PO}_{3,06}\text{N}_{0,89}\text{B}_{0,20}$

Tableau IV.5 : Résultats des analyses chimiques réalisées par microsonde électronique et spectroscopie ICP-OES sur les couches minces de type LiPONM

Echantillon	LiPONM-5	LiPONM-10	LiPONM-15	LiPONM-20	LiPONM-25
O/(B+P)	2,52	2,55	2,60	2,56	2,52
N/(B+P)	0,73	0,68	0,64	0,69	0,74

Tableau IV.6 : Rapports O/(B+P) et N/(B+P) des différentes couches minces de type LiPONM

Si nous comparons les teneurs en azote dans le LiPON-40 et le LiPONM-5, il apparaît clairement que l'ajout d'une faible quantité de bore ($B/P = 0,06$) provoque une forte diminution de la teneur en azote dans la couche mince. Dans la gamme de composition étudiée, la teneur en azote reste systématiquement inférieure à celle du LiPON.

IV.2. Conductivité ionique et structure locale

IV.2.1. Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance

La conductivité ionique de ces différentes couches minces de LiPOM a été déterminée par impédance complexe (cf chapitre II paragraphe II.3).

La conductivité ionique des couches minces de borophosphate de lithium préparées sous azote est supérieure à celle des couches minces préparées à partir des mêmes cibles sous argon, mais reste inférieure à celle du LiPON. La conductivité ionique des verres de phosphate de lithium oxynitruré diminue lors d'un faible ajout de bore (figure IV.21), ce comportement est inverse de celui observé pour les verres exempts d'azote. Une augmentation de la conductivité ionique est observée jusqu'à un rapport B/P = 0,14 puis cette dernière diminue. L'énergie d'activation varie en sens inverse (figure IV.22). La conductivité ionique maximale obtenue est voisine de $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une énergie d'activation d'environ 0,57 eV. Contrairement à ce qui aurait pu être attendu étant donné l'effet bénéfique de l'azote sur la conductivité ionique dans les verres de phosphate de lithium, nous observons une diminution progressive de la conductivité pour les verres borophosphates quand la teneur en azote $N/(B+P)$ augmente (figure IV.23).

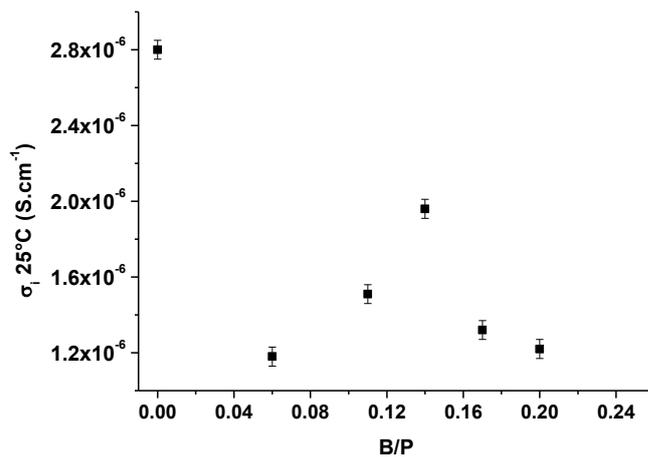


Figure IV.21 : Evolution de la conductivité ionique à 25 °C de couches minces de type LiPONM en fonction du rapport B/P

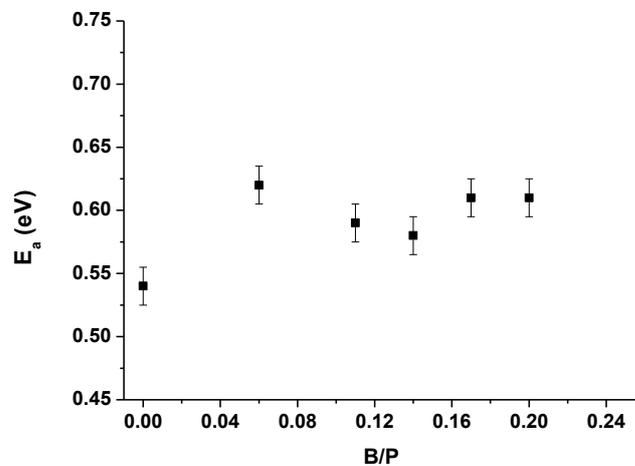


Figure IV.22 : Evolution de l'énergie d'activation des couches minces de type LiPONM en fonction du rapport B/P

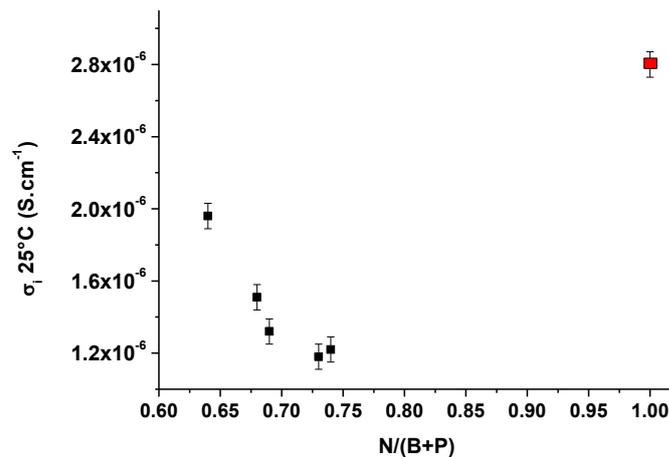


Figure IV.23 : Evolution de la conductivité ionique à 25 °C de couches minces de type LiPONM en fonction du rapport N/(B+P) (le point rouge faisant référence au LiPON-40)

IV.2.2. Etude de la structure locale par spectroscopie XPS

Afin d'essayer de comprendre l'origine de ce comportement, une analyse de la structure locale a été entreprise par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X. Les pics de cœur Li1s, P2p, B1s, O1s, N1s et C1s ont été analysés, mais seuls les spectres des pics de cœur N1s présentent une évolution significative pour les différents échantillons. Il est à noter que comme précédemment il nous est impossible d'effectuer les analyses semi-quantitatives puisque les électrons des orbitales B1s et P2s présentent les mêmes énergies de liaison dans le cas de nos échantillons. Néanmoins, il nous est possible de comparer les spectres des pics de cœur N1s des différents échantillons et leurs composantes dans la mesure où :

- la quantité de carbone semble similaire pour les différents échantillons (déterminée à partir de l'aire du pic de cœur du carbone C1s sur les spectres généraux par rapport aux autres pics de cœur) et le pic de cœur C1s ne présentant qu'une composante localisée à 285 eV signature du carbone de contamination,
- le taux d'azote déterminé par microsonde électronique présente de faibles variations (N/(B+P)) quelle que soit la couche mince considérée .

Les spectres des pics de cœur N1s des différents échantillons sont présentés sur la figure IV.24 et leurs données de dessommation sont regroupées dans le tableau IV.7.

Nous retrouvons les mêmes composantes que pour les matériaux de type LiPON :

- une composante à basse énergie de liaison localisée à 397,8 eV, signature d'un atome d'azote lié par une simple liaison et une double liaison à deux atomes de phosphore $-N=(N1)$,
- une composante localisée à 399,4 eV, signature d'un atome d'azote lié à trois atomes de phosphore par simple liaison $-N<(N2)$.

L'ajout d'une troisième composante notée N3 localisée à 398,6 eV a été nécessaire pour rendre compte de la signature expérimentale. Cette nouvelle composante peut être attribuée à un atome d'azote lié à un atome de bore en accord avec les travaux de Rivière et al. [21].

Echantillon	B.E (eV) – FWHM (eV) - %
LiPON-40	N ₁ 397,9 – (1,5) – 66
	N ₂ 399,5 – (1,5) – 34
LiPONM-5	N ₁ 397,8 – (1,5) – 51
	N ₂ 399,3 – (1,5) – 44
	N ₃ 398,6 – (1,5) – 5
LiPONM-10	N ₁ 397,8 – (1,5) – 48
	N ₂ 399,3 – (1,5) – 44
	N ₃ 398,6 – (1,5) – 8
LiPONM-15	N ₁ 397,8 – (1,5) – 47
	N ₂ 399,3 – (1,5) – 44
	N ₃ 398,5 – (1,5) – 9
LiPONM-20	N ₁ 397,8 – (1,5) – 43
	N ₂ 399,3 – (1,5) – 45
	N ₃ 398,6 – (1,5) – 12
LiPONM-25	N ₁ 397,8 – (1,5) – 28
	N ₂ 399,4 – (1,5) – 42
	N ₃ 398,5 – (1,5) – 30

Tableau IV.7 : Données de dessommation des pics de cœur N1s des couches minces de type LiPONM : énergie de liaison (binding energy – B.E), largeur à mi-hauteur (FWHM – full width at half maximum) et proportion relative

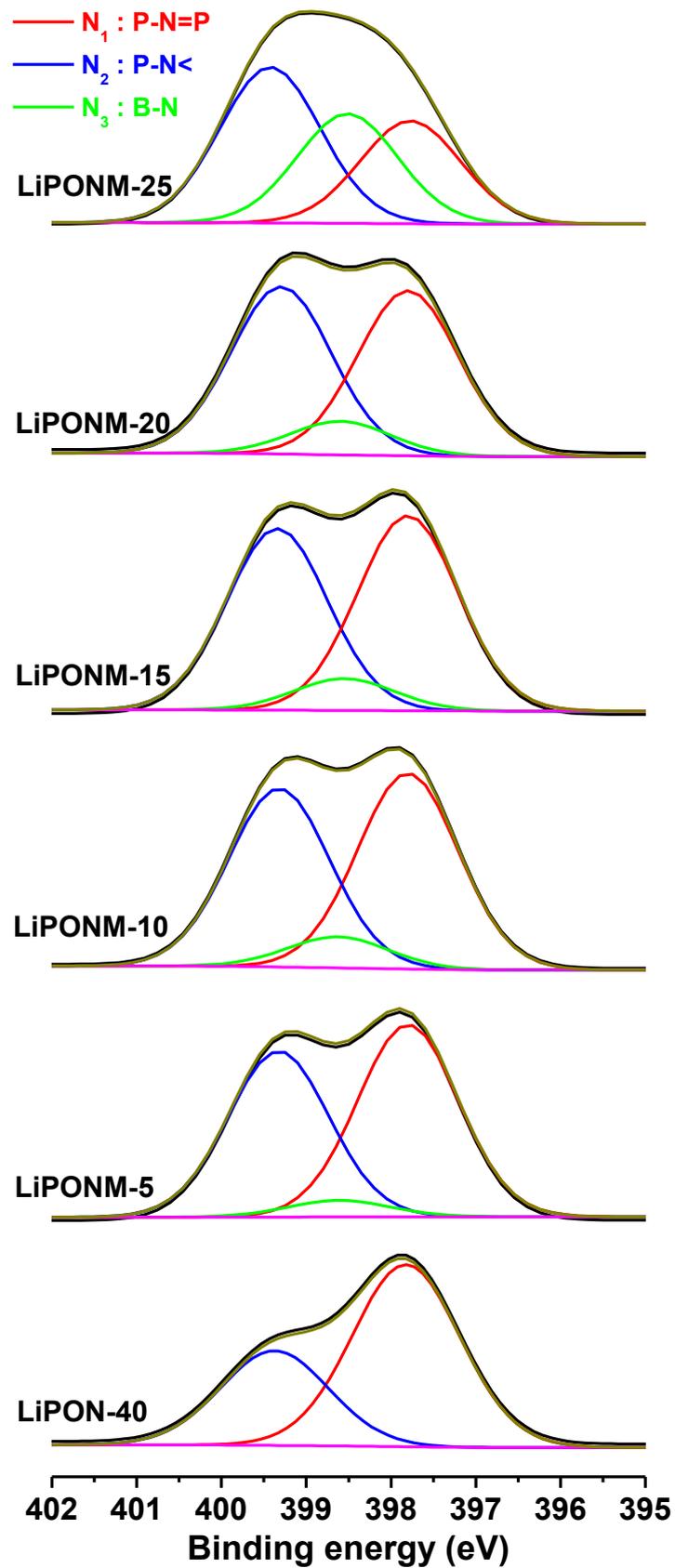


Figure IV.24 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur N1s des différentes couches minces de type LiPONM

Quelle que soit la composition de la couche mince de LiPONM considérée, la proportion relative des atomes d'azote tricoordinnés (N2) reste quasiment constante (figure IV.25). Plus le taux de bore augmente, plus la proportion relative des atomes d'azote dans un environnement de type P-N=P (N1) diminue au profit de ceux dans un environnement de type BN (N3) (figures IV.25 et IV.26). Nous observons une faible augmentation de la composante N3 jusqu'à un rapport B/P = 0,17 indiquant que l'azote se lie préférentiellement avec le phosphore. A partir d'un rapport B/P = 0,20, la composante N3 devient très intense, l'azote forme alors préférentiellement des liaisons avec le bore. Il semblerait que la formation de ces liaisons BN soit néfaste pour la conductivité ionique.

Le système étudié est très complexe et il serait nécessaire de poursuivre l'analyse de la structure locale notamment par des études par spectroscopie infrarouge et Raman et par des études RMN du bore, du phosphore et du lithium.

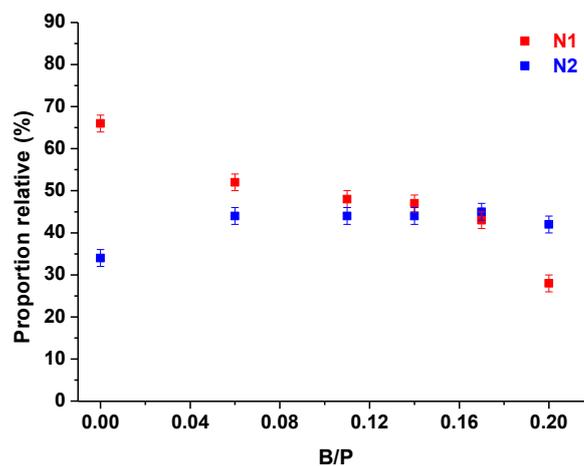


Figure IV.25 : Evolution de la proportion relative des composantes N1 et N2 en fonction du rapport B/P

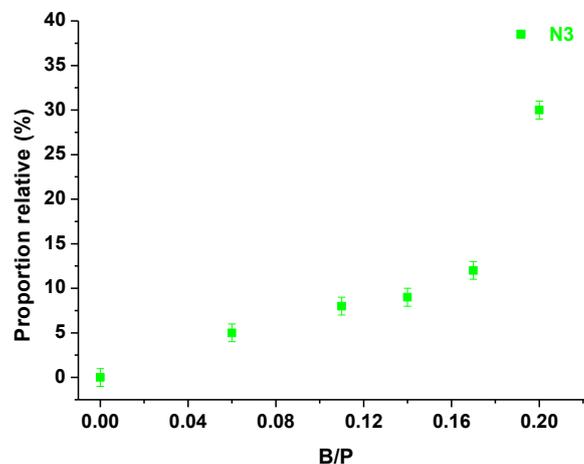


Figure IV.26 : Evolution de la proportion relative de la composante N3 en fonction du rapport B/P

IV.3. Effet du traitement thermique de type solder reflow

Afin d'étudier l'effet du traitement thermique de type solder reflow sur les propriétés électriques de couches minces de borophosphate de lithium oxynitruré, les échantillons LiPONM-10, LiPONM-15 et LiPONM-25 ont subi ce traitement thermique avant d'être analysé par spectroscopie d'impédance complexe.

Après traitement thermique, la conductivité ionique à 25 °C augmente pour les trois échantillons comme pour la couche mince de LiPON-40 (figure IV.27) mais reste inférieure à celle de cette dernière. La conductivité ionique maximale des couches minces nitrurées contenant des atomes de bore est de $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ (LiPONM-15).

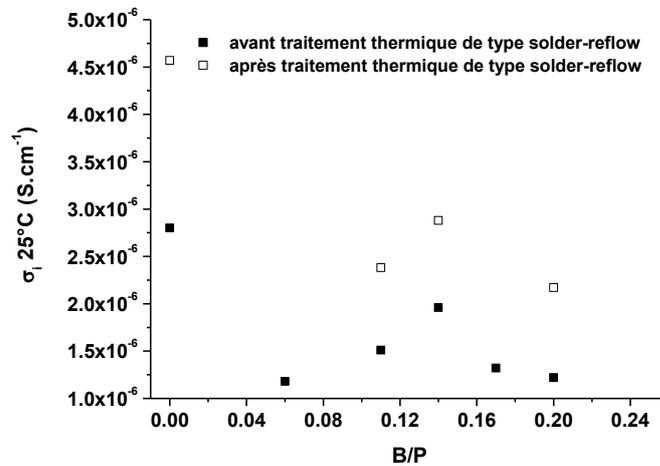


Figure IV.27 : Evolution de la conductivité ionique à 25 °C des couches minces de type LiPONM avant et après traitement thermique de type solder-reflow en fonction du rapport B/P

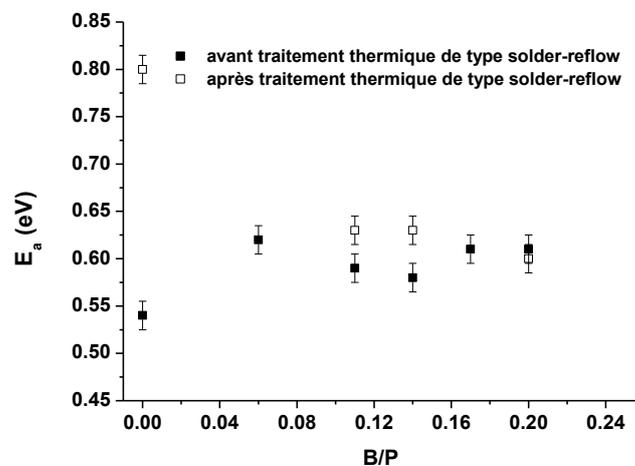


Figure IV.28 : Evolution de l'énergie d'activation avant et après traitement thermique de type solder-reflow des couches minces de type LiPONM

L'énergie d'activation a légèrement augmenté suite au traitement thermique (figure IV.28) mais de manière beaucoup plus modérée que pour le LiPON-40. Il faut noter que pour la forte teneur en bore ($B/P = 0,20$), l'énergie d'activation n'a pas été modifiée par le traitement thermique. Ainsi, l'ajout de bore au sein de la matrice vitreuse permet d'améliorer la stabilité thermique d'un électrolyte solide vitreux oxynitruré et d'améliorer ses performances électriques. Nous avons obtenu le meilleur compromis entre conductivité ionique et énergie d'activation avant et après traitement thermique pour la couche mince LiPOM-15 ($B/P = 0,15$).

Des études par spectroscopies XPS et RMN doivent être menées afin de mieux comprendre les différents phénomènes observés.

V. Conclusion générale

Des couches minces de borophosphate de lithium ont été préparées en vue de l'amélioration de la stabilité chimique et thermique des électrolytes solides de type LiPON.

En l'absence de traitement thermique, l'ajout d'une faible quantité de bore induit une augmentation des performances électriques pour les couches minces préparées sous argon par rapport à un phosphate de lithium. Néanmoins, l'évolution de la structure locale de nos couches minces avec l'ajout de bore est différente de celle des verres massifs correspondants. Il apparaît que les groupements borate ont moins réagit avec les groupements phosphate pour former un réseau de borophosphate de lithium que pour les verres massifs de même composition. Dans notre cas, tout se passe comme si à faible taux de bore, le réseau vitreux est prioritairement à base de phosphates, alors qu'à plus fort taux de bore, c'est celui des borates qui est privilégié. **Grâce à la présence du bore, le traitement thermique induit une augmentation de la conductivité ionique sans modifier l'énergie d'activation. Le remplacement de la couche mince de LiPON par la couche mince de type LiPOM-25 pourrait permettre une utilisation de la microbatterie à plus basse température.**

Il est à noter que la synthèse des couches minces de borophosphate de lithium préparées sous argon présente un avantage d'un point de vue industriel. En effet, ces couches minces peuvent être préparées par pulvérisation non réactive, leur garantissant une reproductibilité plus importante que sous pulvérisation réactive et une meilleure durabilité de la cible de dépôt. Une demande de brevet a été déposée sur ces matériaux.

Les couches minces de borophosphate de lithium préparées sous azote présentent de meilleures conductivités ioniques que celles préparées sous argon. Néanmoins, plus la teneur en azote augmente et plus la conductivité ionique du matériau décroît, la formation de liaisons BN étant à l'origine de ce phénomène. La conductivité ionique est augmentée suite au traitement thermique, et l'ajout de bore permet de considérablement limiter l'augmentation de l'énergie d'activation.

Des analyses complémentaires par RMN ou par spectroscopies IR ou Raman seraient nécessaires afin d'approfondir l'étude de la structure locale, et ainsi pouvoir établir des corrélations entre la structure locale et l'évolution de la conductivité ionique. Il serait également intéressant d'augmenter le taux de bore par rapport au taux de phosphore afin d'étendre la gamme de composition et d'étudier son influence sur les propriétés du matériau.

Références bibliographiques

- [1] J. F. Duce, J. J. Videau, D. Gonbeau, and G. Pflister-Guillouzo, "X-ray photoelectron spectra of sodium borophosphate glasses," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 36 (6), no. 6, pp. 247–252, 1995.
- [2] B. K. Money and K. Hariharan, "Glass formation and electrical conductivity studies of melt quenched and mechanically milled $50\text{Li}_2\text{O}:(50-x)\text{P}_2\text{O}_5:x\text{B}_2\text{O}_3$," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1273–1277, Sept. 2008.
- [3] R. K. Brow, M. R. Reidmeyer, and D. E. Day, "Oxygen bonding in nitrated sodium- and lithium-metaphosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 99, pp. 178–189, Jan. 1988.
- [4] D. E. Day, "Structural role of nitrogen in phosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 112, pp. 7–14, Oct. 1989.
- [5] D. R. Uhlmann and R. R. Shaw, "The thermal expansion of alkali borate glasses and the boric oxide anomaly," *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 1, p. 347, 1969.
- [6] T. Tsuchiya and T. Moriya, "Anomalous behavior of physical and electrical properties in borophosphate glasses containing R_2O and V_2O_5 ," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 38–39, pp. 323–328, May.
- [7] A. Magistris, G. Chiodelli, and M. Villa, "Lithium borophosphate vitreous electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 14, pp. 87–91, Jan.
- [8] M. Kbal, *Etude de nouveaux borates et sulfoborates, conducteurs ioniques du lithium, et leur application sous forme de couche mince dans les microgénérateurs électrochimiques*. Thèse Université Bordeaux 1, 1984.
- [9] G. Chiodelli, A. Magistris, and M. Villa, "Ionic conductivity and glass transition of borophosphate glasses," *Solid State Ionics*, vol. 18–19, pp. 356–361, Jan. 1986.
- [10] F. Branda, A. Aronne, A. Marotta, and A. Buri, "Structure and devitrification of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses," *Thermochimica Acta*, vol. 113, pp. 351–357, Mar. 1987.
- [11] D. Carta, D. Qiu, P. Guerry, I. Ahmed, E. A. Abou Neel, J. C. Knowles, M. E. Smith, and R. J. Newport, "The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 3671–3677, Aug. 2008.
- [12] D. Zielniok, C. Cramer, and H. Eckert, "Structure/property correlations in ion-conducting mixed-network former glasses: solid-state nmr studies of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 13, pp. 3162–3170, 2007.
- [13] K. E.I., "Infrared studies of borate glasses," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 44, pp. 79–87(9), 1 April 2003.
- [14] J. J. Hudgens, R. K. Brow, D. R. Tallant, and S. W. Martin, "Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 223, pp. 21–31, Jan. 1998.
- [15] D. Zielniok, H. Eckert, and C. Cramer, "Direct correlation between nonrandom ion hopping and network structure in ion-conducting borophosphate glasses," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 035901, Jan 2008.
- [16] K. I. Cho, S. H. Lee, D. W. Shin, and Y. K. Sun, "Relationship between glass network structure and conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ solid electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 1576–1581, Dec. 2006.
- [17] D. Qiu, P. Guerry, I. Ahmed, D. M. Pickup, D. Carta, J. C. Knowles, M. E. Smith, and R. J. Newport, "A high-energy x-ray diffraction, ^{31}P and ^{11}B solid-state nmr study of the structure of aged sodium borophosphate glasses," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 111, pp. 455–462, Oct. 2008.
- [18] D. Raskar, M. T. Rinke, and H. Eckert, "The mixed-network former effect in phosphate glasses: Nmr and xps studies of the connectivity distribution in the glass system $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{B}_2\text{O}_3)_x$," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 32, pp. 12530–12539, 2008.

- [19] R. D. Banhatti, C. Cramer, D. Zielniok, A. H. J. Robertson, and M. D. Ingram, "Insights into ion-network interactions and ion transport in glass," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 223, pp. 1201–1215, Dec. 2009.
- [20] V. V. Reddy, *Etude de couches minces de type LiNiVO₄ utilisables en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium*. Thèse Université de Bordeaux 1, 2003.
- [21] J. Rivière, Y. Pacaud, and M. Cahoreau, "Spectroscopic studies of BN films deposited by dynamic ion mixing," *Thin Solid Films*, vol. 227, pp. 44–53, May 1993.

CHAPITRE V :

ETUDE DES DEFAILLANCES DES MICROBATTERIES AU LITHIUM

Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, les microbatteries sont en voie de pré-industrialisation, ce qui nécessite des études approfondies sur les défaillances de ces systèmes.

Jusqu'à présent, la majeure partie des études concernant le vieillissement ont été menées par des industriels sur des accumulateurs lithium-ion conventionnels (à électrolyte liquide ou gélifié), en stockage ou en cyclage. Un accumulateur Li-ion est constitué d'une électrode positive lithiée, d'un électrolyte liquide à base de LiPF_6 dissous dans un mélange de solvants organiques (de type carbonate d'éthylène additionné de carbonate de diméthyle, de diéthyle, de propylène, ...) et d'une électrode négative à base de graphite. Indépendamment des phénomènes irréversibles pouvant se produire au niveau des matériaux actifs de l'accumulateur, ce dernier peut être rendu inutilisable par la fuite d'électrolyte liquide, la rupture mécanique ou un court-circuit. Les études menées sur le vieillissement de ce type d'accumulateurs visent en particulier à discerner les phénomènes irréversibles liés aux cycles d'insertion/désinsertion du lithium (causes structurales, mécaniques, électrochimiques), de ceux dits calendaires essentiellement liés à la réactivité chimique des constituants de l'accumulateurs entre eux ou avec des espèces du milieu extérieur diffusant au travers du conditionnement de l'accumulateur (H_2O , O_2 , CO_2 ,...). Le découplage de ces deux types de phénomènes peut être amplifié par exemple au cours de cyclage à différentes températures, ou à une température donnée en variant la vitesse de cyclage, ou en étudiant l'impact du stockage à différentes températures et états de charge.

Le vieillissement en cyclage se traduit par une diminution continue de la capacité au cours des cycles et par une augmentation progressive de l'impédance. La chute de capacité a principalement été attribuée à une modification de la couche de passivation formée sur l'électrode négative au cours des premiers cycles et à un isolement des particules d'oxyde de l'électrode positive. L'augmentation de l'impédance a principalement été attribuée à des modifications structurales au niveau de certaines particules d'oxyde de l'électrode positive ou à un isolement localisé de particules d'oxyde par la formation de phases électrochimiquement inactives en périphérie de ces particules. Les études menées durant deux décennies de développement des accumulateurs lithium-ion 'classiques' ont vu une constante progression dans la compréhension et la résolution des causes à l'origine du vieillissement.

Au regard de l'historique des développements menés sur les accumulateurs Li-ion 'classiques' par les acteurs académiques et industriels, celui des microbatteries apparaît

encore restreint. L'occurrence de mécanismes de vieillissement spécifiques liés en particulier à la présence d'un électrolyte solide et à la configuration 'films minces' est prévisible. Par exemple, il est certain que le type d'interphases susceptibles de se former entre l'électrolyte solide et les électrodes soit de nature inédite, et que son évolution et son impact sur le fonctionnement du système complet soient eux aussi particuliers. Il est à noter que très peu d'études ont été conduites sur le vieillissement des microbatteries tout solide et ce pour deux raisons :

- le vieillissement en cyclage se traduisant par une diminution progressive de la capacité au cours des cycles est beaucoup plus faible que dans le cas des accumulateurs Li-ion 'classiques' contenant des électrolytes liquides. Comme le montre la figure V.1, une microbatterie au lithium peut être cyclée sur plusieurs dizaines de milliers de cycles avec une perte de capacité de seulement 0,003 % par cycle.

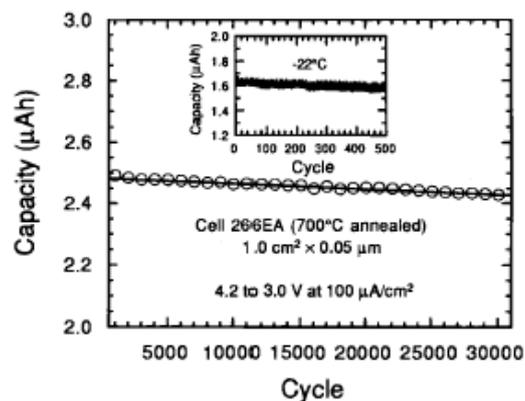


Figure V.1 : Cyclage d'une microbatterie LiCoO₂/LiPON/Li [1]

- les microbatteries sont seulement en phase de pré-industrialisation. De ce fait, les études de fiabilité et de vieillissement n'ont pas encore été conduites ou n'ont pas été publiées.

Dans la littérature, deux études ont été publiées à propos de facteurs influençant le vieillissement des microbatteries. L'une porte sur l'influence de la température de fonctionnement et l'autre sur l'effet induit par la torsion d'une microbatterie déposée sur substrat souple. La première étude a été conduite sur une microbatterie LiCoO₂/LiPON/Li cyclée entre -50 °C et +80 °C [2]. Outre l'influence attendue de la température sur la capacité, il apparaît une modification irréversible après un cyclage à +80°C. Une perte de

capacité et une augmentation significative de l'impédance des cellules (notamment à basse fréquence) ont été observées (figure V.2).

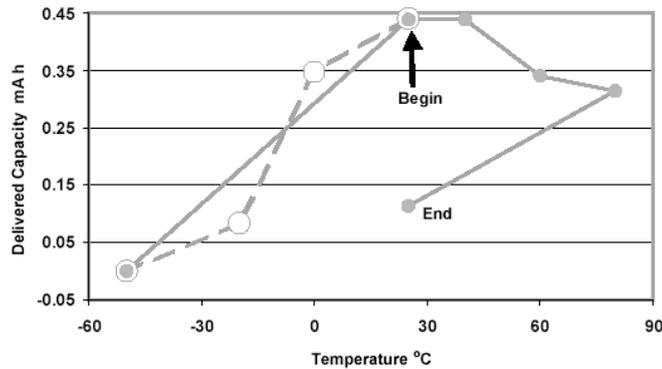


Figure V.2 : Capacité moyenne d'une microbatterie $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ en décharge en fonction de la température de fonctionnement [2]

Ces phénomènes ont été attribués à la modification d'une interface sans qu'il soit précisé si cela provient de l'interface électrode positive/électrolyte ou de l'interface électrode négative/électrolyte. Nous pensons que l'explication la plus plausible serait de considérer une rupture de l'encapsulation, étant donné qu'à la température de 80 °C aucune modification significative n'est véritablement attendue en ce qui concerne les matériaux actifs.

La deuxième étude porte sur le vieillissement d'une microbatterie $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ déposée sur un substrat souple suite à une sollicitation mécanique [3]. Le substrat fin en Mica assure la flexibilité de l'ensemble (figure V.3). Comme précédemment, la principale caractérisation est fournie par un cyclage électrochimique (réalisé dans ce cas après sollicitation). Cette étude a permis de définir un rayon de courbure admissible maximum de l'ordre de 180 mm. Même si les causes de défaillance n'ont pu être clairement identifiées, il semblerait que l'encapsulation soit principalement responsable des défaillances.

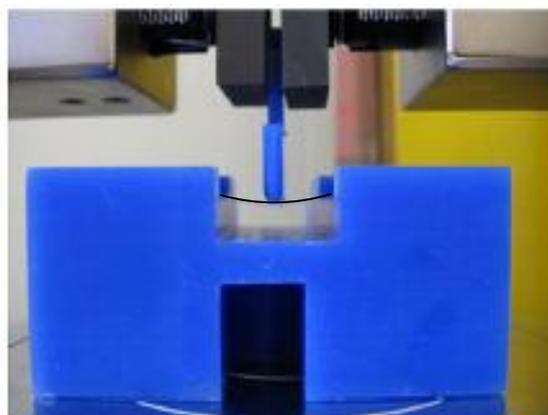


Figure V.3 : Essai en flexion « 3 pointes » d'une microbatterie préparée sur un substrat souple [3]

Les quelques études menées sur le vieillissement des microbatteries mettent en évidence la difficulté à identifier les causes de défaillance et la nécessité d'avoir une encapsulation performante.

Toute pré-industrialisation à grande échelle nécessite la compréhension des mécanismes de défaillance pouvant avoir lieu au cours de la vie « fonctionnelle » du composant. Cette vie « fonctionnelle » peut être découpée en deux grandes phases au cours desquelles la microbatterie est soumise à des contraintes qui ont un effet direct ou indirect sur ses performances et sa durée de vie (figure V.4).

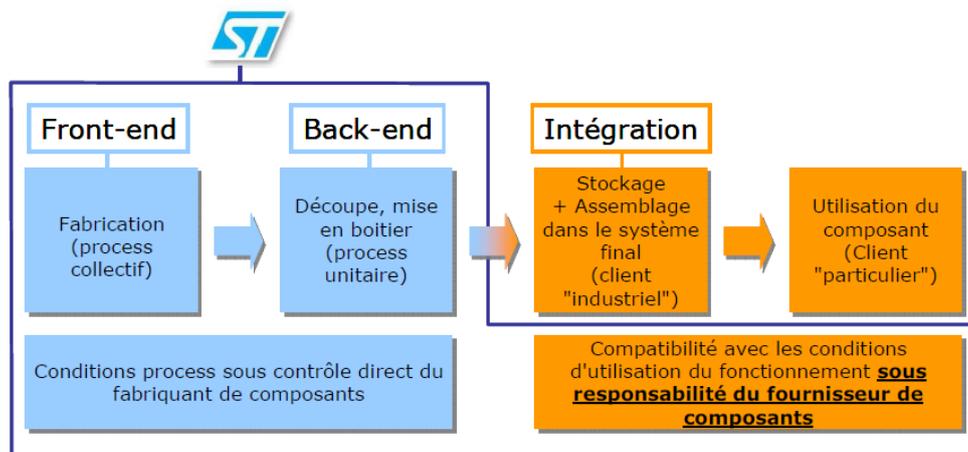


Figure V.4 : Grandes étapes de la vie « fonctionnelle » d'un composant

L'objectif étant d'intégrer la microbatterie dans le micro-circuit électronique comme tout composant électronique standard, cela implique la compatibilité de cette dernière avec un certain nombre d'opérations successives intervenant après les étapes de dépôt sous vide :

- l'amincissement par polissage du wafer de silicium sur lequel est déposée la microbatterie, pouvant induire une déformation de celle-ci et éventuellement son endommagement
- la découpe du wafer à l'aide d'une scie sous projection d'eau de manière à séparer chaque microbatterie, pouvant provoquer la destruction partielle ou totale des matériaux actifs par réaction avec l'eau, ainsi que des dommages mécaniques
- le positionnement de chaque microbatterie de manière à réaliser une première étape de connectique, susceptible comme l'étape précédente de conduire à la mise en court-circuit de l'accumulateur

- la mise en boîtier de la microbatterie nécessitant le recuit de la résine époxy et l'étape la plus contraignante liée à la connectique sur le circuit imprimé, impliquant de fortes contraintes thermiques (température maximale du solder-reflow : 260 °C).

Le but de l'étude entreprise dans le cadre du projet ANR MatetPro EFiMi est de déterminer la tolérance du système initialement développé à l'ensemble des contraintes de fonctionnement et de fabrication, et de le faire évoluer en fonction des limitations constatées, et de leurs causes si elles peuvent être identifiées. Ceci passe en premier lieu par l'étude des matériaux pris individuellement avant et après solder-reflow, puis de leurs interfaces et enfin par l'étude de l'empilement complet. Cette approche séquentielle est essentielle étant donné qu'une telle analyse ne peut se faire d'emblée sur la microbatterie complète car il serait alors très difficile de distinguer les différents mécanismes mis en jeu.

Ce projet ANR fait intervenir plusieurs partenaires : la société STMicroelectronics, l'ICMCB (pour les diverses caractérisations physico-chimiques et les analyses thermiques), le CEA LITEN (pour la réalisation des dépôts et les caractérisations électrochimiques), l'IPREM de Pau (pour la plupart des études XPS) et le LRCS d'Amiens (pour les analyses par microscopie à transmission). Le projet a débuté sur l'étude de l'empilement suivant TiO_xS_y / LiPONB / Li dont les performances sont prometteuses en terme de capacité surfacique, de cyclabilité lorsque le cyclage est effectué entre 3 V et 1 V, ce qui correspond à un domaine de tension compatible avec celui de l'application visée (alimentation de l'horloge interne d'un téléphone portable). L'électrode positive est un oxysulfure de titane, l'électrolyte est un oxynitride de lithium et de phosphore dopé par du bore et l'électrode négative est constituée de lithium métallique. Cet ensemble actif est déposé sur un substrat Si recouvert d'une couche isolante et d'une couche barrière visant à éviter la diffusion du lithium. Le tout est encapsulé sur sa partie supérieure par un dépôt conforme d'un isolant électronique et d'un film métallique multicouches. Le tableau V.1 rend compte de manière synthétique des conditions d'élaboration des couches minces actives :

Couche	Epaisseur nominale (μm)	Procédé d'élaboration
TiOS	1,300	Dépôt PVD réactif en mode RF
Cible Ti – $P_{\text{incidente}} = 2.5 \text{ W.cm}^{-2}$ – Ar/O ₂ (1% O ₂) 0.2 Pa, 16 cm ³ .min ⁻¹ + H ₂ S 0.2 Pa, 18 cm ³ .min ⁻¹ - Sans chauffage du substrat. - Vitesse de dépôt 3 nm.min ⁻¹ - Vide limite initial 1 à 4.10 ⁻⁶ Pa. Pré-pulvérisation de 20 min dans les conditions nominales de dépôt. Manipulation du substrat en boîte à gants sous argon avant et après dépôt.		
LiPONB	1,400	Dépôt PVD réactif en mode RF
Cible (95% Li ₃ PO ₄ +5%LiBO ₂) – $P_{\text{incidente}} = 2.0 \text{ W.cm}^{-2}$ – N ₂ 80 cm ³ .min ⁻¹ – Bias - Sans chauffage du substrat. - Vitesse de dépôt 5 nm.min ⁻¹ - Vide limite initial 0,8 à 5.10 ⁻⁶ Pa. Prépulvérisation de 20 min dans les conditions nominales de dépôt. Manipulation du substrat en boîte à gants sous argon avant et après dépôt.		
Li	3,000	Evaporation thermique

Tableau V.1 : Conditions d'élaboration des couches minces actives sur le wafer silicium préalablement recouvert par les couches barrières et le collecteur de courant

I. Etude des matériaux individuels :

Afin de comprendre les phénomènes induits par le traitement thermique de type solder reflow, nous avons étudié en premier lieu les matériaux individuellement. Les résultats des différentes analyses physico-chimiques, structurales, morphologiques et thermiques réalisées sur les matériaux actifs (LiPONB, TiOS, Li) sont présentés dans cette partie. Afin d'identifier un éventuel impact du solder reflow sur ces matériaux, la démarche consiste à analyser en parallèle des échantillons traités thermiquement (soumis au solder reflow) et ceux non traités thermiquement.

Les différents matériaux constituant la microbatterie ont été synthétisés individuellement sur différents types de substrats et avec des épaisseurs variables de manière à disposer d'échantillons adaptés aux caractérisations envisagées. Les traitements thermiques ont été réalisés sur les échantillons préalablement scellés sous Ar dans des enceintes en inox (brides ultravides modifiées pouvant accueillir un wafer de 150 mm de diamètre et équipées d'un joint Cu, figure V.5).

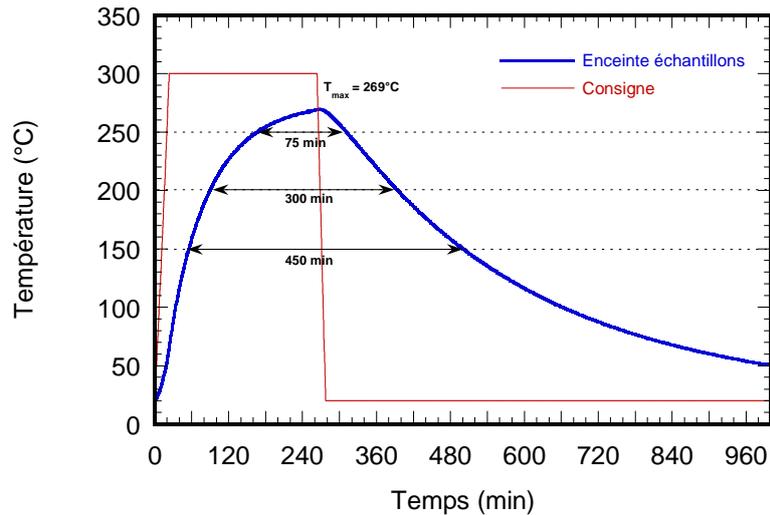


Figure V.5 : Enceinte inox pour le traitement thermique et profil de température obtenu

Deux enceintes différentes ont été utilisées : une pour les échantillons contenant du TiOS, une pour les autres échantillons (après avoir constaté une pollution du LiPONB par du soufre après un recuit dans une enceinte ayant servi préalablement pour le TiOS). Etant donnée l'inertie thermique de cette enceinte étanche, il n'a pas été possible de reproduire exactement le profil thermique du solder reflow. Néanmoins, l'échantillon subit un traitement thermique dont la température maximale atteinte est de 260 °C, conforme à celle du solder reflow, sur un temps beaucoup plus long (figure V.5). Suite au traitement thermique, l'enceinte en inox est ouverte en boîte à gants sous argon. Chaque échantillon est reconditionné dans un vacutainer.

I.1. Electrode positive : oxysulfure de titane TiOS

L'étude par spectroscopie RBS de couches minces de TiOS déposé sur un substrat en carbone et ayant subi ou non le traitement thermique a été effectuée afin de déterminer les teneurs en titane, oxygène et soufre. Les spectres expérimentaux (en rouge) et simulés (en bleu) du TiOS et du TiOS traité thermiquement sont représentées sur la figure V.6.

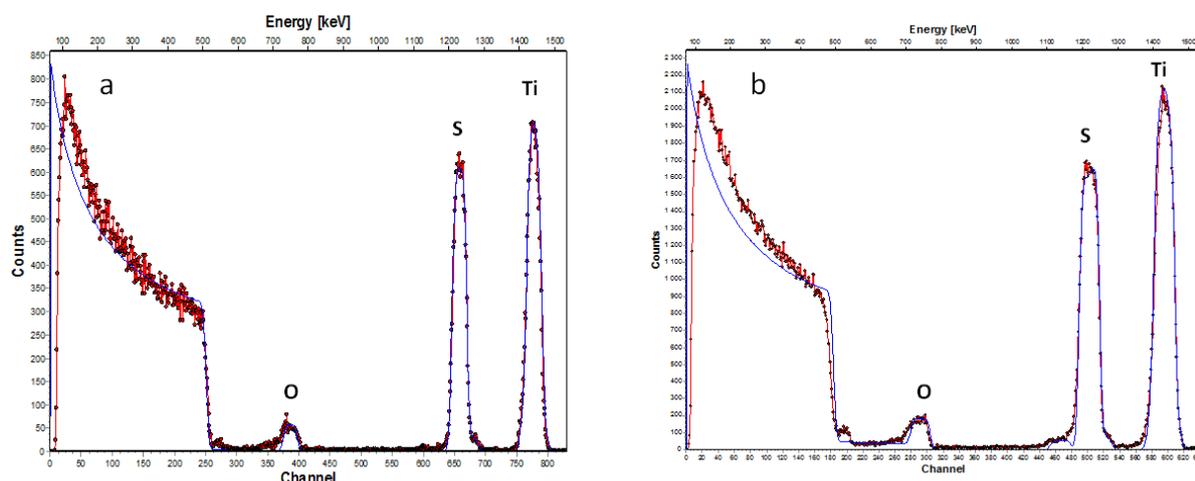


Figure V.6 : Spectres RBS du TiOS (a) et du TiOS traité thermiquement (b)

Les compositions obtenues par RBS semblent indiquer que le traitement thermique entraîne une légère perte de soufre (tableau V.2).

	O/Ti	S/Ti
TiOS	0,6	1,6
TiOS Tth	0,7	1,4

Tableau V.2 : Résultats de l'analyse RBS du TiOS et du TiOS traité thermiquement

Le rapport S/Ti obtenu par microsonde de Castaing sur le TiOS non traité et traité thermiquement est en bon accord avec le celui obtenu par RBS. Des analyses menées par spectroscopie Auger montrent que les deux couches minces sont homogènes en épaisseur et confirme la perte de soufre.

Les analyses DSC menées sur le TiOS déposé sur un feuillard d'aluminium semblent confirmer cette perte de soufre par la présence d'un pic exothermique peu intense vers 185 °C (figure V.7). Le TiOS n'existe pas à l'état massif, il ne peut être obtenu que sous forme de couche mince à partir d'une cible de titane ou de TiS_2 . Ce matériau est donc métastable et semble évoluer thermiquement dès 185 °C.

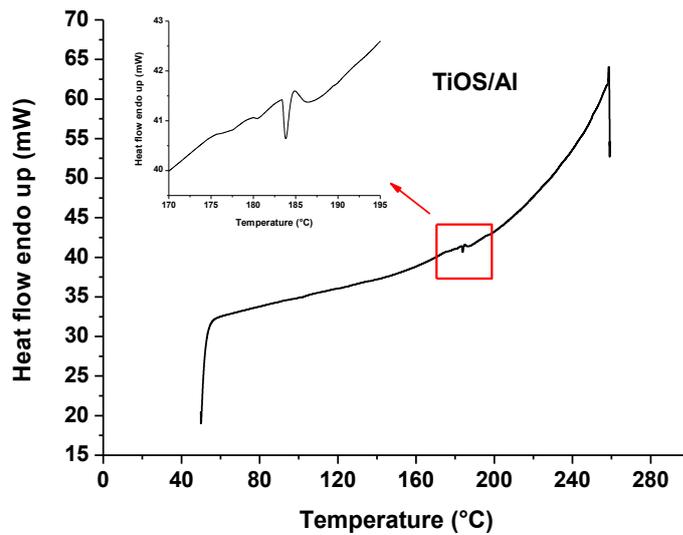


Figure V.7 : Thermogrammes DSC du TiOS déposé sur un feuillard d'aluminium

Les premiers essais de cyclage galvanostatique ont été réalisés en électrolyte liquide (LiPF_6 1M dans PC, EC, DEC, DMC – 1/1/1/1) sous une densité de courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une fenêtre de potentiel de $[1 \text{ V} - 3 \text{ V}/\text{Li}/\text{Li}^+]$ afin de vérifier les performances électrochimiques du matériau et l'influence de la perte de soufre sur ces dernières. Un pseudo-plateau est observé vers $2.3 \text{ V}/\text{Li}/\text{Li}^+$ pour la couche de TiOS non traitée thermiquement (figure V.8). Ce pseudo-plateau est également présent sur la courbe de charge. Pour la couche mince de TiOS non traitée thermiquement, nous observons une perte de capacité en décharge au cours du premier cycle puis cette dernière se stabilise et augmente même légèrement pour atteindre $145 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ après 40 cycles (ce qui correspond à l'insertion de 1 ion lithium Li^+ par groupement formulaire) (figures V.8 et V.9) Des études précédentes menées sur des couches minces de TiOS ont montré que la perte de capacité au cours des premiers cycles est attribuée à la formation en décharge d'une SEI (solid electrolyte interphase) et à sa dissolution partielle en charge [4-6].

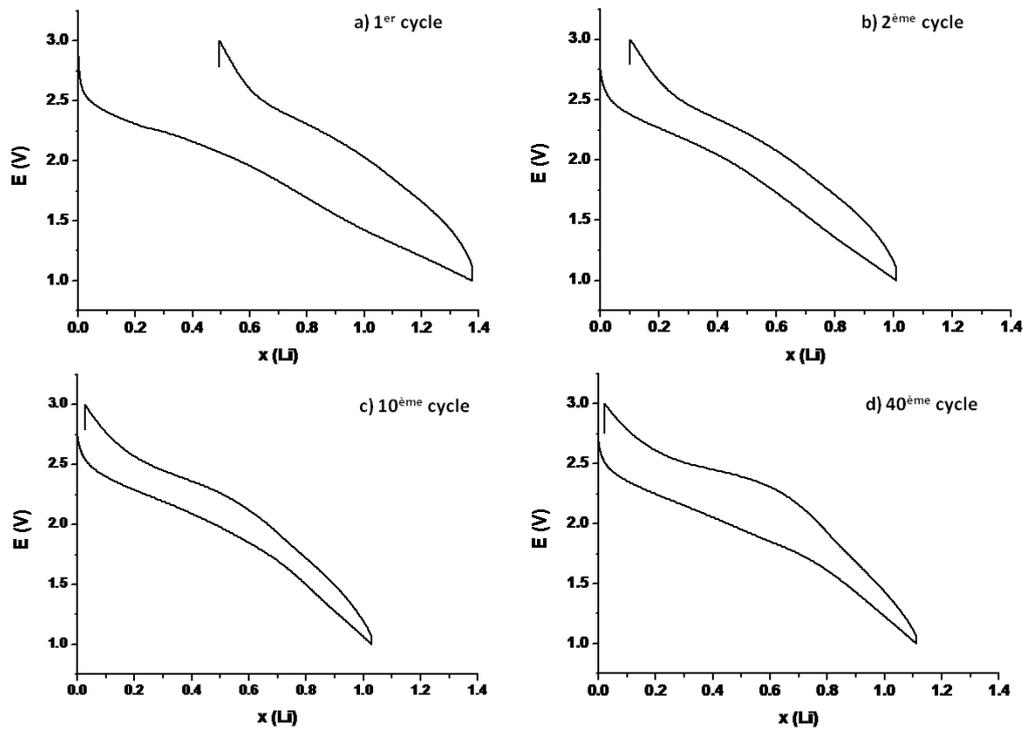


Figure V.8 : Cyclage galvanostatique d'une couche mince de TiOS non traitée thermiquement sous une densité de courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$: a) 1^{er} cycle, b) 2^{ème} cycle, c) 10^{ème} cycle et d) 40^{ème} cycle

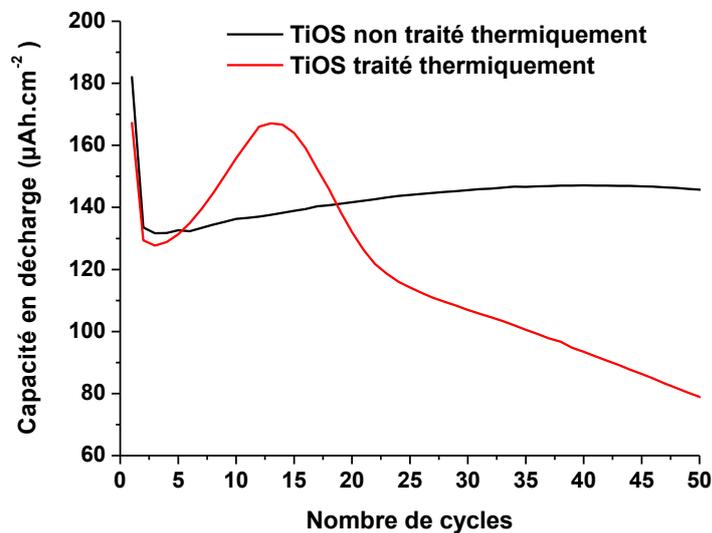


Figure V.9 : Evolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles pour des couches minces de TiOS traitées thermiquement ou non. Le cyclage galvanostatique a été réalisé sous une densité de courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

En ce qui concerne la couche mince traitée thermiquement, nous observons une capacité initiale plus faible que pour la couche mince non traitée thermiquement, ceci étant

compatible avec la perte de soufre constatée, ce dernier participant au processus de conduction [6] (figures V.9 et V.10). Après une chute de capacité équivalente au premier cycle, nous observons de manière inattendue une brusque augmentation, conduisant au 12^{ème} cycle à une capacité équivalente à la capacité initiale, puis une diminution importante. Au 40^{ème} cycle, la capacité n'est que de 90 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette différence de comportement traduit l'existence de modifications au niveau de la couche mince liées à sa morphologie et/ou sa composition chimique.

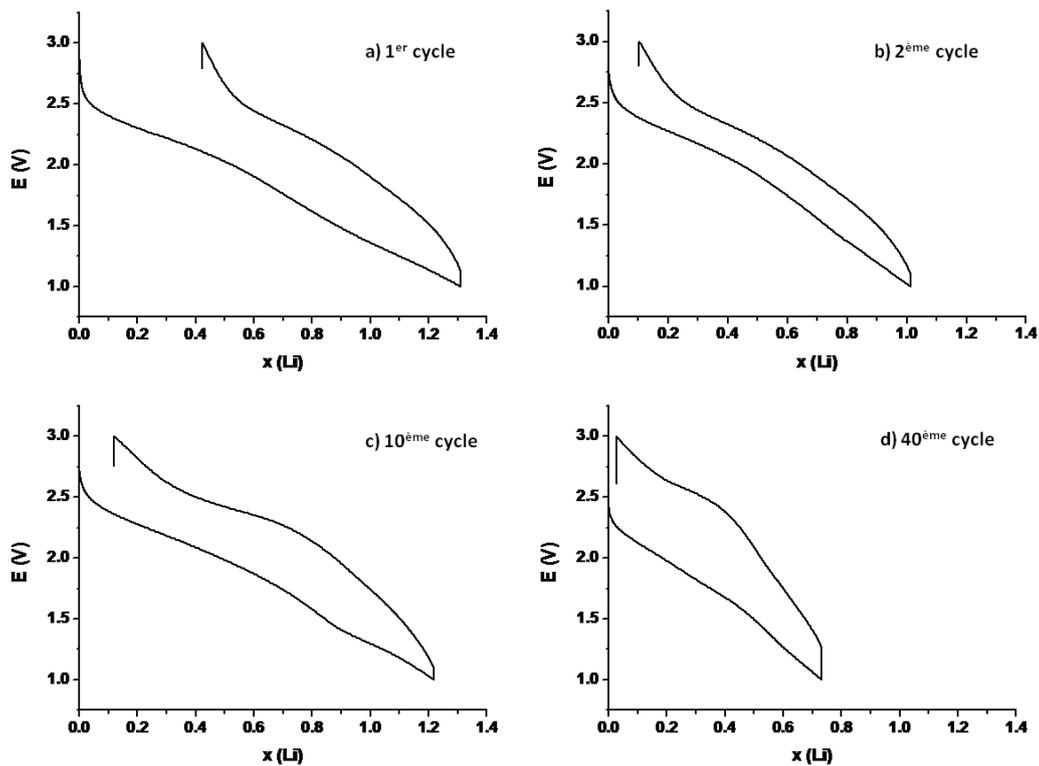


Figure V.10 : Cyclage galvanostatique d'une couche mince de TiOS traitée thermiquement sous une densité de courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$: a) 1^{er} cycle, b) 2^{ème} cycle, c) 10^{ème} cycle et d) 40^{ème} cycle

Des analyses complémentaires par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X ont été entreprises afin notamment de déterminer la proportion d'espèces S^{2-} et de paires disulfures S_2^{2-} , ces dernières participant aux processus d'oxydoréduction [6]. La perte de soufre avec le traitement thermique est estimée à 4 % atomique environ. D'après la figure V.11, le soufre existe sous deux formes : les ions S^{2-} localisés aux plus basses énergies de liaison (161,1 – 162,3 eV) et les paires disulfures S_2^{2-} aux plus fortes énergies de liaison (163,3 – 164,5 eV). Les ions S^{2-} sont majoritaires avant et après traitement thermique (tableau V.3). Le traitement thermique induit une perte de paires disulfures (qui participent aux processus redox). Ainsi, le TiOS est modifié par le traitement thermique ; la proportion

de titane environné d'oxygène augmente au dépend de la proportion de titane environné de soufre.

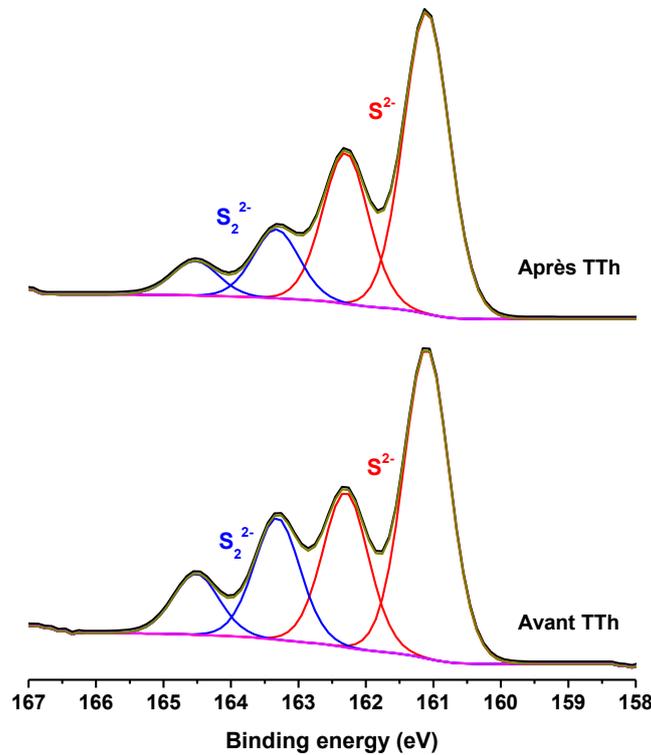


Figure V.11 : Spectres XPS expérimentaux et simulés des pics de cœur S 2p du TiOS et du TiOS traité thermiquement

Echantillon	B.E (eV) (%)	at %
Avant TTh	S2p (S ²⁻) 161,1 – 162,3 (72%)	8,3
	S2p (S ₂ ²⁻) 163,3 – 164,5 (28%)	3,2
Après TTh	S2p (S ²⁻) 161,1 – 162,3 (81%)	6,2
	S2p (S ₂ ²⁻) 163,3 – 164,5 (19%)	1,4

Tableau V.3 : Composantes des pics de cœur S2p du TiOS et du TiOS traité thermiquement

Des analyses ont été menées par microscopie électronique à balayage afin d'observer d'éventuelles modifications de la morphologie induites par le traitement thermique (figure V.12). La couche mince non traitée thermiquement est constituée de grains sphériques de 100 à 200 nm de diamètre et sa surface est légèrement rugueuse. Sur la couche mince traitée thermiquement, de nombreuses cloques d'un diamètre de quelques micromètres sont observées et une perte de matériau est même visible en certains endroits de la couche. Ces observations sont probablement à corrélérer avec la perte de soufre.

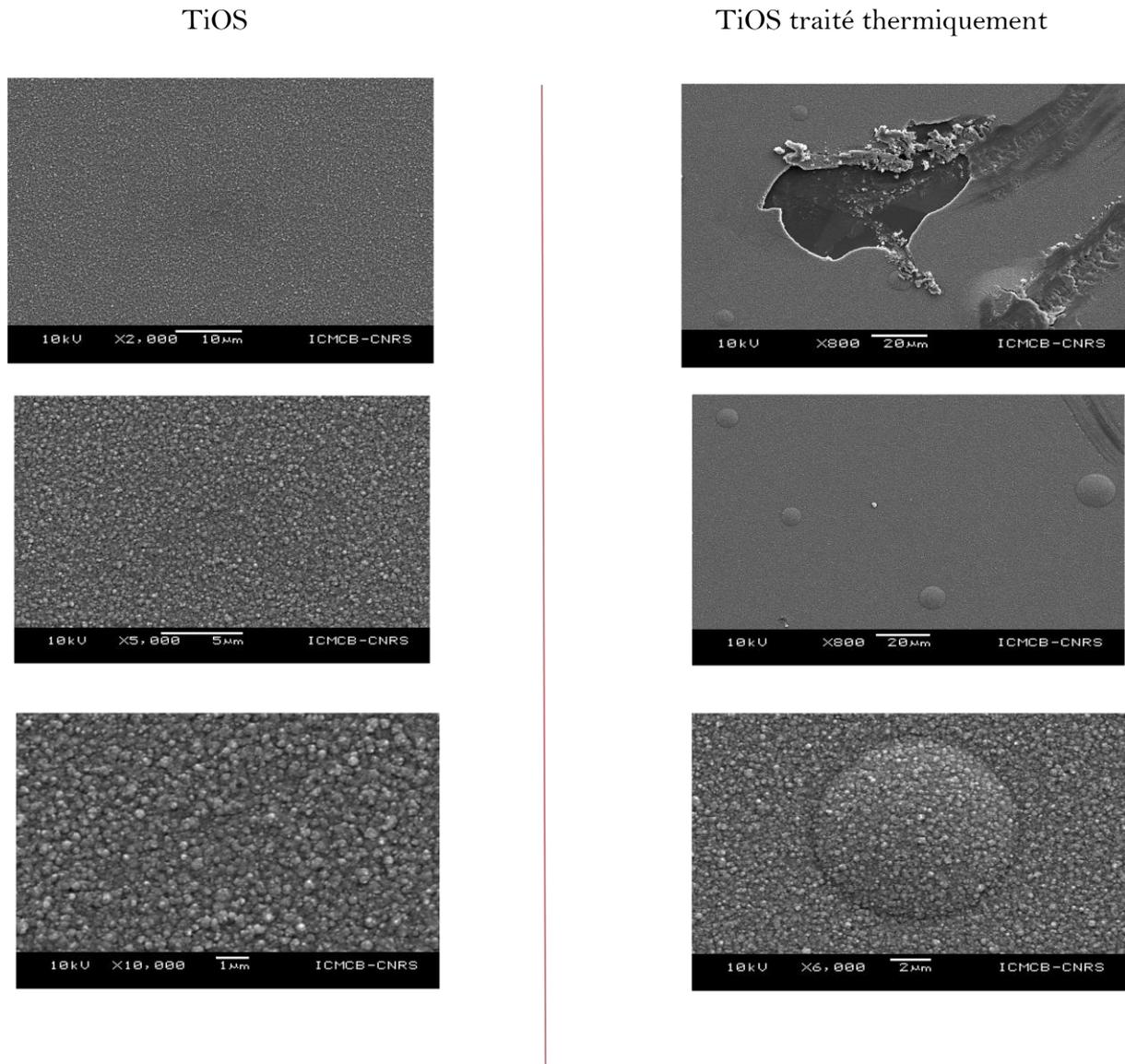


Figure V.12 : Images MEB de la surface du TiOS et du TiOS traité thermiquement

L'image haute résolution obtenue par TEM (figure V.13.a) montre que la couche mince de TiOS avant traitement thermique est amorphe (structure en peau d'orange caractéristique). Le traitement thermique semble induire la création de nanodomaines de TiS_2 d'environ 10 nm de diamètre (figure V.13.b).

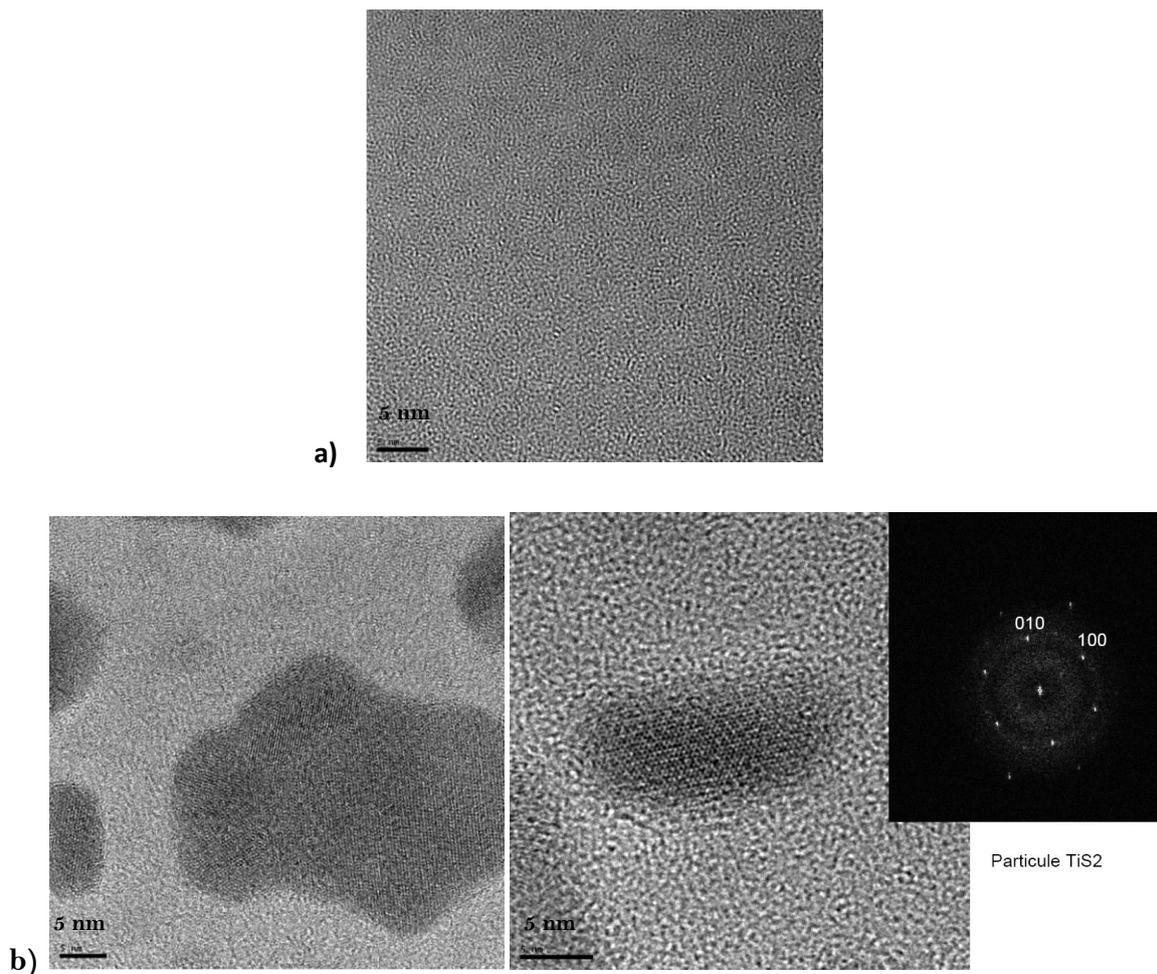


Figure V.13 : Image MET du TiOS (a) et du TiOS traité thermiquement (b)

Le TiOS, matériau d'électrode positive, présente des modifications de sa composition chimique et de sa morphologie avec le traitement thermique de type solder-reflow. Ainsi, une perte de soufre appartenant notamment aux paires disulfures se produit au cours du traitement thermique, vers 185 °C, et s'accompagne d'une perte d'adhérence. Les premières analyses MET haute résolution semblent également indiquer la formation de nanodomains cristallisés de TiS₂. Ces évolutions se traduisent par un comportement en cyclage très différent pour la couche mince traitée thermiquement. Ces résultats montrent que ce matériau est peu stable en température et pourrait être peu adapté aux contraintes de fabrication post-dépôt (« back-end »).

I.2. Electrolyte solide : LiPONB du CEA

L'appellation LiPONB est un terme générique qui décrit un électrolyte solide préparé sous azote pur par pulvérisation cathodique au CEA-Liten à partir d'une cible de Li₃PO₄ dopée par 5 % de bore [7].

La composition chimique des deux électrolytes (avant et après le traitement thermique) a été déterminée par des analyses RBS, ICP et par microsonde électronique (tableau V.4).

	Composition chimique
LiPONB non traité thermiquement	$\text{Li}_{3,62}\text{PO}_{3,61}\text{N}_{0,61}\text{B}_{0,07}$
LiPONB traité thermiquement	$\text{Li}_{3,59}\text{PO}_{3,58}\text{N}_{0,58}\text{B}_{0,06}$

Tableau V.4 : Composition chimique du LiPONB avant et après traitement thermique de type solder reflow

Conformément aux études menées sur les couches minces LiPON, LiPOM et LiPONM, nous ne constatons aucune évolution de la composition chimique, les différences constatées étant de l'ordre de l'incertitude des mesures.

Lors des analyses par spectroscopie Auger, du fait que les échantillons d'électrolyte sont isolants d'un point de vue électronique, ils ont été inclinés afin d'éviter la formation d'un dôme (qui rend l'analyse imprécise) qui peut se produire lorsque l'évacuation des charges est difficile. Pour éviter ce phénomène, l'échantillon peut être incliné ou métallisé pour faciliter l'évacuation des charges. Le profil en profondeur obtenu pour le LiPONB non traité thermiquement est illustré sur la figure V.14.

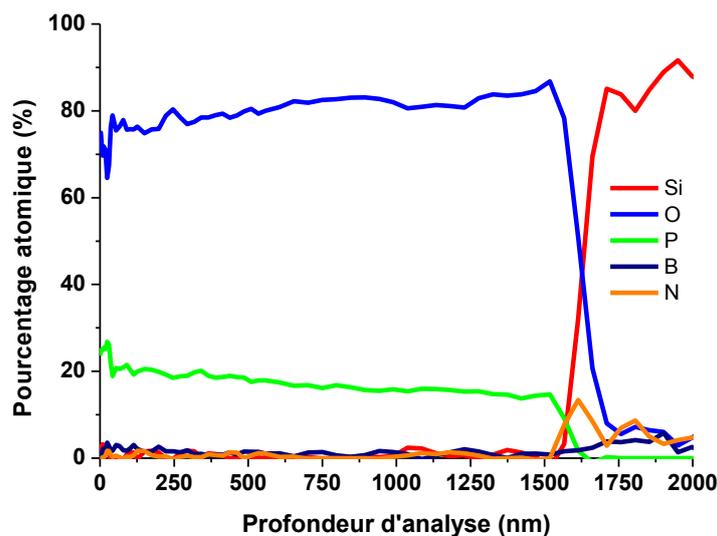


Figure V.14 : Evolution selon la profondeur de la composition chimique du LiPONB non traité thermiquement par spectroscopie Auger

La composition de l'échantillon est relativement homogène en profondeur sur toute l'épaisseur de la couche. Une diffusion d'azote dans le substrat silicium a été détectée. Elle pourrait être due au décapage ionique par les ions argon qui induit un échauffement local. La composition chimique du LiPONB traité thermiquement est relativement homogène en profondeur. Aucune diffusion d'azote n'a été détectée dans ce cas. Il est à noter que dans les conditions d'analyse, le lithium n'est pas observé et que l'azote est difficile à observer.

Une étude MET-EDS a été réalisée afin de comparer l'état de cristallinité et la composition des couches de LiPONB avant et après traitement thermique. La couche de LiPONB avant traitement thermique est amorphe comme le montre à la fois l'image haute résolution et le cliché de diffraction électronique associé où seuls deux anneaux de diffraction de faible intensité sont observés (figure V.15).

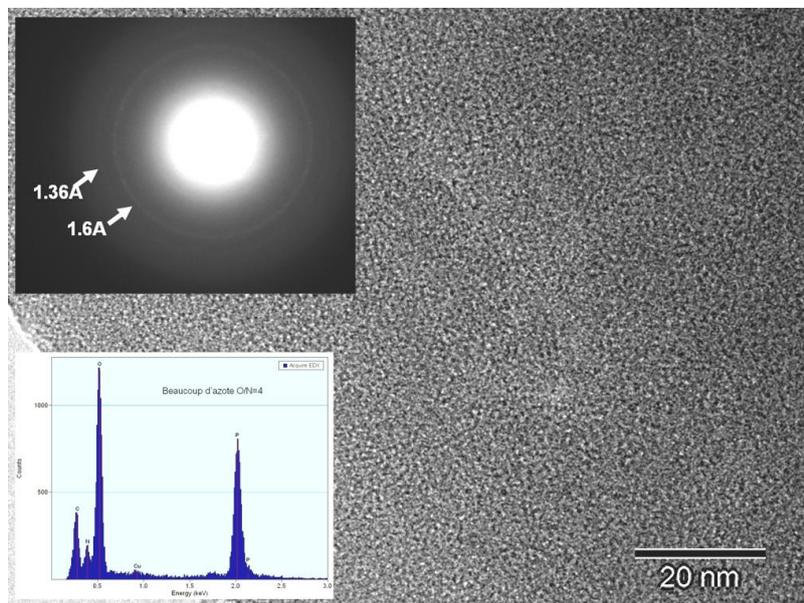


Figure V.15 : Image MET, cliché de diffraction électronique et analyse EDS du LiPONB non traité thermiquement

Après traitement, la cristallinité du film augmente légèrement, les anneaux de diffraction sont plus visibles et quelques nanodomains cristallisés commencent à apparaître (figure V.16). Le taux d'azote diminue mais l'on note également la présence d'une pollution par du soufre sur le spectre EDS qui peut expliquer cette chute d'azote. Le soufre peut provenir de la pollution de l'enceinte utilisée pour le traitement thermique par du TiOS. Cette pollution nous a conduit à utiliser deux enceintes différentes, l'une étant dédiée uniquement au TiOS.

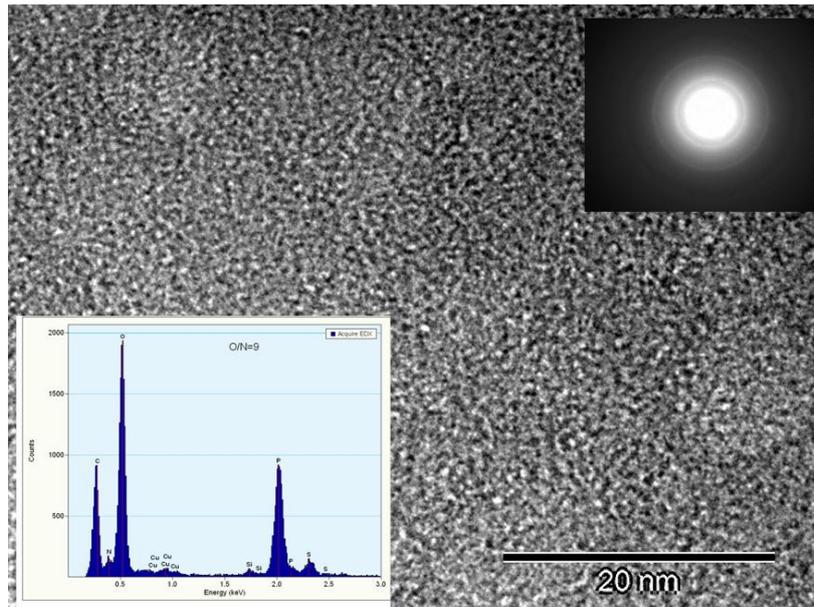


Figure V.16 : Image MET, cliché de diffraction électronique et analyse EDS du LiPONB traité thermiquement

Les analyses DSC menées sur une couche mince de LiPONB déposée sur un feuillard de fer doux ne font apparaître aucun phénomène thermique entre la température ambiante et 260 °C, température du solder-reflow, ce qui n'est pas surprenant puisque la température de transition vitreuse du LiPON est d'environ 330 °C. En l'absence de variation notable de composition chimique et de structure, des mesures d'impédance (figure V.17) ont montré que la conductivité ionique ainsi que l'énergie d'activation du LiPONB augmentent avec le traitement thermique (figure V.18).

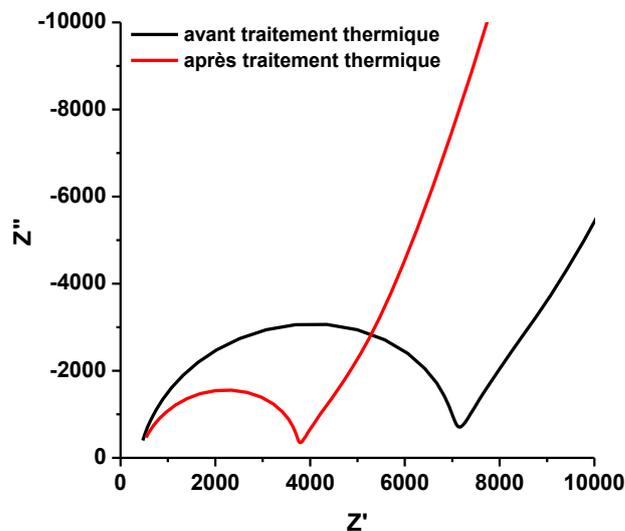


Figure V.17 : Spectres d'impédance à 25 °C d'une couche mince de LiPONB avant et après traitement thermique de type solder reflow

Ainsi, la conductivité ionique passe de $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C et l'énergie d'activation de $0,63 \text{ eV}$ à $0,77 \text{ eV}$. Cette augmentation de l'énergie d'activation a un effet néfaste pour une utilisation de la microbatterie à basse température (figure V.18).

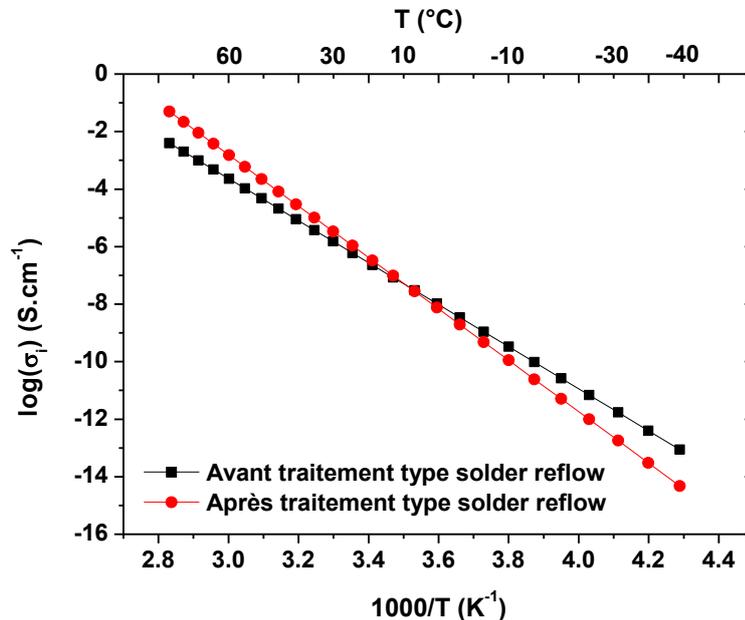


Figure V.18 : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température et de l'énergie d'activation pour le LiPONB avant et après traitement thermique de type solder reflow

L'évolution des performances du matériau suite au solder reflow provient probablement d'une modification de la structure locale comme nous avons pu le montrer sur des couches minces de type LiPON (cf chapitre III).

Le matériau d'électrolyte de type LiPONB subit une évolution au cours du traitement thermique se traduisant par une augmentation de sa conductivité ionique mais également de son énergie d'activation, ce qui peut être critique dans le cas où la microbatterie serait utilisée à basse température. Dans ce cas, il serait préférable de le remplacer par un matériau de type LiPOM décrit au chapitre IV.

I.3. Electrode négative : lithium métal

Le lithium présente une température de fusion de $180,5^\circ\text{C}$, bien inférieure à la température de 260°C atteinte lors du processus de soudage de type Solder-Reflow. Le lithium va donc fluer au cours du traitement thermique, et l'adhérence avec les couches minces en contact risque de diminuer. Par ailleurs sa réactivité vis-à-vis des couches minces sera probablement exacerbée. De manière extrême, en cas de défauts structuraux dans les

couches actives, le fluage du lithium peut même provoquer un court-circuit (figure V.19). De surcroît, il est impératif que l'encapsulation sur les bords de la microbatterie soit parfaite afin d'éviter tout décollement et un fluage du lithium vers l'extérieur du système.

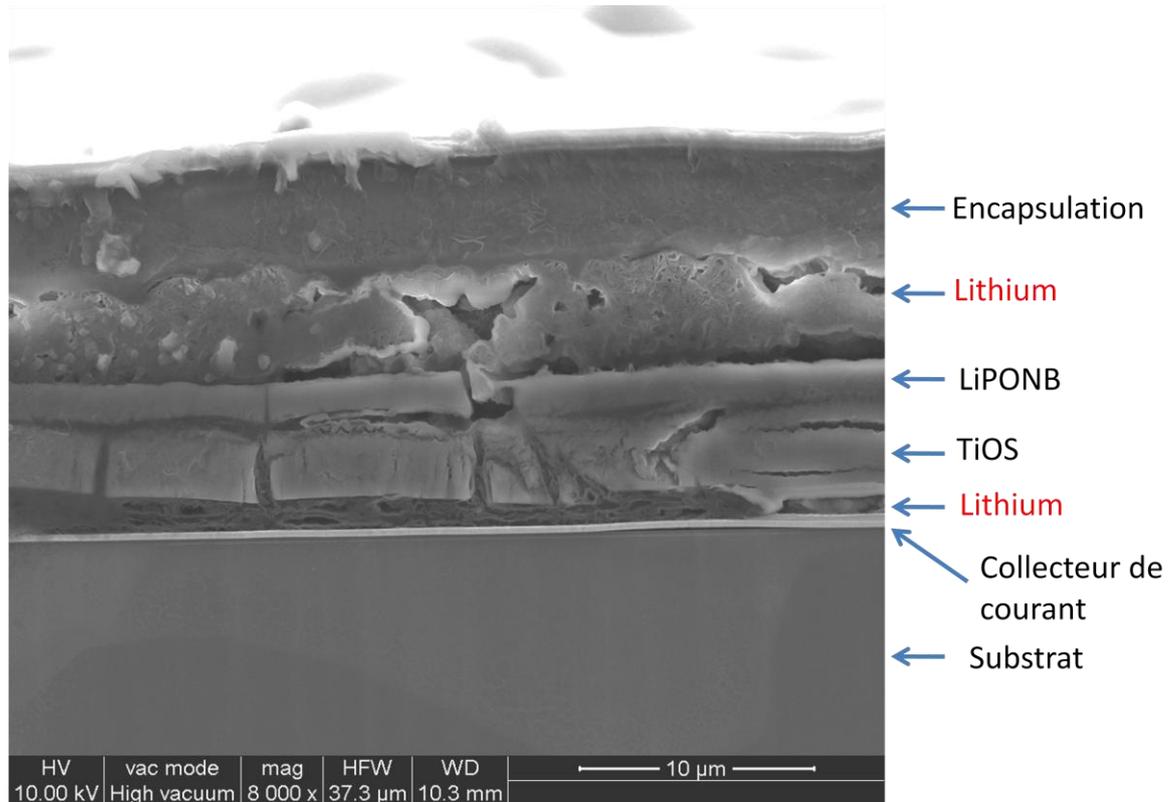


Figure V.19 : Image MEB de la tranche d'une microbatterie au lithium de type TiOS/LiPONB/Li ayant subi le traitement thermique de type solder-reflow

Par conséquent, il semble peu judicieux d'utiliser du lithium métallique dans une microbatterie devant être compatible avec le solder-reflow.

I.4. Conclusion

Les caractérisations physico-chimiques réalisées sur l'électrolyte LiPONB montrent que celui-ci ne subit pas de changements structuraux ou d'évolution de sa composition majeurs lors du passage au solder-reflow. En revanche, sa conductivité ionique augmente après le traitement thermique, mais son énergie d'activation croît également, ce qui n'est pas favorable pour une utilisation à basse température. Le TiOS présente quant à lui des changements de composition chimique et de morphologie avec la température. En effet, une perte de soufre se produit au cours du traitement thermique vers 185 °C, et s'accompagne d'une perte d'adhérence. Les premières analyses MET haute résolution semblent également indiquer la formation de nanodomains cristallisés de TiS_2 . Afin de mieux comprendre le

comportement électrochimique du TiOS après recuit, il est envisagé d'effectuer des analyses par MEB et par spectroscopie XPS. Néanmoins, les résultats obtenus sur les matériaux individuels permettent d'ores et déjà de conclure à l'inadaptation du système initial aux contraintes de fabrication post-dépôt (« back-end »). Ce constat implique dès lors une révision de l'architecture susceptible d'être compatible avec le profil thermique du solder-reflow. L'évolution de l'empilement envisagée est la suivante :

- microbatterie de type Li-ion avec une électrode négative constituée d'un élément alliable avec le lithium ayant une température de fusion supérieure à 270°C, comme le Si
- l'utilisation d'une électrode positive lithiée de type Li_xTiOS susceptible d'être plus stable thermiquement

De ce fait, la caractérisation des matériaux individuels devra être poursuivie pour évaluer la pertinence de ces choix, parallèlement à l'étude des interfaces et du système complet.

II. Etude des interfaces

L'étude des interfaces notamment électrode/électrolyte est fondamentale pour interpréter certaines défaillances des microbatteries tout solide. En effet, lors du dépôt d'une couche mince sur une autre, lors du traitement thermique ou lors du cyclage de la microbatterie, certains éléments d'une couche peuvent migrer dans une couche voisine et une interphase est susceptible de se former à l'interface entre les deux couches. Le risque encouru par la formation de cette interphase est l'augmentation de la résistance interne de la microbatterie, la diminution de la mobilité des ions lithium, ce qui entraîne alors une diminution des performances électrochimiques de la microbatterie.

Après avoir vérifié l'efficacité des couches barrières, nous avons focalisé notre étude sur l'interface entre le matériau d'électrode positive et l'électrolyte, et l'interface entre le matériau d'électrode négative et l'électrolyte.

Afin de mettre en évidence la création d'une ou plusieurs interphases au niveau des couches actives de la microbatterie, il est possible d'utiliser la spectroscopie d'impédance complexe qui est une méthode indirecte. En effet, la présence d'un demi-cercle supplémentaire, en plus de celui caractéristique de l'électrolyte peut rendre compte de la présence d'une interphase. Néanmoins si cette interphase est très fine et peu résistive, le

demi-cercle supplémentaire peut ne pas être observé. De plus, avec le système complet, cette méthode ne permet pas de savoir si cette interphase est localisée à l'interface électrolyte/électrode négative ou électrode positive et de la caractériser chimiquement.

Pour obtenir des informations sur sa composition chimique, une des méthodes qui serait utilisable est la spectroscopie Auger qui permet de suivre l'évolution quantitative en profondeur des différents éléments chimiques constituant les différentes couches. Ainsi, il serait possible de détecter et d'analyser chimiquement les diverses interphases. Néanmoins, la nature chimique très différente des diverses couches de l'empilement ainsi que la présence de couches isolantes rendent l'analyse difficile. Nous avons pu mettre en évidence une couche mince d'interphase dont l'épaisseur avoisinait la centaine de nanomètres avec cette méthode. Néanmoins, si la couche d'interphase créée est très fine (quelques nanomètres), il est peu probable qu'elle puisse être mise en évidence par spectroscopie Auger.

C'est pourquoi, nous avons choisi d'effectuer l'étude des interfaces par les spectroscopies XPS et RBS.

II.1. Etude de l'interface TiOS/LiPONB

Dans la littérature [8-11], quelques études RBS ont été menées sur les interfaces de systèmes multicouches métalliques ou d'oxydes. Certaines d'entre elles ont pu mettre en évidence la présence d'une interphase d'une épaisseur de 2 nm en faisant varier l'angle du faisceau incident par rapport à la normale de l'échantillon de manière à augmenter l'épaisseur sondée.

En revanche, aucune étude de ce type n'a été menée sur un empilement multicouches de type microbatterie. Dans un premier temps, l'étude de l'interface entre l'électrolyte solide LiPONB et l'électrode positive TiOS a été menée par spectroscopie RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) au CENBG, sur la plateforme AIFIRA. Il a été tout d'abord nécessaire d'optimiser l'angle d'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau d'ion $^4\text{He}^+$ afin d'accéder à la meilleure résolution du spectre. L'empilement suivant : substrat en carbone vitreux/TiOS 100 nm/LiPONB 100 nm a été étudié.

Le spectre relatif à l'empilement non traité thermiquement est présenté sur la figure V.20, la courbe expérimentale correspondant aux ronds rouges et la simulation correspondant au trait continu bleu.

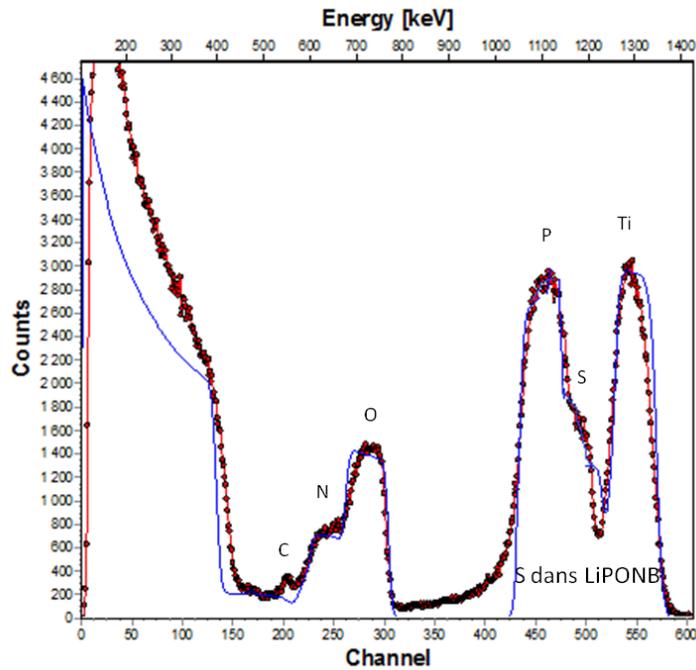


Figure V.20 : Spectre RBS de l'empilement C/TiOS (100 nm)/LiPONB (100 nm) non traité thermiquement

Pour cette analyse, il a été nécessaire d'incliner l'échantillon de 60° par rapport à la normale au faisceau incident. Afin de simuler au mieux le spectre à l'aide du logiciel SIMNRA, du soufre a du être ajouté dans la composition de la couche de LiPONB (4% atomique). Le dépôt de l'électrolyte sur le TiOS semble donc induire une diffusion de soufre dans la couche d'électrolyte solide.

Un échantillon équivalent ayant subi le solder-reflow a également été analysé par spectroscopie RBS (figure V.21). L'analyse est réalisée avec un angle d'incidence du faisceau dévié de 30° par rapport à la normale de l'échantillon. Lors de l'étude portant sur la stabilité des matériaux individuels, une perte de soufre avait été observée lors du traitement thermique du TiOS. La simulation nous indique qu'environ 20 % de soufre (% atomique) est présent dans la couche d'électrolyte et qu'une interphase de quelques nanomètres d'épaisseur comportant du lithium, de l'oxygène et du soufre existe à l'interface entre l'électrode positive et le LiPONB. Si l'on se réfère à la littérature, l'apport de soufre dans le LiPONB serait plutôt bénéfique, introduisant une légère augmentation de la conductivité [12-15]. Cependant, la perte de soufre dans le TiOS est susceptible d'entraîner une diminution des performances de l'électrode positive car les paires disulfures participent aux processus redox lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium [5, 6].

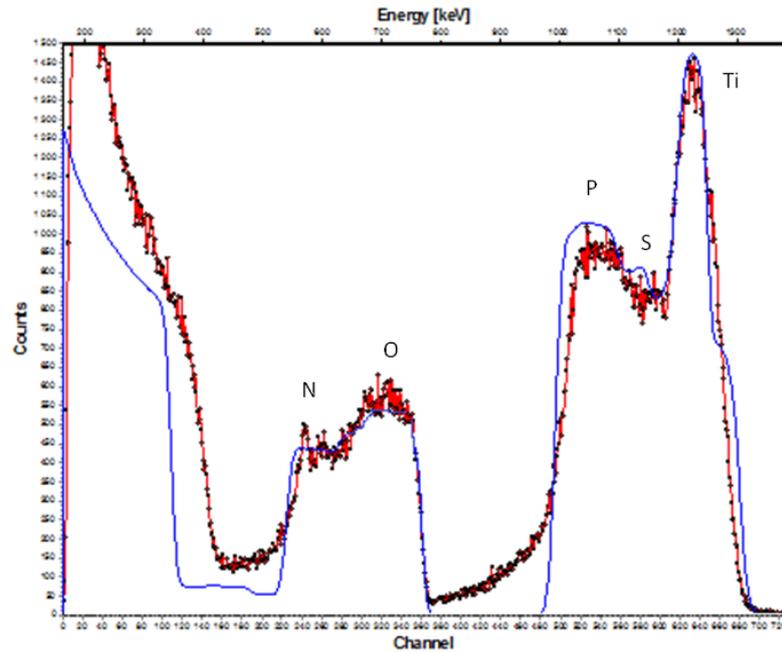


Figure V.21 : Spectre RBS du l'empilement C/TiOS (100 nm)/LiPONB (100 nm) traité thermiquement

II.2. Etude de l'interface entre l'électrode négative et l'électrolyte solide LiPONB

II.2.1. Interface LiPONB/Li

Comme nous l'avons mentionné, la configuration initiale du système, à savoir TiOS/LiPONB/Li n'est pas adaptée aux contraintes de fabrication post-dépôt (« back-end »). Nous avons choisi de confirmer ces premiers résultats en étudiant l'interface LiPONB/Li.

Une analyse thermique par DSC (Differential Scanning Calorimetry) a été réalisée sur l'échantillon suivant : substrat Fe/LiPONB/Li. De part la présence de lithium métallique, nous avons dû fabriquer des creusets spécifiques, les creusets standards en aluminium ne pouvant pas être utilisés car ce dernier est susceptible de former un alliage avec le lithium. Ainsi, un creuset en fer doux qui sert de barrière entre le lithium métallique et l'aluminium est inséré dans le creuset en aluminium qui est ensuite serti pour le rendre étanche (figure V.22). Il faut noter que les creusets en fer doux ne peuvent pas être sertis ni soudés. Ces creusets ont été adaptés en collaboration avec B. Guillaume (atelier de l'ICMCB).

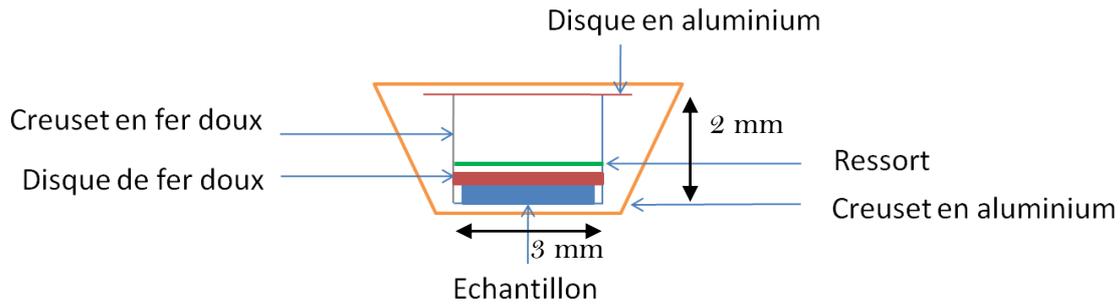


Figure V.22 : Creuset en fer doux utilisé pour l'analyse DSC d'échantillons contenant du lithium métallique

L'échantillon est découpé en boîte à gants et placé dans un creuset en fer doux. Un disque de fer doux ainsi qu'un ressort sont ajoutés pour éviter tout déplacement de l'échantillon lors du transport ou de l'analyse. Le tout est inséré dans un creuset standard en aluminium. Afin d'éviter toute fissuration due au contact entre les bords du creuset en fer doux et le couvercle du creuset en aluminium lors du sertissage, un disque en aluminium est ajouté. Le design ainsi que les épaisseurs ont été optimisés de manière à conserver une certaine rigidité à l'ensemble tout en limitant la masse de l'ensemble afin de pouvoir observer les phénomènes thermiques.

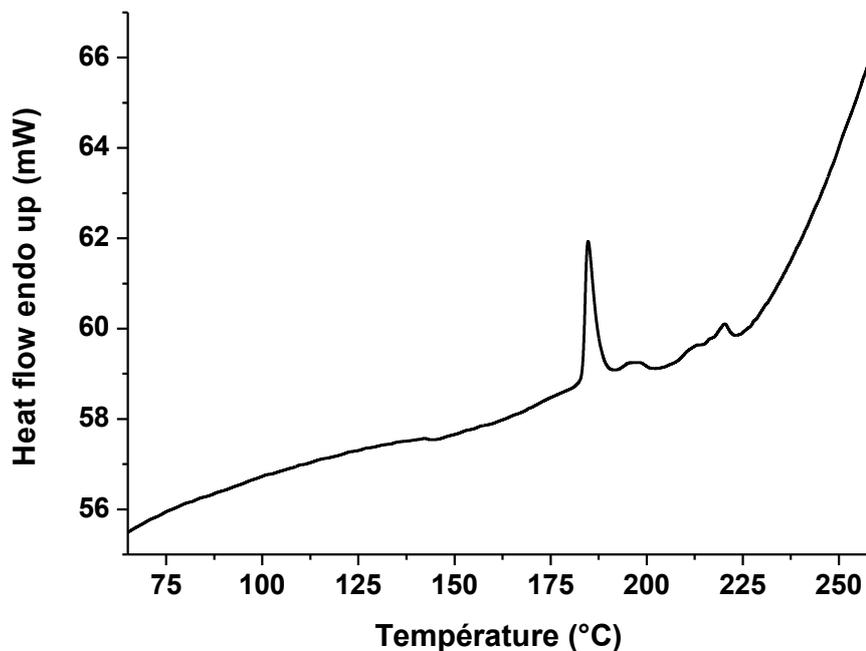


Figure V.23 : Thermogramme DSC de l'empilement Fe/LiPONB/Li

L'échantillon analysé par DSC (figure V.23) a subi une montée en température de 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 260 °C. Différents pics endothermiques sont observés. Le pic le plus intense vers 180 °C correspond à la fusion du lithium métallique, les autres pics observés à plus hautes températures proviennent probablement d'une réaction entre le lithium et le LiPONB. Cette interface serait donc peu stable thermiquement. Cette étude confirme bien la non-compatibilité du lithium métallique comme électrode négative vis-à-vis du processus de solder-reflow.

II.2.2. Interface Si/LiPONB

a. Analyses RBS

L'empilement étudié est le suivant : substrat C vitreux/LiPONB (100 nm)/Si (100 nm). Les spectres RBS correspondant à l'empilement non traité thermiquement (a) et traité thermiquement (b) sont représentés sur la figure V.24.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que les deux spectres sont quasiment identiques. Par conséquent, le traitement thermique semble avoir peu d'influence. Afin de simuler au mieux ces deux spectres, il a fallu :

- ajouter de l'Ar et de l'O dans la couche de Si
- ajouter de l'Ar dans le LiPONB

L'argon et l'oxygène présents dans la couche de silicium sont incorporés lors du dépôt de la couche mince effectué sous plasma d'argon (respectivement 3 % et 27 % en pourcentage atomique pour l'échantillon non traité thermiquement). Le dépôt de l'électrolyte ayant été effectué au préalable, il est possible qu'il reste de l'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation.

Le dépôt de la couche mince de LiPONB se fait à partir d'une cible de Li₃PO₄ sous azote pur, la présence d'argon dans cette couche (1% en pourcentage atomique) provient probablement du processus de dépôt utilisé pour préparer la couche mince de silicium, qui est réalisé sous argon.

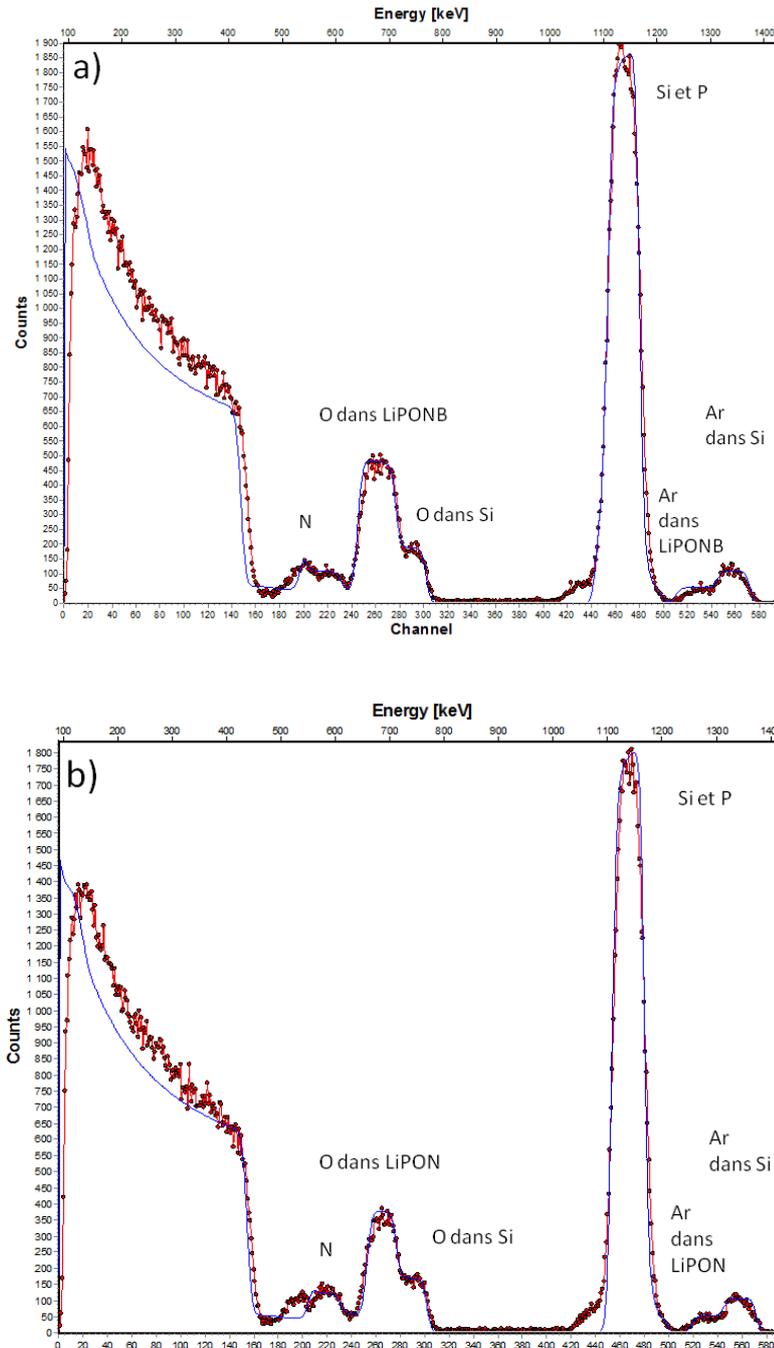


Figure V.24 : Spectres RBS de l'empilement C/LiPONB/Si non traité thermiquement (a) et traité thermiquement (b)

b. Analyses XPS

Sachant que la spectroscopie XPS est une technique d'extrême surface qui permet d'effectuer une analyse de l'environnement des espèces en présence sur environ 5 nm, elle est particulièrement adaptée à l'analyse des interfaces. Quelques études ont été menées sur la formation d'interphases au cours du cyclage sur des couches minces en électrolyte liquide

[16]. Peu d'études ont été menées jusqu'à présent sur des empilements tout solide en raison de la difficulté d'accéder aux différentes couches. Plusieurs voies d'étude ont été envisagées.

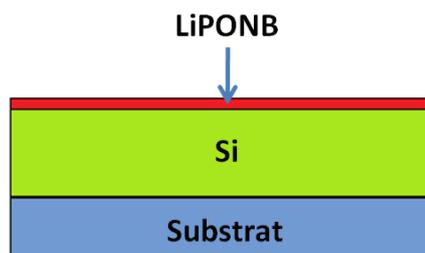
Il n'a pas été possible d'analyser l'échantillon sur la tranche car l'épaisseur des couches minces dans la microbatterie est bien inférieure à la taille du faisceau X utilisé pour effectuer l'analyse (de l'ordre de 150 μm).

Nous avons envisagé la possibilité d'effectuer un décapage mécanique sous ultra vide (le décapage ionique n'étant pas envisageable car il risque de modifier les états d'oxydation des différents éléments et donc de fausser les analyses). Cependant, avec cette méthode il est difficile de stopper le décapage au niveau de l'interface. Par ailleurs, il est quasiment impossible de décaper la couche d'électrolyte qui est très adhérente. L'utilisation d'un canon polyatomique aurait pu être envisagée mais le spectromètre XPS de l'IPREM n'en dispose pas encore.

La solution idéale aurait consisté à réaliser des analyses in-situ en cours de dépôt. Ceci nécessite l'utilisation d'un spectromètre XPS connecté sous ultra-vide à une machine de dépôt de couches minces, ce que nous ne possédons pas.

L'alternative retenue consiste à préparer plusieurs échantillons avec différentes épaisseurs de la couche mince supérieure afin de pouvoir accéder à l'interface (figure V.25). Sachant que la spectroscopie XPS est une technique d'extrême surface qui sonde environ 5nm, nous avons préparé différents empilements de type Si (substrat)/Si (100 nm)/LiPONB en variant l'épaisseur du dépôt de LiPONB (respectivement égale à 1, 3 et 6 nm) afin de pouvoir accéder à la couche de LiPONB seule (épaisseur de 6 nm) ou bien à l'interface entre le LiPONB et le silicium (épaisseur de 1 – 3 nm), ce qui est plus simple à mettre en œuvre que le dépôt unique d'une couche d'épaisseur variable. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur le pic de cœur N1s de l'azote.

a) Couche supérieure de 1 – 3 nm



b) Couche supérieure de 6 nm

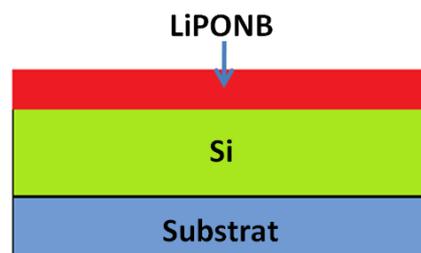


Figure V.25 : Echantillonnage pour l'analyse d'une interface dans un système tout solide :
 a) l'analyse XPS permet de sonder les deux couches minces et par conséquent l'interface,
 b) l'analyse XPS permet l'étude uniquement de la couche mince de LiPONB

Comme nous pouvons le voir sur la figure V.26, le pic de cœur N1s de l'azote dans le LiPONB peut être décomposé en deux composantes :

- une composante à basse énergie de liaison localisée à 397,8 eV qui correspond à un azote lié par une simple liaison et une double liaison à deux atomes de phosphore. Cette composante est notée comme précédemment N1,
- une composante N2 localisée à 399,4 eV qui correspond à un azote lié à trois atomes de phosphore par des simples liaisons.

La composante N1 est majoritaire dans le LiPONB réalisée au CEA LITEN. Les deux spectres du pic de cœur N1s du LiPONB déposé sur un wafer de silicium (substrat) sont identiques indépendamment de l'épaisseur de la couche mince considérée ((a) 1 nm et b) 6 nm). La structure locale se conserve sur toute l'épaisseur de la couche mince.

Si l'on considère l'empilement suivant Si (substrat)/Si/LiPONB, pour la couche de 6 nm de LiPONB déposée sur la couche d'électrode négative de 100 nm (figure V.27.c), le spectre est identique à celui obtenu précédemment pour une couche de LiPONB d'épaisseur comparable déposée sur un wafer de Si. En revanche, pour les couches de LiPONB de plus faible épaisseur, la signature est différente. La composante N2 est cette fois majoritaire. Les résultats montrent que l'environnement de l'azote a été modifié et qu'une interphase se serait formée à l'interface entre la couche mince de silicium (électrode négative) et le LiPONB.

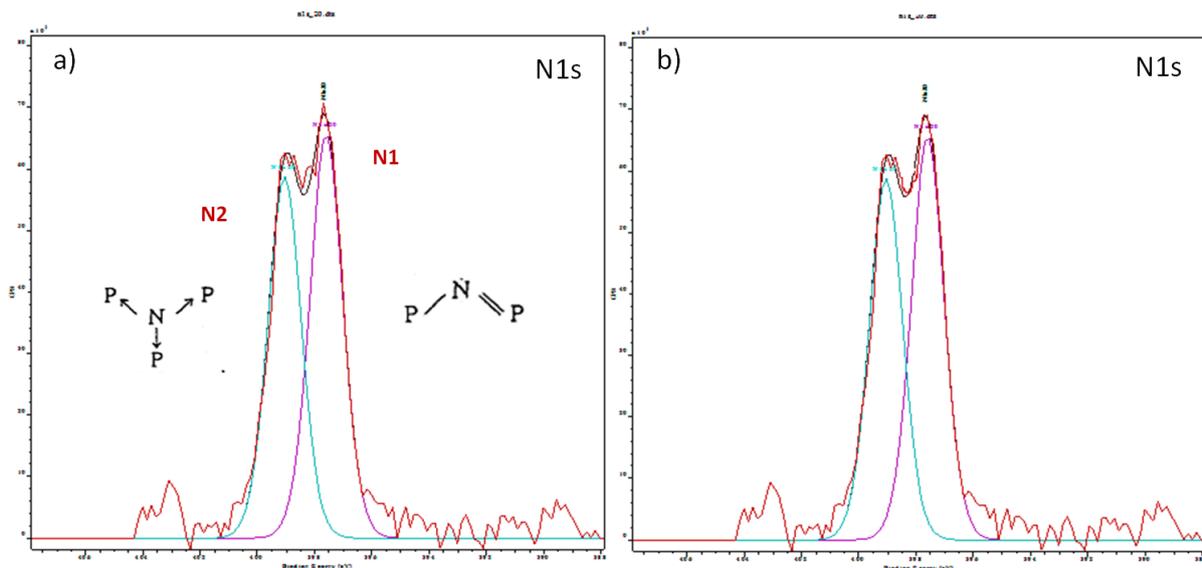


Figure V.26 : Spectre XPS des pics de cœur N1s d'un dépôt de LiPONB de 1 nm (a) et de 6 nm (b) sur un wafer de silicium

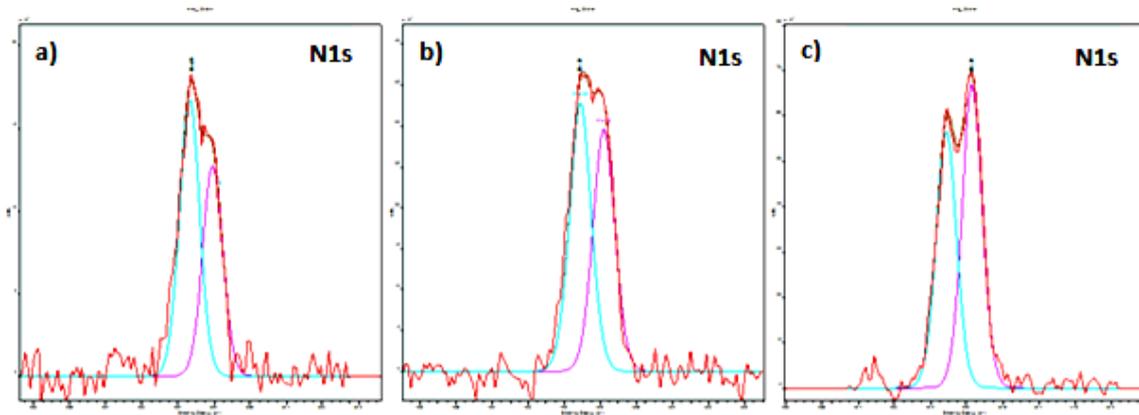


Figure V.27 : Spectres XPS du pic de cœur N1s d'une couche mince de LiPONB de 1 nm (a), de 3 nm (b) et de 6 nm (c) déposée sur une couche mince de 100 nm de Si

Des analyses similaires sont en cours pour déterminer l'effet du traitement thermique

II.3. Conclusion

Les différentes analyses menées sur les interfaces électrode positive/électrolyte et électrode négative/électrolyte de l'empilement initial (TiOS/LiPONB/Li) semblent confirmer l'inadaptation de ce dernier. En effet, l'utilisation du TiOS en tant qu'électrode positive conduit à la formation d'une interphase avec l'électrolyte solide et à la diffusion de soufre dans ce dernier. La fusion du lithium engendrée par le processus de solder-reflow induit une réaction avec l'électrolyte. L'analyse par spectroscopie RBS du système bi-couches LiPONB/Si ne montre pas d'évolution au cours du traitement thermique. En revanche, l'analyse par spectroscopie XPS indique une modification de la proportion des composantes N1 et N2 pour le pic de cœur N1s suggérant la formation d'une interphase extrêmement fine. Les analyses actuelles semblent montrer que cette interphase ne serait pas préjudiciable aux performances de la microbatterie.

III. Etude des microbatteries complètes

Il est relativement complexe de caractériser une microbatterie complète. Néanmoins, plusieurs techniques d'analyses semblent être adaptées :

- la spectroscopie Auger qui permet de suivre la teneur de différents éléments chimiques en fonction de la profondeur,

- la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) qui permet de visualiser la morphologie des différentes couches de l'empilement. Couplée à un EDS (Energy Dispersive Spectrometry), elle permet de cartographier chimiquement l'empilement,
- le cyclage galvanostatique et la voltamétrie cyclique qui permettent d'appréhender les performances électrochimiques de la microbatterie.

Il faut noter que le Pr. Dupont du LRCS d'Amiens a réussi récemment à étudier des empilements de type microbatterie par MET [17].

III.1. Mise au point d'une méthode d'échantillonnage

Nous avons tout d'abord tenté de caractériser chimiquement les différentes couches de la microbatterie complète par spectroscopie Auger. Lors du décapage par un faisceau d'ions argon, la présence de couches électriquement isolantes induit une accumulation de charges qui perturbe les analyses et provoque l'échauffement des couches inférieures et donc leur craquellement ; les profils en profondeur ne sont alors plus exploitables. Il a donc été envisagé de réaliser un profil en ligne sur la tranche de la microbatterie, l'échantillon pouvant se déplacer sur 20 μm alors que le faisceau d'ions argon reste fixe. Cette analyse n'est cependant possible que si la tranche est peu rugueuse et que les différentes couches ne se recouvrent pas.

Si l'on casse la microbatterie afin d'observer la tranche par microscopie à balayage, nous constatons que la coupe est irrégulière. Certaines couches se recouvrent mutuellement, se délaminent ou se décollent (figure V.28). Il s'avère nécessaire de préparer soigneusement la tranche de nos microbatteries afin de pouvoir la caractériser. Différents modes de préparation ont été envisagés :

- l'abrasion mécanique : cette méthode de préparation induit une surface rugueuse avec des stries, ce qui n'est pas adapté à une analyse par spectroscopie Auger,
- le microtome : cette méthode de préparation nécessite une mise en œuvre longue et minutieuse,
- le cross-polisher : cette méthode de préparation est relativement aisée et semble bien adaptée pour une analyse par MEB et par spectroscopie Auger.

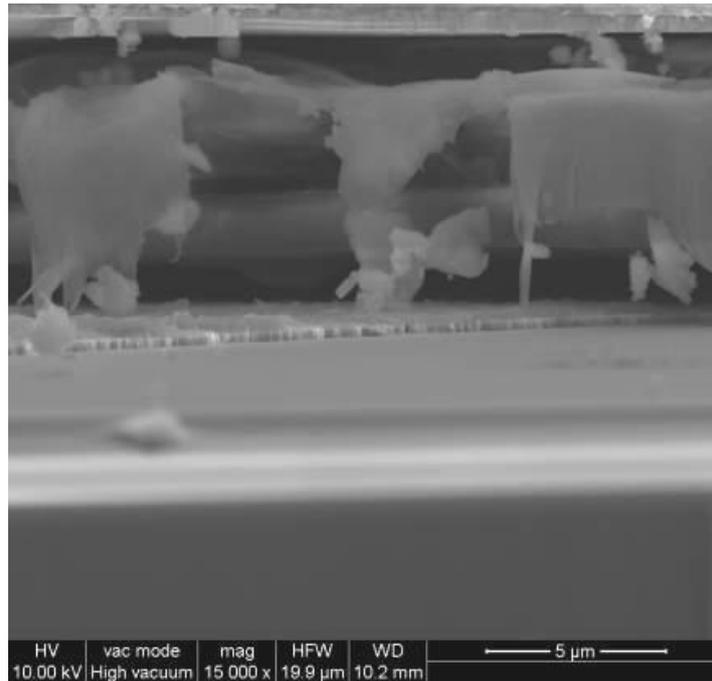


Figure V.28 : Image MEB de la tranche d'une microbatterie sans préparation particulière

Le cross-polisher utilise un faisceau large d'ions argon qui vient décaper la tranche de l'échantillon (figure V.29). L'échantillon est fixé sur un porte-substrat au moyen d'une colle qu'il est nécessaire de chauffer ($\approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 20 s).

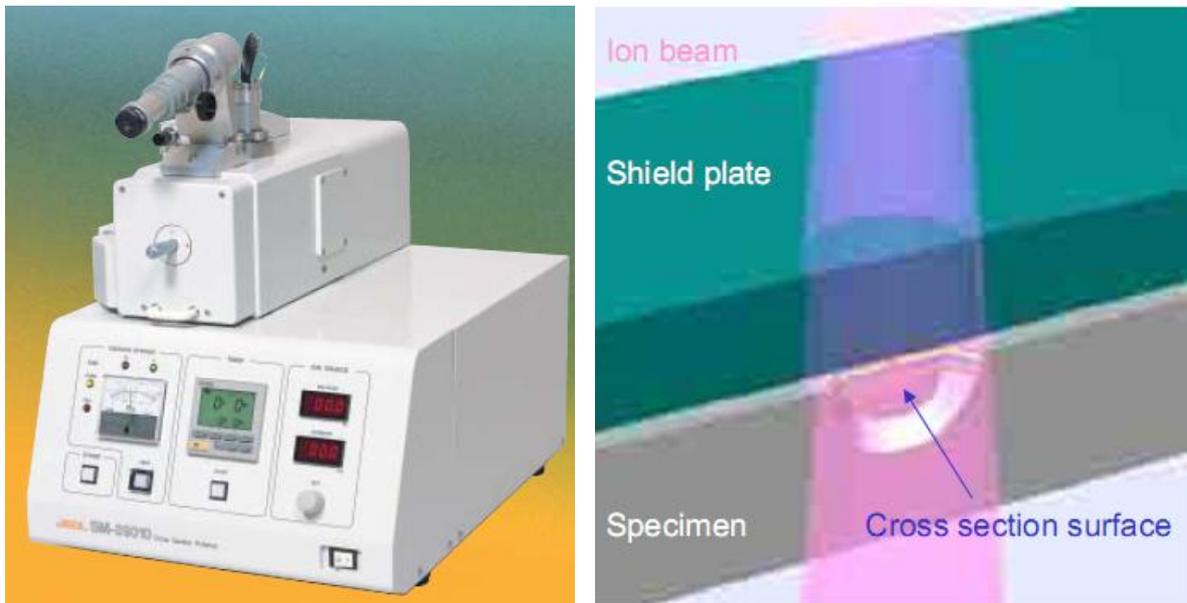


Figure V.29 : Photographie d'un cross-polisher et schéma de principe

L'utilisation de cette colle et une tension du faisceau d'ions argon trop forte provoque un fluage modéré du lithium du fait d'un échauffement local. L'optimisation de la tension du faisceau d'ions argon permet d'éviter ce phénomène (figure V. 30). Cette préparation d'échantillons a été effectuée au LCTS (Laboratoire des Composites Thermostructuraux de Bordeaux) avec la collaboration de P. Weissbecker.

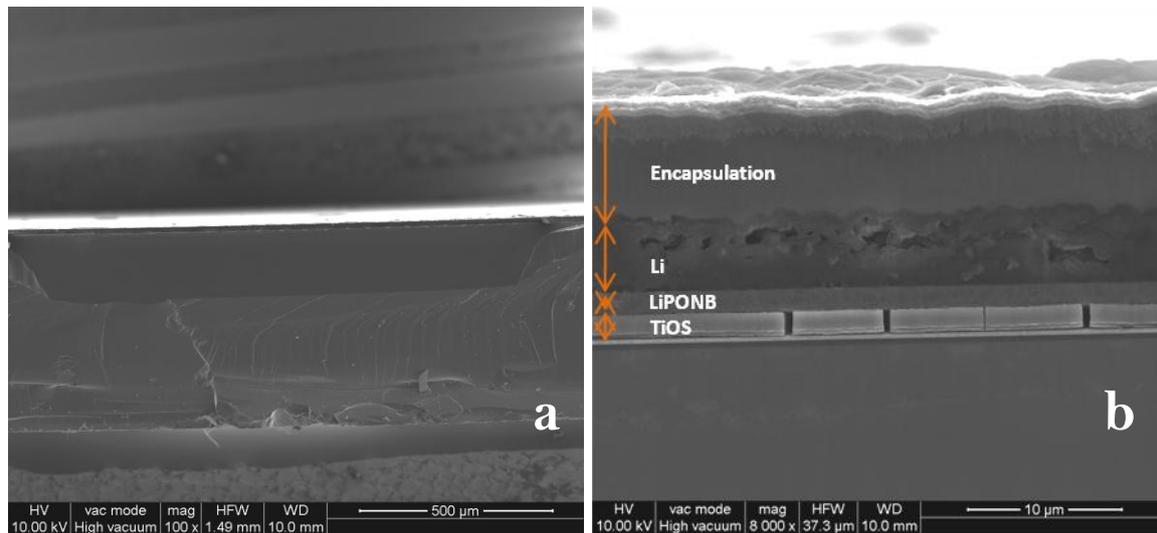


Figure V.30 : Images MEB de la tranche d'une microbatterie TiOS/LiPONB/Li préparée par cross-polisher, a) image large permettant de visualiser la zone de décapage, b) image de la zone préparée

La préparation de la tranche d'une microbatterie par cross-polisher nous permet une observation très nette de l'empilement complet sans recouvrement des couches par le polymère utilisé pour l'encapsulation.

III.2. Exemple 1 : Etude de la concurrence : microbatterie Front Edge Technology

La méthode d'échantillonnage ayant été validée, nous avons procédé dans le cadre du benchmarking à l'analyse post-mortem d'une microbatterie de la concurrence, en l'occurrence de la société Front-Edge Technology (figure V.31) dans le but d'étudier l'empilement de cette microbatterie. Ainsi, nous avons réalisé une analyse par MEB-EDS sur la tranche afin d'étudier la morphologie mais également la nature chimique des différents constituants. L'échantillon a été préparé à l'aide du cross-polisher sous une tension de 3 kV pendant 18 h.

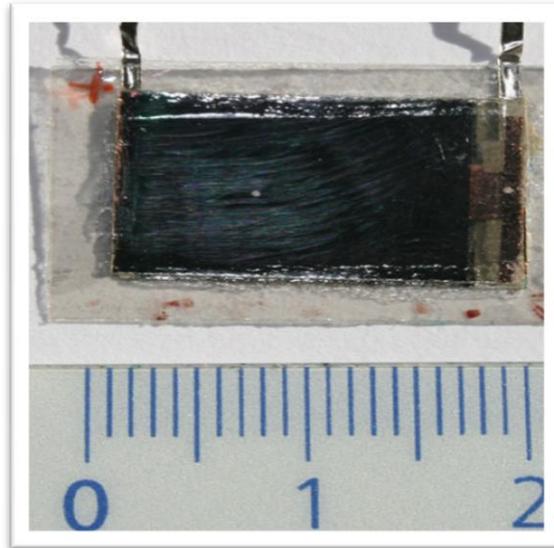


Figure V.31 : Photographie d'une microbatterie de la société Front Edge Technology

D'après l'image obtenue par les électrons rétrodiffusés, plus la zone apparaît brillante, plus l'élément contenu dans cette zone est lourd. La nuance des niveaux de gris est identique de part et d'autre du centre de l'échantillon, tout comme la morphologie (figure V.32). Ainsi, nous sommes en présence d'une structure symétrique, correspondant à deux microbatteries empilées (ce qui a été confirmé par EDS).

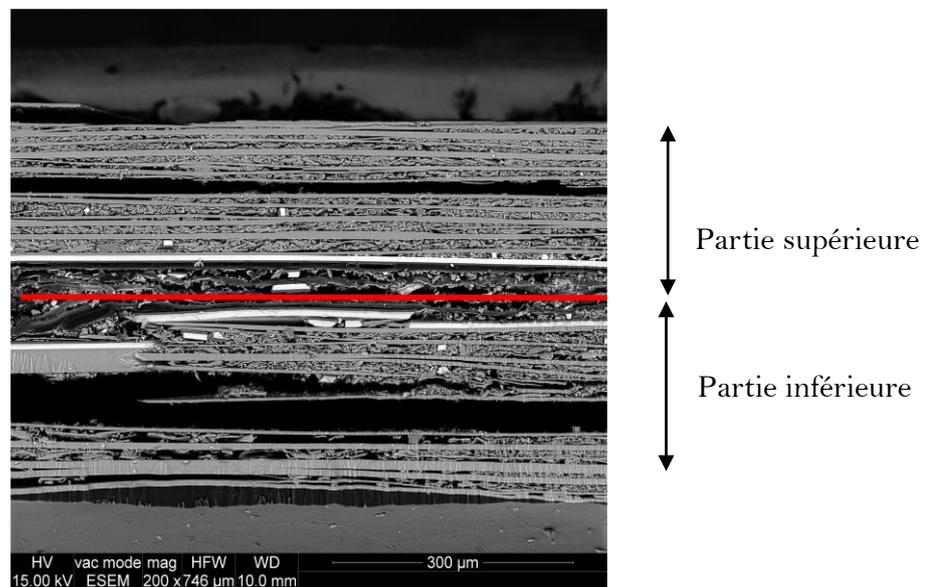


Figure V.32 : Image MEB de la tranche de la microbatterie préparée par cross-polisher

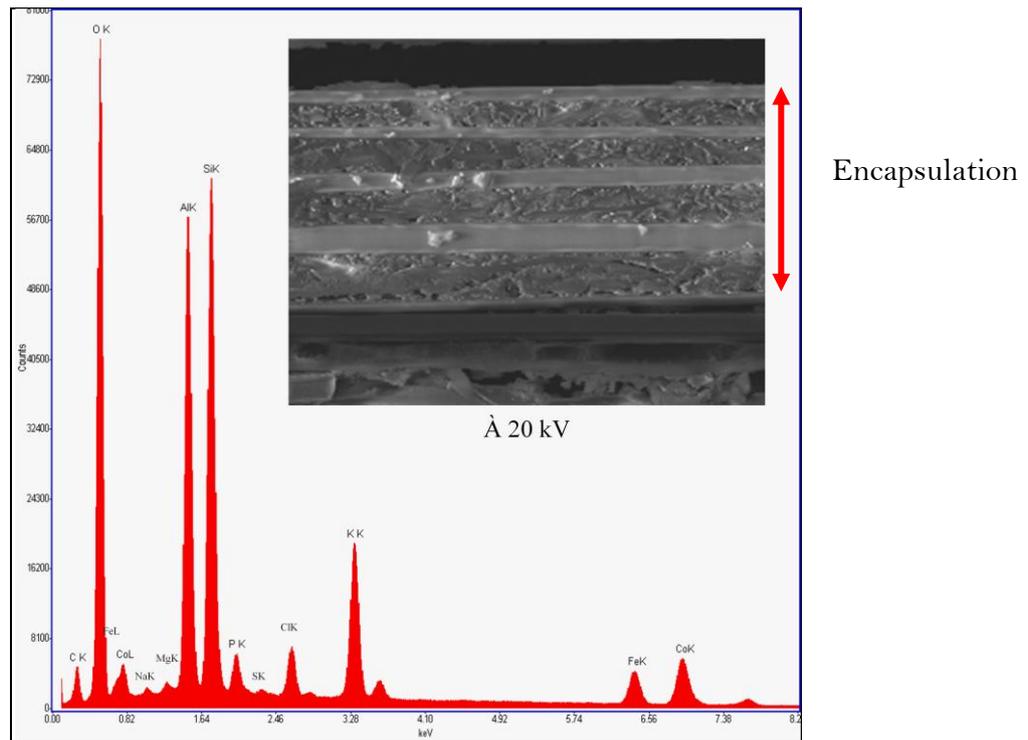


Figure V.33 : Analyse chimique globale par EDX

Nous ne montrerons dans la suite que l'analyse de la partie supérieure de l'empilement qui a été effectuée par EDS. L'analyse globale de la composition (figure V.33) a été réalisée sous un faisceau d'électrons à 20 kV. La position énergétique de chacun des pics est comparée à la base de données de manière à identifier l'élément chimique correspondant. L'empilement contient majoritairement de l'aluminium (Al), du carbone (C), du cobalt (Co), du fer (Fe), du potassium (K), de l'oxygène (O), du phosphore (P) ainsi que du silicium (Si). Une accumulation longue, soit 30 minutes, permet de cartographier chimiquement l'échantillon, c'est-à-dire de repérer précisément les zones contenant tel ou tel élément (figure V.34). Par une simple analyse en ligne, il nous est alors possible de remonter à la composition de chacune des couches de l'empilement.

L'électrode positive est constituée LiCoO_2 , l'électrolyte est à base de LiPON et l'électrode négative est probablement du Li (forte augmentation du taux d'oxygène traduisant l'existence d'un oxyde de lithium ou d'un hydroxyde formé lors du passage à l'air lors de la préparation au Cross-Polisher). Le centre de l'échantillon est un polymère (forte présence de carbone) (figure V.35).

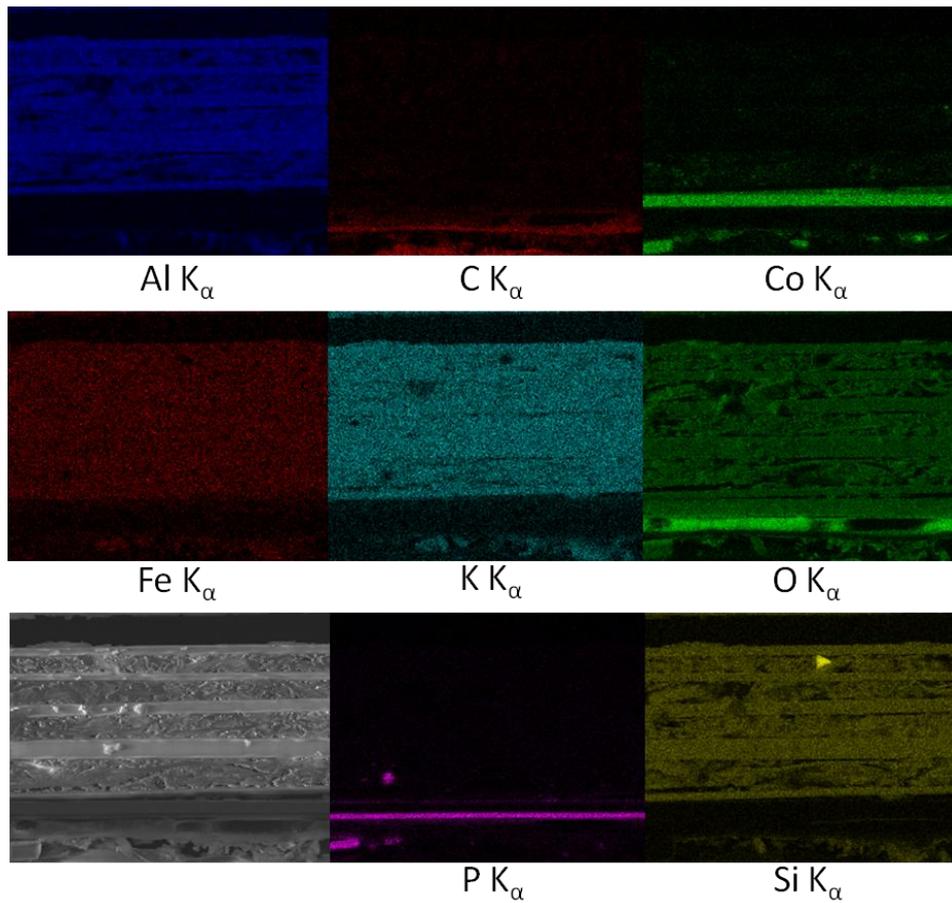


Figure V.34 : Cartographie chimique par MEB-EDS de la tranche d'une microbatterie de la société Front-Edge Technology

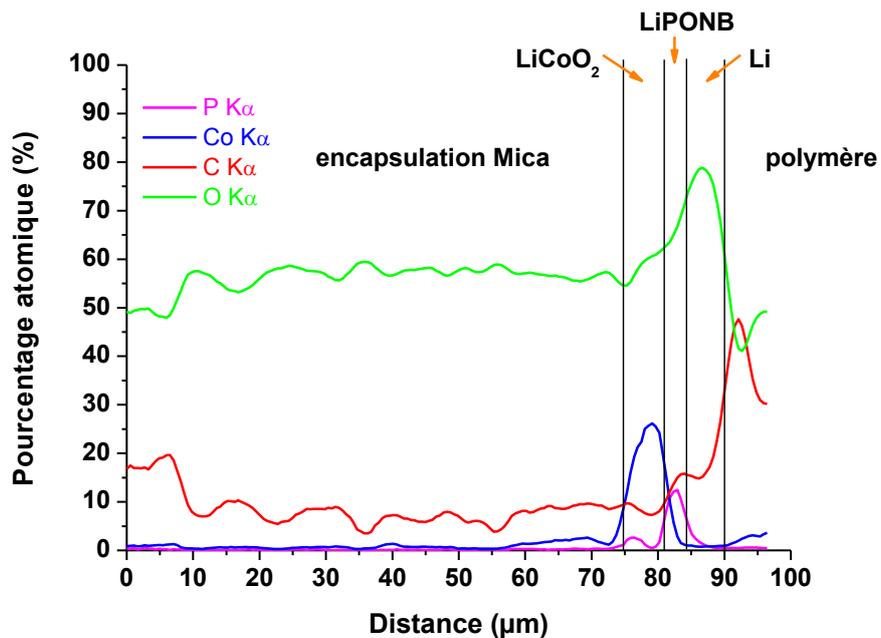


Figure V.35 : Evolution de la composition chimique de la tranche d'une microbatterie de la société Front Edge Technology

L'analyse quantitative de la partie encapsulation nous a permis d'accéder à la composition théorique du mica : $X(Y^{3+})_2AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$ avec $X : K$ et $Y : (Al + Fe)$ (figure V.36). La protection des couches actives de la microbatterie est assurée par une encapsulation en mica qui possède une structure lamellaire.

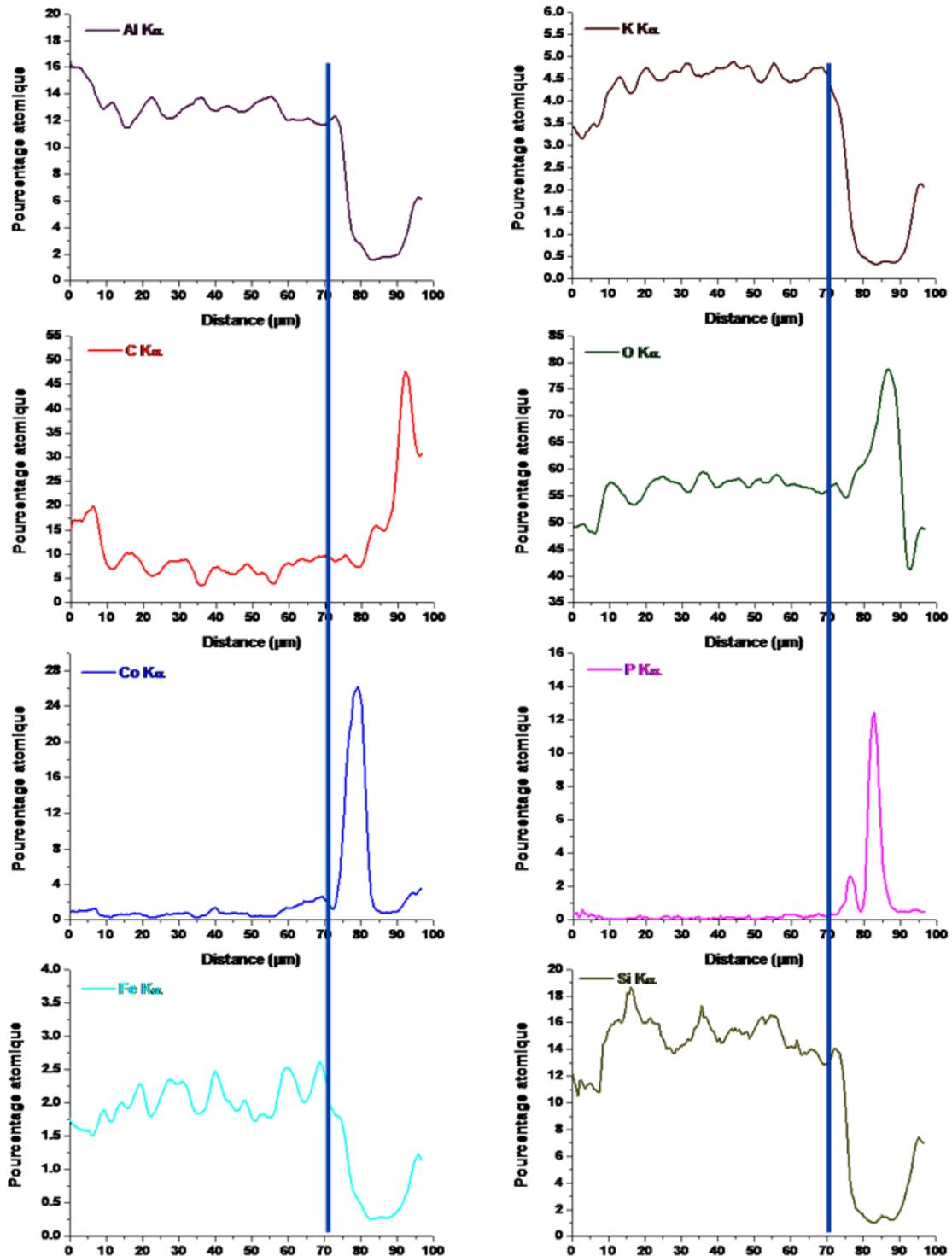


Figure V.36 : Evolution de la composition chimique de la tranche d'une microbatterie de la société Front-Edge technology. La partie à gauche du trait vertical correspond à l'encapsulation à base de mica.

A partir d'une analyse fine du spectre EDS focalisée sur les couches actives, nous avons pu identifier la raie L_{α} du platine qui est présente à 9,441 keV. Ainsi, le collecteur de courant utilisé dans cette microbatterie est du platine. Etant donné que la morphologie et la composition chimique des différentes couches sont identiques de part et d'autre du centre de l'échantillon, nous sommes en présence de deux microbatteries empilées par co-lamination grâce à un polymère (figure V.37), le mica étant le substrat mais également le matériau d'encapsulation.

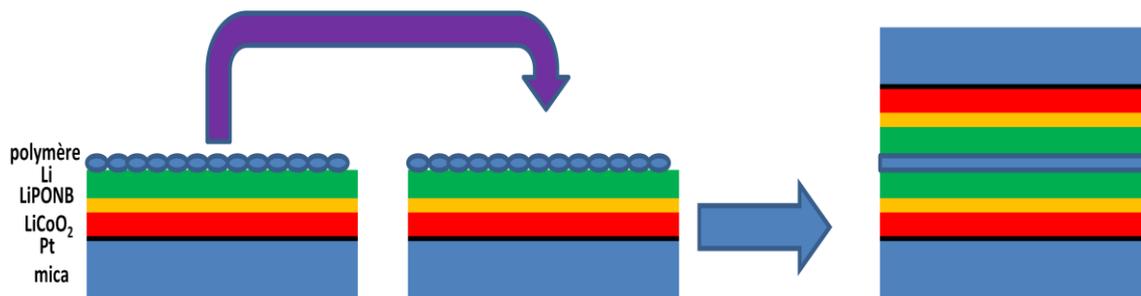


Figure V.37 : Schéma de principe de l'empilement des deux microbatteries

III.3. Exemple 2 : Analyse de défaillances dans une microbatterie TiOS/LiPONB/Li

Après solder-reflow, certaines microbatteries étaient caractérisées par une différence de potentiel de 0 V au lieu de 3 V pour la microbatterie sans traitement thermique. Une étude par MEB-EDS a été entreprise sur ces microbatteries après une préparation préalable de la tranche par le cross-polisher.

Il apparaît clairement sur l'image MEB (figure V.38) que le traitement thermique a provoqué des fissurations de l'électrode positive et de l'électrolyte, ce qui provoque une diffusion du lithium métallique jusqu'au collecteur de courant inférieur. L'origine de la défaillance de ces microbatteries est donc un court-circuit. Cette étude confirme la non-compatibilité de l'empilement avec le processus de soudage de type solder-reflow.

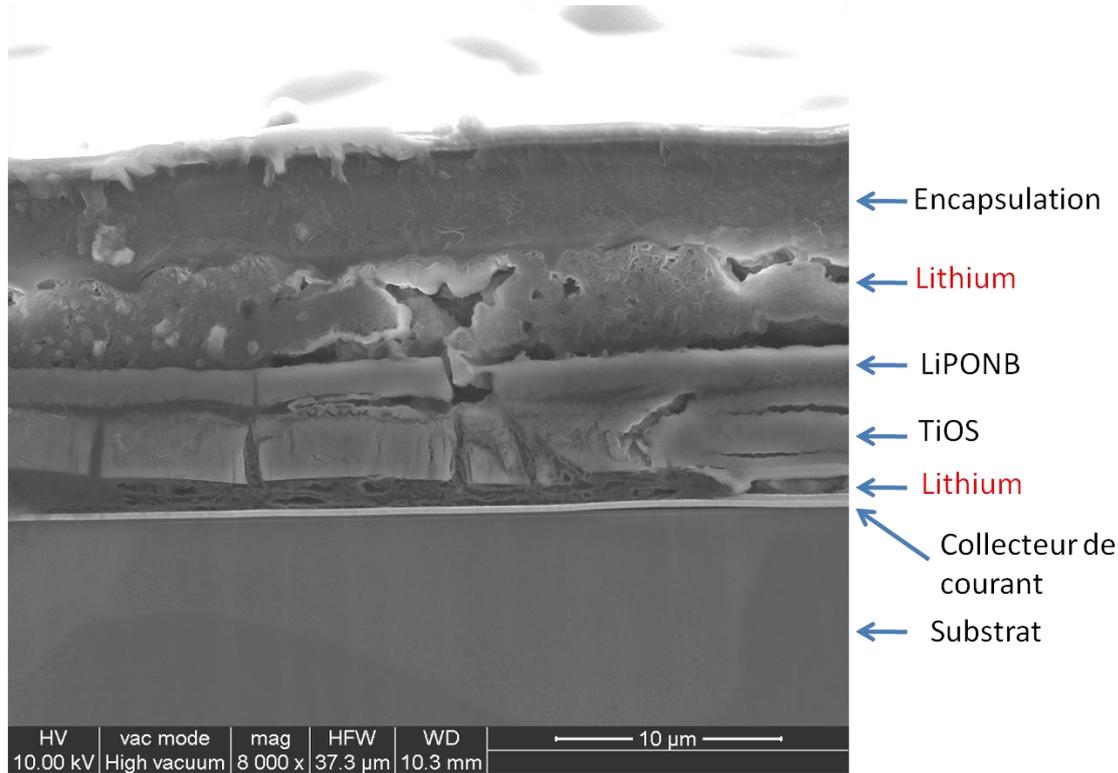


Figure V.38 : Image MEB de la tranche d'une microbatterie au lithium de type TiOS/LiPONB/Li ayant subi le traitement thermique de type solder-reflow

III.4. Caractérisation électrochimique du système TiOS / LiPONB / Li avant le traitement thermique

Même si l'empilement TiOS/LiPONB/Li n'est pas compatible avec le procédé de type solder-reflow, il peut être utilisé dans des microbatteries qui ne seraient pas intégrées dans un microcircuit électronique. C'est pourquoi l'empilement TiOS/LiPONB/Li a fait l'objet d'une caractérisation électrochimique approfondie afin d'en évaluer les performances.

Le voltamogramme du TiOS (figure V.39) présente deux zones de réaction d'oxydoréduction : la première entre 3.0 V et 1.8 V correspondant au soufre selon la réaction : $S_2^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2S^{2-}$ et la seconde entre 1.8 V et 1.0 V correspondant au titane selon la réaction : $Ti^{4+} + ne^- \leftrightarrow Ti^{(4-n)+}$. Ces réactions ont été mises en évidence par de précédentes analyses XPS [5, 6]. Il est à noter une légère irréversibilité lors de la première réduction des paires disulfures S_2^{2-} .

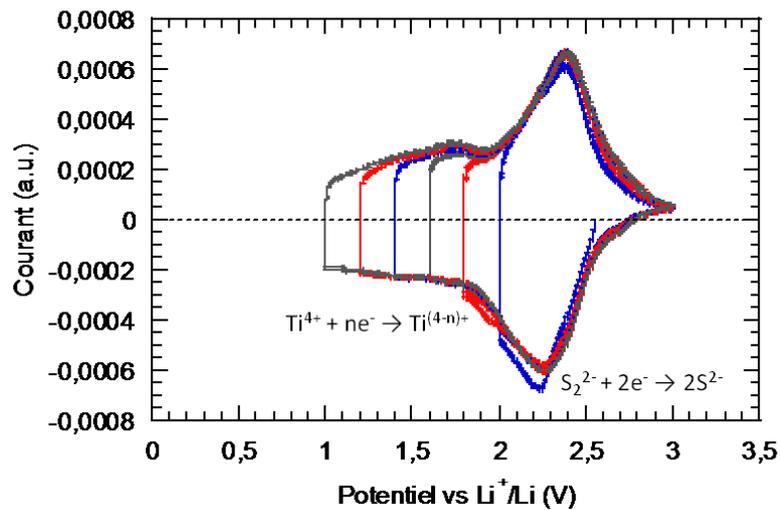


Figure V.39 : Voltammogrammes à température ambiante d'une microbatterie constituée de TiOS/LiPON/Li réalisés à $5 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$

Le coefficient de diffusion du lithium calculé à partir d'expériences de GITT est de l'ordre de 10^{-10} à $10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ dans le domaine de composition compris entre $\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,6}$ et $\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,6}$ (figure V.40). Le coefficient de diffusion du lithium dans ce matériau désordonné est relativement élevé, comparé aux matériaux cristallisés comme LiCoO_2 (10^{-13} - $10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) [18] ou LiMn_2O_4 (10^{-12} - $10^{-10} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) [19].

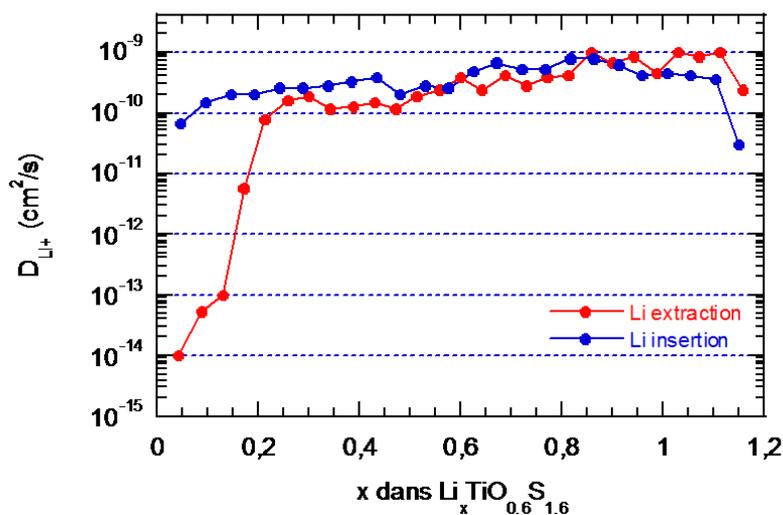


Figure V.40 : Evolution du coefficient de diffusion du lithium d'une couche mince de TiOS en configuration tout solide

Cet empilement présente une capacité volumique de $90 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ entre 1.0 et 3.0 V/Li/Li⁺, bien supérieure à la capacité théorique du LiCoO₂ qui est de $65 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. De surcroît, il présente une excellente cyclabilité avec une perte de capacité de seulement 0.02 %/cycle (figure V.41) et une efficacité coulombique proche de 100 %.

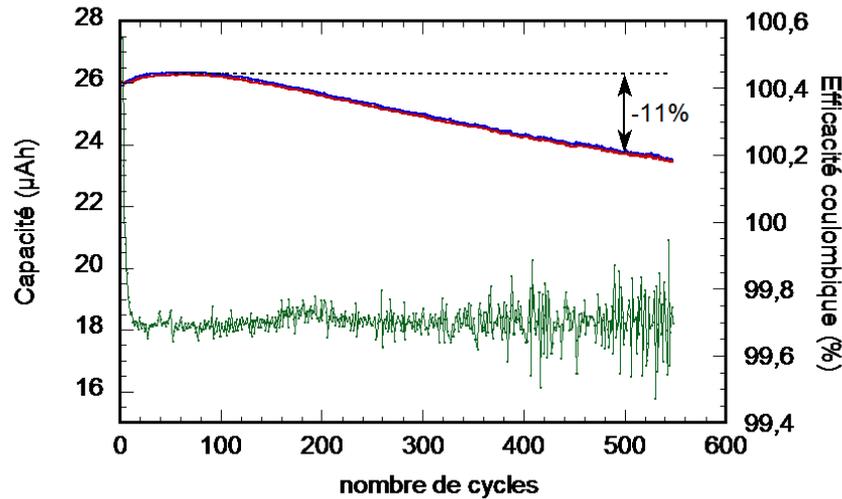


Figure V.41 : Evolution de la capacité en décharge (bleu) et en charge (rouge) d'une microbatterie TiOS/LiPONB/Li encapsulée de 25 mm^2 cyclée à une densité de courant constant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre 1,0 et 3,0 V/Li/Li⁺. (L'épaisseur de la couche mince de TiOS est d'environ $1.2 \mu\text{m}$)

Des mesures d'impédance complexe ont été entreprises au cours de cycles à la fin de chaque charge et décharge. Il apparaît que la résistivité du système augmente au fur et à mesure des cycles, ce qui peut être corrélé à la perte de capacité (figure V.42).

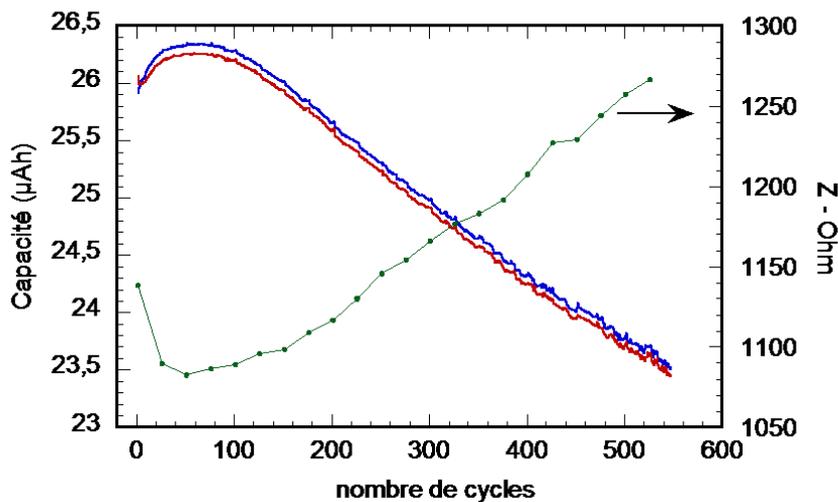


Figure V.42 : Corrélation entre la perte de capacité au cours des cycles et l'augmentation de l'impédance de la microbatterie

Il n'y a pas d'apparition d'un demi-cercle supplémentaire ni d'une fréquence de relaxation supplémentaire au cours des cycles (une seule fréquence de relaxation à 125 kHz caractéristique de notre système) (figure V.43), l'augmentation de résistivité se traduit par un élargissement du demi-cercle. Ainsi, ce phénomène ne met pas en évidence la création d'une nouvelle interface mais plutôt une variation de la surface de contact entre le lithium et l'électrolyte solide.

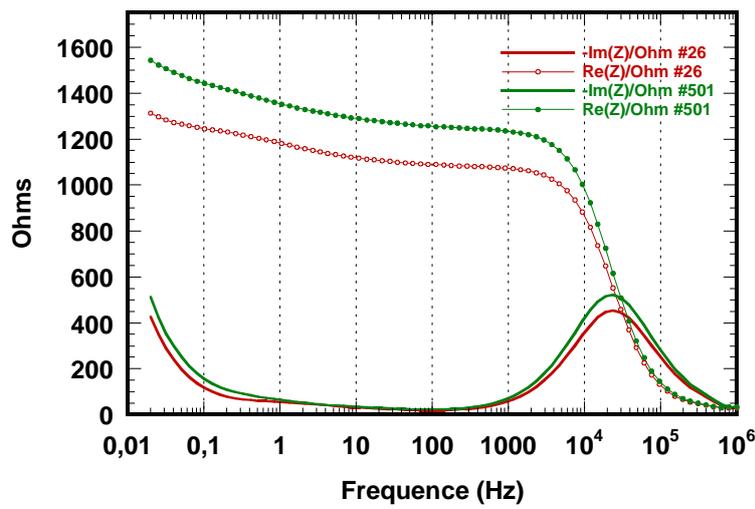
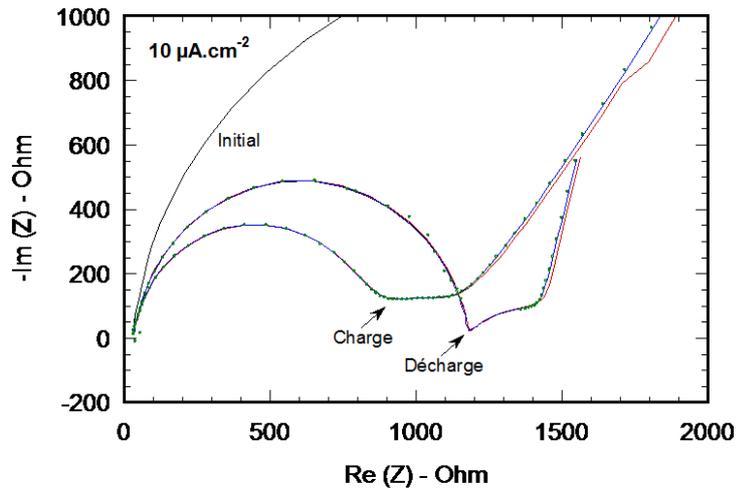


Figure V.43 : Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'impédance complexe d'un empilement TiOS/LiPONB/Li en fonction de la fréquence au vingt-sixième (en rouge) et cinq cent unième (en vert) cycles

Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses similaires ont été menées en faisant varier le courant de charge, de 10 à 200 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et en maintenant le courant de décharge à 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A faible courant de charge, l'impédance reste stable en charge et en décharge (figure V.44.a). A 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, l'impédance des premiers cycles augmente rapidement puis se stabilise. A 200 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, l'impédance augmente continuellement au cours des cycles (figure V.44.b). La perte de capacité au cours des cycles peut donc être attribuée à une modification de la morphologie de l'électrode de lithium amplifiée lorsque la microbatterie est chargée à plus fort courant et à la diminution de la surface de contact à l'interface Li/LiPONB.

a)



b)

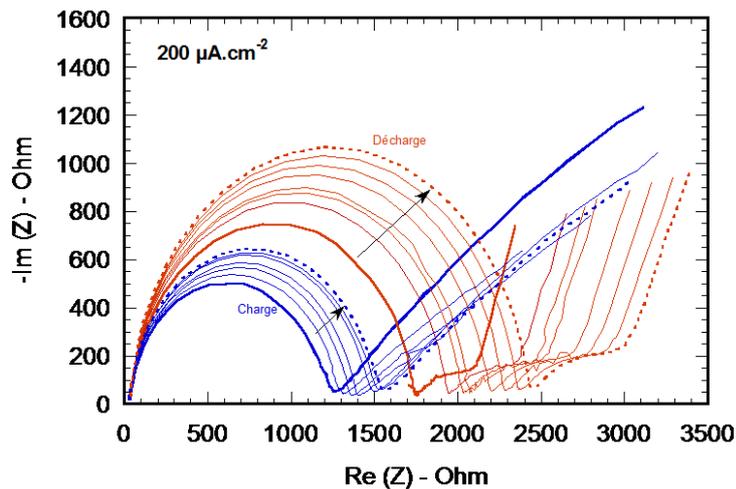


Figure V.44 : Evolution de l'impédance des microbatteries déchargées sur plusieurs cycles à $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et chargées à $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) ou $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)

Les couches minces d'oxysulfure de titane présentent un fort coefficient de diffusion du lithium, une capacité volumique élevée et une bonne réversibilité des processus électrochimiques. Les microbatteries constituées de l'empilement actif TiOS/LiPONB/Li n'ayant pas subi le traitement thermique de type solder-reflow présentent une durée de vie importante. Sous une densité de courant de charge de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, la perte de capacité de l'ordre de $0,02 \text{ \%/cycle}$ est liée à l'évolution de la morphologie de l'interface Li/LiPONB qui induit une augmentation de la résistivité du système. L'utilisation d'une densité de courant de charge inférieure à $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ garantit une durée de vie pour la microbatterie supérieure à 1000 cycles. **Les caractéristiques de cette microbatterie en font une**

excellente source d'énergie miniaturisée rechargeable dans le cas où le processus de soudage de type solder-reflow n'est pas nécessaire.

IV. Conclusion générale

Le but de l'étude entreprise dans le cadre du projet ANR MatetPro EFiMi est de déterminer la tolérance du système initialement développé à l'ensemble des contraintes de fonctionnement et de fabrication, et de le faire évoluer en fonction des limitations constatées, et de leurs causes si elles peuvent être élucidées. Une approche séquentielle est essentielle étant donné qu'il serait très difficile de distinguer les différents mécanismes mis en jeu si une telle analyse se faisait d'emblée sur la microbatterie complète. Nous avons ainsi étudié en premier lieu les matériaux pris individuellement avant et après solder reflow, puis leurs interfaces et enfin l'empilement complet.

Les caractérisations réalisées sur l'électrolyte LiPONB montrent que celui-ci ne subit pas de modification lors du solder-reflow. Sa conductivité ionique augmente après ce traitement thermique, mais son énergie d'activation croît également, ce qui n'est pas favorable pour une utilisation à basse température ($T < 0^\circ$). En ce qui concerne le TiOS, sa composition chimique et sa morphologie évoluent avec la température. Ainsi, une perte de soufre se produit au cours du traitement thermique aux environs de 184°C , et s'accompagne d'une perte d'adhérence et d'une densification de la couche. Les premières analyses MET haute résolution semblent également indiquer la formation de nanodomains cristallisés de TiS_2 .

Les différentes analyses menées sur les interfaces électrode positive/électrolyte et électrode négative/électrolyte de l'empilement initial semblent confirmer l'inadaptation de ce dernier. En effet, l'utilisation du TiOS en tant qu'électrode positive conduit à la formation d'une interphase avec l'électrolyte solide et à la diffusion de soufre dans ce dernier. La fusion du lithium engendré par le processus de solder-reflow induit une réaction avec l'électrolyte. Les analyses actuelles menées sur l'interface électrolyte/silicium semblent montrer que l'interphase fine créée ne serait pas préjudiciable pour les performances de la microbatterie.

Comme nous l'avons démontré, l'empilement TiOS/LiPONB/Li présente de bonnes performances à la fois en termes de valeur de capacité volumique et de tenue en cyclage. Il est donc parfaitement adapté pour l'alimentation de microsystèmes dans des applications ne nécessitant pas le solder-reflow. Les études actuelles s'orientent donc vers une technologie

de type Li-ion avec une électrode lithiée à la positive et du silicium en remplacement du lithium à l'électrode négative.

Références bibliographiques

- [1] B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, and J. D. Robertson, "Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, pp. 3203–3213, Oct. 1996.
- [2] G. Nagasubramanian and D. H. Doughty, "Electrical characterization of all-solid-state thin film batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 136, pp. 395–400, Oct. 2004.
- [3] T. Pereira, R. Scaffaro, S. Nieh, J. Arias, Z. Guo, and H. T. Hahn, "The performance of thin-film Li-ion batteries under flexural deflection," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, no. 12, p. 2714, 2006.
- [4] M. H. Lindic, *Etude des mécanismes d'insertion du lithium dans les couches minces amorphes d'oxysulfures de titane pour une utilisation dans le microbatteries au lithium*. Thèse Université de Bordeaux 1, 2003.
- [5] M. H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P. E. Petit, and G. Ouvrard, "Electrochemical mechanisms during lithium insertion into $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{2.8}$ thin film positive electrode in lithium microbatteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 1, pp. A141–A146, 2005.
- [6] M. H. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "Xps investigations of TiO_yS_z amorphous thin films used as positive electrode in lithium microbatteries," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1529–1537, May 2005.
- [7] M. Martin and O. Blandenet, "Fr2862432," 2007.
- [8] A. Rahman and T. Narusawa, "Rbs study of ti/zno interface," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, pp. 1378–1381, Apr. 2008.
- [9] G. Agarwal, P. Sharma, A. Jain, C. Lal, D. Kabiraj, and I. Jain, "Ion beam induced mixing at Co/Si interface," *Vacuum*, vol. 83, pp. 397–400, Sept. 2008.
- [10] A. Tunyogi, F. Tanczikó, Z. Osváth, and F. Pászti, "Structural characterization of Fe/Ag bilayers by rbs and afm," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, pp. 4916–4920, Nov. 2008.
- [11] N.-T. Kim-Ngan, A. Balogh, J. Meyer, J. Brötz, S. Hummelt, M. Zajac, T. Slezak, and J. Korecki, "Thermal and irradiation induced interdiffusion in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(0\ 0\ 1)$ thin film," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, pp. 1484–1488, May 2009.
- [12] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, "Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 53-56, no. Part 1, pp. 647–654, 1992.
- [13] K. H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, and H. J. Sohn, "Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 160, pp. 51–59, May 2003.
- [14] K.-H. Joo, H.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur, "Lithium ion conducting lithium sulfur oxynitride thin film," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, pp. A256–A258, Aug. 2004.
- [15] S. D. Jones and J. R. Akridge, "A thin film solid state microbattery," *Solid State Ionics*, vol. 53-56, pp. 628–634, 1992.
- [16] B. Fleutot, H. Martinez, B. Pecquenard, J. Ledeuil, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "Surface film morphology (afm) and chemical features (xps) of cycled V_2O_5 thin films in lithium microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 836–844, June 2008.
- [17] A. Brazier, L. Dupont, L. Dantras-Laffont, N. Kuwata, J. Kawamura, and J. M. Tarascon, "First cross-section observation of an all solid-state lithium-ion "nanobattery" by transmission electron microscopy," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 2352–2359, Mar. 2008.

- [18] H. Xia, L. Lu, and G. Ceder, "Li diffusion in LiCoO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition," *Journal of Power Sources*, vol. 159, pp. 1422–1427, Sept. 2006.
- [19] J. Xie, T. Tanaka, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, "Li-ion transport kinetics in LiMn_2O_4 thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering," *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 576–581, May 2008.

CONCLUSION GENERALE

Il existe un intérêt croissant des industriels depuis quelques années pour les microsources d'énergie, en particulier pour les microbatteries au lithium. La première application envisagée vise à remplacer la pile-bouton rapportée sur le circuit imprimé pour alimenter l'horloge interne lorsque la batterie principale est déchargée ou retirée de l'appareil. L'intégration des microbatteries dans des microcircuits électroniques nécessite qu'elles soient compatibles avec un traitement thermique de type solder-reflow qui implique un passage à 260 °C pendant quelques dizaines de seconde.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse, co-financée par la société STMicroelectronics, avaient pour objectifs d'étudier la compatibilité de l'empilement TiOS/LiPONB/Li avec un traitement thermique de type solder-reflow (dans le cadre de l'ANR MatetPro EFiMi), d'évaluer les performances de l'électrolyte en vue d'une utilisation de la microbatterie à basse température et si besoin de proposer un nouveau matériau d'électrolyte plus performant.

Pour répondre à ces objectifs, une étude détaillée des relations composition - structure locale - performances électriques a été réalisée sur l'électrolyte solide LiPON (phosphate de lithium oxynitruré) le plus utilisé dans les microbatteries au lithium actuelles. Pour cela, nous avons préparé différentes couches minces de LiPON par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible de γ -Li₃PO₄ sous azote pur. La variation du débit de gaz de décharge nous a permis de faire varier la quantité d'azote incorporée au sein de nos couches minces. Nous avons en particulier montré que la nitruration de couches minces de phosphate de lithium induit une augmentation de la conductivité ionique et une diminution de l'énergie d'activation. Nous avons cherché à comprendre ce phénomène par l'étude de la structure locale de nos couches minces. Les analyses par spectroscopie XPS ont permis de mettre en évidence la formation de deux environnements pour l'azote : des atomes d'azote liés par une simple et une double liaison à deux atomes de phosphore -N= et des atomes d'azote liés par simple liaison avec trois atomes de phosphore -N<. Ces atomes d'azote substituent des atomes d'oxygène de type pontants P-O-P et de type non-pontants P=O et conduisent à la formation d'entités Li⁺...-O-P. Les premières études RMN du ⁷Li ont permis de mettre en évidence que tous les ions lithium présents au sein de la matrice vitreuse ne participent pas au processus de conduction ionique et que la teneur en ions mobiles diminue lorsque le taux d'azote augmente. Ce phénomène couplé à la réduction des chaînes phosphates et au caractère plus covalent des liaisons P-N par rapport aux liaisons P-O permet d'augmenter la mobilité des porteurs de charge participant au processus de conduction ionique, ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité ionique et une

diminution de l'énergie d'activation. Le traitement thermique de type solder-reflow induit des modifications au niveau des performances électriques. En effet, il conduit à une augmentation de la conductivité ionique, ce qui est favorable pour l'application. Mais il induit également une augmentation significative de l'énergie d'activation, cette dernière est défavorable pour un fonctionnement à basse température. Les analyses XPS ont révélé que ce phénomène provenait de la création de liaisons covalentes de type Li-O-P et de la formation de petites entités isolées Li_2O à l'origine de la diminution de la mobilité des porteurs de charge, qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation. Des analyses RMN sont en cours pour évaluer le nombre de porteurs de charge mobiles et leur mobilité après traitement thermique.

A partir de ces résultats, nous avons cherché à modifier cet électrolyte de manière à augmenter sa stabilité thermique. Des couches minces de borophosphate de lithium ont donc été préparées à partir de cibles de type $x\text{LiBO}_2:(1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4$ en vue d'améliorer la stabilité chimique et thermique des électrolytes solides de type LiPON. En l'absence de traitement thermique, l'ajout d'une faible quantité de bore ($\text{B/P} < 0,1$) induit une augmentation de la conductivité ionique pour les couches minces préparées sous argon par rapport au phosphate de lithium, ce qui s'explique probablement par l'effet de double formateur... Néanmoins, pour des taux de bore plus élevés, il semblerait que le réseau borophosphate soit plus difficile à former, contrairement à ce qui est observé pour des verres massifs de composition équivalente. Dans le cas de nos couches minces, tout se passe comme si une séparation de phase se produisait. Ainsi, à faible taux de bore, le réseau vitreux est majoritairement à base de phosphates, alors que lorsque l'on augmente légèrement la teneur en bore, le réseau borate semble privilégié. Grâce à la présence du bore, le traitement thermique induit une augmentation de la conductivité ionique sans modifier notablement l'énergie d'activation. Le remplacement de la couche mince de LiPON par une couche mince d'électrolyte solide vitreux préparée à partir d'une cible de composition $25 \text{LiBO}_2 : 75 \text{P}_2\text{O}_5$ pourrait permettre une utilisation de la microbatterie à plus basse température (l'énergie d'activation étant de 0,57 eV au lieu de 0,80 eV pour le LiPON suite au traitement thermique). D'un point de vue industriel, ces couches minces présentent de nombreux avantages. Elles peuvent être préparées par pulvérisation non réactive, ce qui garantit une meilleure reproductibilité que par un processus de pulvérisation réactive et une durée d'utilisation de la cible plus importante. Une demande de brevet a été déposée sur cette famille de matériaux. Les couches minces de borophosphate de lithium préparées sous azote présentent de meilleures conductivités ioniques que celles préparées sous argon. Néanmoins, la présence d'une forte quantité d'azote induit une diminution des performances électriques du matériau probablement en raison de

la formation de liaisons BN. Des études complémentaires par spectroscopies XPS et RMN doivent être menées afin de mieux comprendre les différents phénomènes observés. Nous avons confirmé que l'ajout de bore permet de limiter considérablement l'augmentation de l'énergie d'activation suite au traitement thermique, dans ces couches de borophosphate de lithium nitruré.

Le but de l'étude entreprise dans le cadre du projet ANR MatetPro EFiMi est de déterminer la tolérance du système initialement développé TiOS/LiPONB/Li à l'ensemble des contraintes de fonctionnement et de fabrication, et de le faire évoluer en fonction des limitations constatées. L'analyse des mécanismes de défaillance dans les microbatteries complètes étant complexe, nous avons privilégié une approche séquentielle. Par conséquent, nous avons étudié en premier lieu les matériaux individuellement avant et après traitement thermique de type solder-reflow, puis leurs interfaces et enfin l'empilement complet. Les caractérisations réalisées sur l'électrolyte LiPONB (préparé par le CEA LITEN à partir d'une cible 95%Li₃PO₄-5%LiBO₂) confirment nos résultats obtenus sur le LiPON, à savoir que sa conductivité ionique et son énergie d'activation augmentent après le traitement thermique, ce qui n'est pas favorable pour une utilisation à basse température ($T < 0$ °). Le TiOS, qui est le matériau d'électrode positive, présente quant à lui des modifications de composition chimique et de morphologie avec la température. En effet, une perte de soufre se produit au cours du traitement thermique aux environs de 184°C (les paires disulfures étant principalement affectées), entraînant une baisse de sa capacité et de sa tenue en cyclage. Les premières analyses MET haute résolution semblent également indiquer la formation de nanodomains cristallisés de TiS₂. Les différentes analyses menées sur les interfaces électrode positive/électrolyte et électrode négative/électrolyte de l'empilement initial semblent confirmer la non-adéquation de ce dernier. En effet, les analyses menées par spectroscopie RBS ont mis en évidence la formation d'une interphase entre l'électrolyte solide et la couche mince de TiOS et la diffusion de soufre au sein de l'électrolyte. De plus, la fusion du lithium engendré par le processus de solder-reflow semble induire une réaction avec l'électrolyte vitreux. Ainsi, l'empilement TiOS/LiPONB/Li n'est pas compatible avec le procédé de type solder-reflow qui impose à la microbatterie et donc à ses matériaux de supporter une température de 260 °C. Les études actuelles s'orientent donc vers une technologie de type Li-ion avec une électrode lithiée en tant qu'électrode positive, du silicium en remplacement du lithium à l'électrode négative et un électrolyte solide préparé sous argon à partir d'un mélange de borate et de phosphate de lithium issu de ces travaux de thèse.

Il est à noter que l'empilement TiOS/LiPONB/Li est très intéressant pour des applications n'impliquant pas de solder-reflow. En effet, sous une densité de courant de charge de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, la perte de capacité n'est que de 0,02 %/cycle. Cette perte a été attribuée à l'évolution de la morphologie de l'interface Li/LiPONB qui induit une augmentation de la résistivité du système. L'utilisation d'une densité de courant de charge inférieure ou égale à $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ garantit à la microbatterie une durée de vie nettement supérieure à 1000 cycles. Les bonnes caractéristiques de cette microbatterie permettent d'envisager son utilisation en tant que source d'énergie miniaturisée rechargeable dans le cas où le processus de soudage de type solder-reflow n'est pas nécessaire.

Table des figures

FIGURE I.1 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE BATTERIE LITHIUM METAL	11
FIGURE I.2 : VUE EN COUPE SCHEMATIQUE D'UNE MICROBATTERIE.....	12
FIGURE I.3 : PROFIL DE REFUSION « SOLDER-REFLOW » POUR ALLIAGES SANS PLOMB (SPECIFICATIONS JEDEC J-STD-020C)	13
FIGURE I.4 : DIFFERENTES ARCHITECTURES 3D AVEC DES PLOTS CONNECTES AU SUBSTRAT (REF) : (A) PLAQUES INTERDIGITEES ; (B) PLOTS D'ELECTRODES NEGATIVES ET POSITIVES INTERDIGITES SEPARES PAR UN ELECTROLYTE ; (C) ARRANGEMENT CONCENTRIQUE DE PLOTS D'ELECTRODE NEGATIVE RECOUVERTS PAR UN ELECTROLYTE SEPARES PAR LE MATERIAU D'ELECTRODE POSITIVE.....	23
FIGURE I.5 : SCHEMA REPRESENTATIF DE L'EMPILEMENT DES DIFFERENTES COUCHES CONSTITUANT LA MICROBATTERIE DANS LES TROUS D'UN SUBSTRAT PERFORE [39]	24
FIGURE I.6 : MICROBATTERIE HICAP ENFILM (LICOO₂/LIPON/LI) DE LA SOCIETE STMICROELECTRONICS EN PARTENARIAT AVEC LA SOCIETE FRONT EDGE TECHNOLOGY	30
FIGURE I.7 : ILLUSTRATION D'UNE APPROCHE « SYSTEM IN PACKAGE » COUPLANT UNE MICROBATTERIE ET UN COMPOSANT RTC	31
FIGURE II.1 : PRINCIPAUX MECANISMES POUVANT INTERVENIR LORS DE L'IMPACT DES IONS POSITIFS DU GAZ DE DECHARGE AVEC LA SURFACE DE LA CIBLE	40
FIGURE II.2 : PRINCIPE DE LA PULVERISATION CATHODIQUE EN MODE COURANT CONTINU (DC)	41
FIGURE II.3 : PRINCIPE DE LA PULVERISATION CATHODIQUE RADIO-FREQUENCE (RF)	42
FIGURE II.4 : MECANISME DE CREATION DE LA TENSION D'AUTOPOLARISATION NEGATIVE V_c DE LA CIBLE [2] : A) REGIME TRANSITOIRE, ET B) REGIME PERMANENT	43
FIGURE II.5 : SCHEMA D'UNE CATHODE MAGNETRON (A) ET D'UNE CIBLE ERODEE APRES DEPOT (B)	44
FIGURE II.6 : SCHEMA DU DISPOSITIF DE PULVERISATION PLASSYS INTEGRE DANS UNE BOITE A GANTS.....	47
FIGURE II.7 : PHOTOGRAPHIE DE L'APPAREIL DE PULVERISATION PLASSYS DU GROUPE 2 DE L'ICMCB CONNECTE A UNE BOITE A GANTS.....	47
FIGURE II.8 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE RUTHERFORD. E₀ CORRESPOND A L'ENERGIE DES PARTICULES INCIDENTES AVANT LA COLLISION, E₁ L'ENERGIE DES IONS RETRODIFFUSES A LA SURFACE DE LA COUCHE MINCE ET E₂ L'ENERGIE DES IONS RETRODIFFUSES APRES AVOIR PARCOURU L'EPAISSEUR X DE LA COUCHE MINCE.....	50
FIGURE II.9 : SPECTRE RBS EXPERIMENTAL D'UNE COUCHE MINCE DE TIOS DE COMPOSITION TIO_{0,6}S_{1,6} (TRAIT ROUGE) DEPOSEE SUR UN SUBSTRAT EN CARBONE VITREUX ET SPECTRE SIMULE (TRAIT BLEU)	53

FIGURE II.10 : DIAGRAMME D'ENERGIE POUR UN ECHANTILLON CONDUCTEUR EN EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE AVEC LE SPECTROMETRE	57
FIGURE II.11 : VARIATION DU LIBRE PARCOURS MOYEN λ EN FONCTION DE L'ENERGIE CINETIQUE	60
FIGURE II.12 : PHOTOGRAPHIE DE LA VALISE DE TRANSFERT CONNECTEE AU SPECTROMETRE XPS DU CECAMA.....	62
FIGURE II.13 : DIAGRAMMES DE BODE (A) ET DE NYQUIST (B) RELATIFS A DIFFERENTS TYPES DE CIRCUIT EQUIVALENTS.....	67
FIGURE II.14 : DIAGRAMME D'IMPEDANCE COMPLEXE D'UN SYSTEME ELECTRODE BLOQUANTE/ELECTROLYTE SOLIDE/ELECTRODE BLOQUANTE	68
FIGURE II.15 : SCHEMA DU CIRCUIT EQUIVALENT DU SYSTEME : ELECTRODE BLOQUANTE/VERRE/ELECTRODE BLOQUANTE.....	70
FIGURE II.16 : DIAGRAMME DE NYQUIST POUR UNE CPE MONTEE EN PARALLELE AVEC UNE RESISTANCE	70
FIGURE II.17 : CELLULE DE MESURE	72
FIGURE II.18 : ECHANTILLON ELECTRODE BLOQUANTE/ELECTROLYTE SOLIDE/ELECTRODE BLOQUANTE POUR LES MESURES DE CONDUCTIVITE IONIQUE PAR IMPEDANCE COMPLEXE	72
FIGURE II.19 : CABLAGE D'UN ECHANTILLON DE TYPE ELECTRODE BLOQUANTE/ELECTROLYTE/ELECTRODE BLOQUANTE.....	73
FIGURE II.20 : DISPOSITIF DE MESURE D'IMPEDANCE COMPLEXE	74
FIGURE II.21 : INTERFACE UTILISATEUR DU LOGICIEL PERMETTANT LA MESURE D'IMPEDANCE COMPLEXE ..	75
FIGURE II.22 : ALLURE TYPIQUE D'UNE COURBE GITT D'UN FILM MINCE DE TiO_xS_2 AU COURS D'UNE DECHARGE	78
FIGURE III.1 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE BIDIMENSIONNELLE D'UN VERRE DE SILICE	84
FIGURE III.2 : MODIFICATION DU RESEAU DE LA SILICE PAR ADJONCTION D'UN MODIFICATEUR Na_2O	84
FIGURE III.3 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU REMPLACEMENT DE DEUX ENTITES SiO_2 PAR UNE ENTITE Al_2O_3 DANS UN VERRE DE SILICATE DE SODIUM	85
FIGURE III.4 : ETUDE DYNAMIQUE DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA FREQUENTE A DIFFERENTES TEMPERATURES D'UN VERRE TRISILICATE DE SODIUM ($Na_2O - 3 SiO_2$) [5]	88
FIGURE III.5 : SPECTRES RAMAN DE VERRES $NaPO_3$ NITRURES [6].....	90
FIGURE III.6 : FRACTION MOLAIRES DES ESPECES PO_4, PO_3N ET PO_2N_2 PAR RAPPORT A LA QUANTITE D'AZOTE INCORPOREE DANS DES VERRES $NaPO_3$ NITRURES [6]	91
FIGURE III.7 : DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR O1S ET N1S DE DEUX VERRES $NaPO_3$ NITRURES SELON MARCHAND ET AL. [7].....	92

FIGURE III.8 : DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR O1S SELON BROW ET AL. [8]	92
FIGURE III.9 : NITRURATION PAR –N< (N2)	93
FIGURE III.10 : NITRURATION PAR –N= (N1)	93
FIGURE III.11 : AIRES RELATIVES DE N1 ET N2 DES PICS DE CŒUR N1S EN FONCTION DU TAUX D’AZOTE INCORPORE	94
FIGURE III.12 : TAUX DE N/P DANS UN TETRAEDRE MIXTE DE P(O,N)₄ EN FONCTION DU TAUX D’AZOTE DETERMINE PAR ANALYSE CHIMIQUE	94
FIGURE III.13 : SPECTRES XPS DES PICS DE CŒUR P2P DE VERRES NAPO₃ NITRURES [8]	96
FIGURE III.14 : CORRESPONDANCE ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LES DIFFERENTS MODELES PROPOSES PAR BROW ET AL. [8]	97
FIGURE III.15 : EVOLUTION DES RAPPORTS LI/P, O/P ET N/P EN FONCTION DU DEBIT DU GAZ DE DECHARGE	103
FIGURE III.16 : EVOLUTION DU RAPPORT N/P EN FONCTION DU DEBIT DU GAZ DE DECHARGE	103
FIGURE III.17 : RELATION LINEAIRE ENTRE O/P ET N/P	104
FIGURE III.18 : RELATION LINEAIRE ENTRE LI/P ET O/P	104
FIGURE III.19 : DIAGRAMMES D’IMPEDANCE A 30, 40, 50 ET 60 °C D’UNE COUCHE MINCE DE LIPON-40	105
FIGURE III.20 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A 30 °C ET DU TAUX D’AZOTE N/P EN FONCTION DU DEBIT DU GAZ DE DECHARGE	106
FIGURE III.21 : EVOLUTION DES RAPPORTS N/P ET LI/P EN FONCTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE σ_i A 30 °C	106
FIGURE III.22 : EVOLUTION DE L’ENERGIE D’ACTIVATION E_A EN FONCTION DU TAUX D’AZOTE N/P	107
FIGURE III.23 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR N1S DES DIFFERENTES COUCHES MINCES DE TYPE $Li_xPO_yN_z$	111
FIGURE III.24 : EVOLUTION DE LA PROPORTION EN AZOTE DE TYPE N1 ET N2 EN FONCTION DE LA QUANTITE TOTALE D’AZOTE	112
FIGURE III.25 : SPECTRES XPS DES PICS DE CŒUR N1S DE COUCHES MINCES DE TYPE LIPON DE HU ET AL. [30]: A) 1.5 W.CM⁻², B) 3.5 W.CM⁻², C) 5.5 W.CM⁻²	113
FIGURE III.26 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR P2P DES DIFFERENTES COUCHES MINCES DE TYPE $Li_xPO_yN_z$	115
FIGURE III.27 : SPECTRE XPS EXPERIMENTAL (POINTS) ET SIMULE (TRAIT CONTINU) DU PIC DE CŒUR P2P DE LA POUDRE γ-Li₃PO₄	116

FIGURE III.28 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR O1S DES DIFFERENTES COUCHES MINCES DE TYPE $Li_xPO_yN_z$	118
FIGURE III.29 : STRUCTURE LOCALE D'UN VERRE DE TYPE Li_xPO_y.....	119
FIGURE III.30 : EVOLUTION DES PROPORTIONS D'ATOMES D'OXYGENE DE TYPE P=O (O_1/P), $Li^+ \dots O-P$ (O_2/P) ET P-O-P (O_3/P) EN FONCTION DE LA QUANTITE TOTALE D'AZOTE.....	120
FIGURE III.31 : STRUCTURE PARTIELLE DE LA NITRURATION DE Li_3PO_4 PAR L'INCORPORATION D'AZOTE DE TYPE $-N<$.....	120
FIGURE III.32 : STRUCTURE PARTIELLE DE LA NITRURATION DE Li_3PO_4 PAR L'INCORPORATION D'AZOTE DE TYPE $-N=$.....	120
FIGURE III.33 : SPECTRE RAMAN DE LA POUDRE DE REFERENCE $\gamma-Li_3PO_4$.....	121
FIGURE III.34 : SPECTRES RAMAN DES COUCHES MINCES LIPON-0 -2 -5 -20 ET -40	122
FIGURE III.35 : DRX EN TEMPERATURE D'UNE COUCHE MINCE DE LIPON-40 SOUS OXYGENE (A) ET COMPARAISON ENTRE LE LIPON-40 TRAITE THERMIQUEMENT A 500 °C ET LA POUDRE DE $\gamma-Li_3PO_4$ (B).....	124
FIGURE III.36 : EVOLUTION DES SPECTRES D'IMPEDANCE COMPLEXE DU LIPON-40 A 30 °C AVANT ET APRES UN TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW.....	125
FIGURE III.37 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE L'ENERGIE D'ACTIVATION POUR LE LIPON-40 AVANT ET APRES UN TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW	126
FIGURE III.38 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR O1S DES COUCHES MINCES LIPON-5TTH, -10TTH, -20TTH ET -40TTH	128
FIGURE III.39 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR LI1S DES COUCHES MINCES LIPON-5TTH, -10TTH, -20TTH ET -40TTH	130
FIGURE III.40 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR N1S DES COUCHES MINCES LIPON-5TTH, -10TTH, -20TTH ET -40TTH	133
FIGURE IV.1 : REPRESENTATION DE LA STRUCTURE LOCALE D'UN VERRE P_2O_5.....	141
FIGURE IV.2 : REPRESENTATION DES LONGUES CHAINES D'UNITES DE BASE $(PO_3)^- Li^+$	142
FIGURE IV.3 : REPRESENTATION DE LA STRUCTURE LOCALE DU VERRE Li_3PO_4.....	142
FIGURE IV.4 : EVOLUTION DE LA PROPORTION D'ATOMES DE BORE EN COORDINENCE 4 (BO_4) EN FONCTION DE L'AJOUT D'OXYDE ALCALIN OU ALCALINO-TERREUX [5].....	143
FIGURE IV.5 : A) INTERMEDIAIRES STRUCTURAUX DE TYPES BORATES, INTERVENANT AU SEIN DU RESEAU VITREUX, DONT LA FORMATION ET LA DISPARITION DEPEND DU TAUX D'OXYDE ALCALIN INTRODUIT ; B) EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES DIFFERENTS GROUPES STRUCTURAUX INTERVENANT DANS LES VERRES DE BORATES EN FONCTION DU TAUX D'ALCALINS.....	143

FIGURE IV.6 : SPECTRES IRTF DE VERRES DE BOROPHOSPHATE DE SODIUM : A) P40B10NA50, B) P40B15NA45, C) P40B20NA40, D) P40B25NA35, E) P40B30NA30	144
FIGURE IV.7 : INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE TG DU SYSTEME TERNAIRE $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12]	145
FIGURE IV.8 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE MESUREE A 298 K (A) ET DE L'ENERGIE D'ACTIVATION (B) EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU SYSTEME TERNAIRE $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12]	145
FIGURE IV.9 : CONCENTRATION EN POURCENTAGE MOLAIRE DES DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS DES ATOMES DE BORE ET DE PHOSPHORE EN FONCTION DE LA COMPOSITION POUR LE SYSTEME $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12]. POUR CHAQUE COMPOSITION, LA SOMME DES DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS DONNE 60 % MOL DANS LA MESURE OU LE TAUX TOTAL DE FORMATEUR EST DE 60 % MOLAIRE.....	146
FIGURE IV.10 : VARIATION DU TYPE DE LIAISONS CONTENANT DES ATOMES D'OXYGENE DE TYPE PONTANTS EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU VERRE TERNAIRE DU TYPE $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12]	147
FIGURE IV.11 : PASSAGE DE LA COORDINENCE III A LA COORDINENCE IV DES ATOMES DE BORE DANS UN VERRE BOROPHOSPHATE	148
FIGURE IV.12 : EVOLUTION DU DEPLACEMENT MOYEN DU CENTRE DE L'ION MOBILE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU VERRE TERNAIRE DE TYPE $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0,6}$ [12, 19].....	148
FIGURE IV.13 : SPECTRES D'IMPEDANCE COMPLEXE DE VERRES DE TYPE $50\text{Li}_2\text{O}:(50-x)\text{P}_2\text{O}_5:x\text{B}_2\text{O}_3$ ET EVOLUTION DE LEUR CONDUCTIVITE IONIQUE A 110 °C [2]	149
FIGURE IV. 14 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A 25 °C DES DIFFERENTES COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM EN FONCTION DU RAPPORT B/P.....	152
FIGURE IV.15 : EVOLUTION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DES DIFFERENTES COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM EN FONCTION DU RAPPORT B/P	153
FIGURE IV.16 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR O1S DES DIFFERENTES COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM. LA SIMULATION DES DIFFERENTS SPECTRES A ETE EFFECTUEE EN CONSIDERANT UNIQUEMENT LES QUATRE COMPOSANTES O_1, O_2, O_3 ET O'_4.....	155
FIGURE IV.17 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR O1S DES DIFFERENTES COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM. CETTE SECONDE DESSOMATION A ETE REALISEE EN CONSIDERANT CINQ COMPOSANTES POUR LES SPECTRES DES LIPOM-15, -20 ET -25.	157
FIGURE IV.18 : EVOLUTION DES PROPORTIONS RELATIVES DES ATOMES D'OXYGENE PONTANTS DES COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM	158
FIGURE IV.19 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A 25 °C DES COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW EN FONCTION DU RAPPORT B/P	161

FIGURE IV.20 : EVOLUTION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW DE COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM	161
FIGURE IV.21 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A 25 °C DE COUCHES MINCES DE TYPE LIPONM EN FONCTION DU RAPPORT B/P.....	164
FIGURE IV.22 : EVOLUTION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DES COUCHES MINCES DE TYPE LIPONM EN FONCTION DU RAPPORT B/P.....	164
FIGURE IV.23 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A 25 °C DE COUCHES MINCES DE TYPE LIPONM EN FONCTION DU RAPPORT N/(B+P) (LE POINT ROUGE FAISANT REFERENCE AU LIPON-40)	165
FIGURE IV.24 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR N1S DES DIFFERENTES COUCHES MINCES DE TYPE LIPONM.....	167
FIGURE IV.25 : EVOLUTION DE LA PROPORTION RELATIVE DES COMPOSANTES N1 ET N2 EN FONCTION DU RAPPORT B/P	168
FIGURE IV.26 : EVOLUTION DE LA PROPORTION RELATIVE DE LA COMPOSANTE N3 EN FONCTION DU RAPPORT B/P	168
FIGURE IV.27 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A 25 °C DES COUCHES MINCES DE TYPE LIPONM AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW EN FONCTION DU RAPPORT B/P	169
FIGURE IV.28 : EVOLUTION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW DES COUCHES MINCES DE TYPE LIPONM	169
FIGURE V.1 : CYCLAGE D'UNE MICROBATTERIE LICOO₂/LIPON/LI [1].....	178
FIGURE V.2 : CAPACITE MOYENNE D'UNE MICROBATTERIE LICOO₂/LIPON/LI EN DECHARGE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT [2]	179
FIGURE V.3 : ESSAI EN FLEXION « 3 POINTES » D'UNE MICROBATTERIE PREPAREE SUR UN SUBSTRAT SOUPLE [3]	179
FIGURE V.4 : GRANDES ETAPES DE LA VIE « FONCTIONNELLE » D'UN COMPOSANT	180
FIGURE V.5 : ENCEINTE INOX POUR LE TRAITEMENT THERMIQUE ET PROFIL DE TEMPERATURE OBTENU ...	183
FIGURE V.6 : SPECTRES RBS DU TIOS (A) ET DU TIOS TRAITE THERMIQUEMENT (B)	184
FIGURE V.7 : THERMOGRAMMES DSC DU TIOS DEPOSE SUR UN FEUILLARD D'ALUMINIUM.....	185
FIGURE V.8 : CYCLAGE GALVANOSTATIQUE D'UNE COUCHE MINCE DE TIOS NON TRAITEE THERMIQUEMENT SOUS UNE DENSITE DE COURANT DE 100 μA.CM⁻²: A) 1^{ER} CYCLE, B) 2^{EME} CYCLE, C) 10^{EME} CYCLE ET D) 40^{EME} CYCLE	186
FIGURE V.9 : EVOLUTION DE LA CAPACITE EN DECHARGE EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES POUR DES COUCHES MINCES DE TIOS TRAITEES THERMIQUEMENT OU NON. LE CYCLAGE GALVANOSTATIQUE A ETE REALISE SOUS UNE DENSITE DE COURANT DE 100 μA.CM⁻²	186

FIGURE V.10 : CYCLAGE GALVANOSTATIQUE D'UNE COUCHE MINCE DE TIOS TRAITEE THERMIQUEMENT SOUS UNE DENSITE DE COURANT DE 100 $\mu\text{A}\cdot\text{CM}^{-2}$: A) 1^{ER} CYCLE, B) 2^{EME} CYCLE, C) 10^{EME} CYCLE ET D) 40^{EME} CYCLE	187
FIGURE V.11 : SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX ET SIMULES DES PICS DE CŒUR S 2P DU TIOS ET DU TIOS TRAITÉ THERMIQUEMENT.....	188
FIGURE V.12 : IMAGES MEB DE LA SURFACE DU TIOS ET DU TIOS TRAITÉ THERMIQUEMENT.....	189
FIGURE V.13 : IMAGE MET DU TIOS (A) ET DU TIOS TRAITÉ THERMIQUEMENT (B).....	190
FIGURE V.14 : EVOLUTION SELON LA PROFONDEUR DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU LIPONB NON TRAITÉ THERMIQUEMENT PAR SPECTROSCOPIE AUGER	191
FIGURE V.15 : IMAGE MET, CLICHE DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE ET ANALYSE EDS DU LIPONB NON TRAITÉ THERMIQUEMENT.....	192
FIGURE V.16 : IMAGE MET, CLICHE DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE ET ANALYSE EDS DU LIPONB TRAITÉ THERMIQUEMENT.....	193
FIGURE V.17 : SPECTRES D'IMPEDANCE A 25 °C D'UNE COUCHE MINCE DE LIPONB AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER REFLOW	193
FIGURE V.18 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE L'ENERGIE D'ACTIVATION POUR LE LIPONB AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER REFLOW	194
FIGURE V.19 : IMAGE MEB DE LA TRANCHE D'UNE MICROBATTERIE AU LITHIUM DE TYPE TIOS/LIPONB/LI AYANT SUBI LE TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW	195
FIGURE V.20 : SPECTRE RBS DE L'EMPILEMENT C/TIOS (100 NM)/LIPONB (100 NM) NON TRAITÉ THERMIQUEMENT.....	198
FIGURE V.21 : SPECTRE RBS DU L'EMPILEMENT C/TIOS (100 NM)/LIPONB (100 NM) TRAITÉ THERMIQUEMENT	199
FIGURE V.22 : CREUSET EN FER DOUX UTILISE POUR L'ANALYSE DSC D'ECHANTILLONS CONTENANT DU LITHIUM METALLIQUE.....	200
FIGURE V.23 : THERMOGRAMME DSC DE L'EMPILEMENT FE/LIPONB/LI	200
FIGURE V.24 : SPECTRES RBS DE L'EMPILEMENT C/LIPONB/SI NON TRAITÉ THERMIQUEMENT (A) ET TRAITÉ THERMIQUEMENT (B)	202
FIGURE V.25 : ECHANTILLONNAGE POUR L'ANALYSE D'UNE INTERFACE DANS UN SYSTEME TOUT SOLIDE : A) L'ANALYSE XPS PERMET DE SONDER LES DEUX COUCHES MINCES ET PAR CONSEQUENT L'INTERFACE, B) L'ANALYSE XPS PERMET L'ETUDE UNIQUEMENT DE LA COUCHE MINCE DE LIPONB.....	203
FIGURE V.26 : SPECTRE XPS DES PICS DE CŒUR N1S D'UN DEPOT DE LIPONB DE 1 NM (A) ET DE 6 NM (B) SUR UN WAFER DE SILICIUM	204

FIGURE V.27 : SPECTRES XPS DU PIC DE CŒUR N1S D'UNE COUCHE MINCE DE LIPONB DE 1 NM (A), DE 3 NM (B) ET DE 6 NM (C) DEPOSEE SUR UNE COUCHE MINCE DE 100 NM DE SI	205
FIGURE V.28 : IMAGE MEB DE LA TRANCHE D'UNE MICROBATTERIE SANS PREPARATION PARTICULIERE	207
FIGURE V.29 : PHOTOGRAPHIE D'UN CROSS-POLISHER ET SCHEMA DE PRINCIPE	207
FIGURE V.30 : IMAGES MEB DE LA TRANCHE D'UNE MICROBATTERIE TIOS/LIPONB/LI PREPAREE PAR CROSS-POLISHER, A) IMAGE LARGE PERMETTANT DE VISUALISER LA ZONE DE DECAPAGE, B)IMAGE DE LA ZONE PREPAREE.....	208
FIGURE V.31 : PHOTOGRAPHIE D'UNE MICROBATTERIE DE LA SOCIETE FRONT EDGE TECHNOLOGY.....	209
FIGURE V.32 : IMAGE MEB DE LA TRANCHE DE LA MICROBATTERIE PREPAREE PAR CROSS-POLISHER.....	209
FIGURE V.33 : ANALYSE CHIMIQUE GLOBALE PAR EDX.....	210
FIGURE V.34 : CARTOGRAPHIE CHIMIQUE PAR MEB-EDS DE LA TRANCHE D'UNE MICROBATTERIE DE LA SOCIETE FRONT-EDGE TECHNOLOGY	211
FIGURE V.35 : EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA TRANCHE D'UNE MICROBATTERIE DE LA SOCIETE FRONT EDGE TECHNOLOGY	211
FIGURE V.36 : EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA TRANCHE D'UNE MICROBATTERIE DE LA SOCIETE FRONT-EDGE TECHNOLOGY. LA PARTIE A GAUCHE DU TRAIT VERTICAL CORRESPOND A L'ENCAPSULATION A BASE DE MICA.....	212
FIGURE V.37 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'EMPILEMENT DES DEUX MICROBATTERIES	213
FIGURE V.38 : IMAGE MEB DE LA TRANCHE D'UNE MICROBATTERIE AU LITHIUM DE TYPE TIOS/LIPONB/LI AYANT SUBI LE TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW	214
FIGURE V.39 : VOLTAMOGRAMMES A TEMPERATURE AMBIANTE D'UNE MICROBATTERIE CONSTITUEE DE TIOS/LIPONB/LI REALISES A $5 \mu\text{V}\cdot\text{S}^{-1}$.....	215
FIGURE V.40 : EVOLUTION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU LITHIUM D'UNE COUCHE MINCE DE TIOS EN CONFIGURATION TOUT SOLIDE	215
FIGURE V.41 : EVOLUTION DE LA CAPACITE EN DECHARGE (BLEU) ET EN CHARGE (ROUGE) D'UNE MICROBATTERIE TIOS/LIPONB/LI ENCAPSULEE DE 25 mm^2 CYCLEE A UNE DENSITE DE COURANT CONSTANT DE $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ENTRE 1,0 ET 3,0 V/LI/LI⁺. (L'EPAISSEUR DE LA COUCHE MINCE DE TIOS EST D'ENVIRON $1.2 \mu\text{M}$)	216
FIGURE V.42 : CORRELATION ENTRE LA PERTE DE CAPACITE AU COURS DES CYCLES ET L'AUGMENTATION DE L'IMPEDANCE DE LA MICROBATTERIE	216
FIGURE V.43 : EVOLUTION DE LA PARTIE REELLE ET DE LA PARTIE IMAGINAIRE DE L'IMPEDANCE COMPLEXE D'UN EMPILEMENT TIOS/LIPONB/LI EN FONCTION DE LA FREQUENCE AU VINGT-SIXIEME (EN ROUGE) ET CINQ CENT ET UNIEME (EN VERT) CYCLES	217

FIGURE V.44 : EVOLUTION DE L'IMPEDANCE DES MICROBATTERIES DECHARGEES SUR PLUSIEURS CYCLES A 10 $\mu\text{A.CM}^{-2}$ ET CHARGEES A 10 $\mu\text{A.CM}^{-2}$ (A) OU 200 $\mu\text{A.CM}^{-2}$ (B)..... 218

Liste des tableaux

TABLEAU I.1: HISTORIQUE DES DIFFERENTES MICROBATTERIES AU LITHIUM REPORTEES DANS LA LITTERATURE. LA TECHNIQUE DE PREPARATION DES DIFFERENTES COUCHES ACTIVES EST INDIQUEE ENTRE PARENTHESES AVEC MBD : MOLECULAR BEAM DEPOSITION, CVD : CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, SP : SPUTTERING, EV : EVAPORATION. DANS LA MAJORITE DES CAS, LA CAPACITE DE LA MICROBATTERIE EST EXPRIMEE EN $\mu\text{AH}/\text{CM}^2$ (L'UNITE ORIGINALE A PARFOIS ETE CONSERVEE QUAND LA CONVERSION S'EST AVEREE IMPOSSIBLE).	25
TABLEAU II.1 : RECAPITULATIF DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES DANS CE TRAVAIL, DES INFORMATIONS OBTENUES AINSI QUE DES SUBSTRATS UTILISES	49
TABLEAU III.1 : COMPARAISON DE LI/P, DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A 25 °C ET DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DES DIFFERENTES COUCHES MINCES PREPAREES PAR PVD A PARTIR D'UNE CIBLE DE Li_3PO_4 SOUS DIFFERENTS GAZ DE DECHARGE [14].....	98
TABLEAU III.2 : COMPARAISON DE LA COMPOSITION, DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A 25 °C, DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE DIVERS ELECTROLYTES [15]	98
TABLEAU III.3 : COMPARAISON DE LA COMPOSITION CHIMIQUE, DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A 25 °C, DE L'ENERGIE D'ACTIVATION EN FONCTION DE DIVERS PARAMETRES DE DEPOT POUR LES ELECTROLYTES DE TYPE $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	100
TABLEAU III.4 : RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES REALISEES PAR MICROSONDE DE CASTAING, SPECTROSCOPIE RBS ET ICP-OES SUR LES COUCHES MINCES DE TYPE $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	102
TABLEAU III.5 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DEDUITES DES SPECTRES RMN DU ^7Li POUR LE LIPON-2 ($\text{Li}_{4,02}\text{PO}_{3,91}\text{N}_{0,37}$) ET LIPON-20 ($\text{Li}_{3,43}\text{PO}_{3,09}\text{N}_{0,89}$)	108
TABLEAU III.6 : DONNEES DE DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR N1S DES COUCHES MINCES DE TYPE $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: ENERGIE DE LIAISON (BINDING ENERGY – B.E), LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM – FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM), PROPORTION RELATIVE ET POURCENTAGE ATOMIQUE TOTAL.....	110
TABLEAU III.7 : DONNEES DE DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR P2P DES COUCHES MINCES DE TYPE $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: ENERGIE DE LIAISON (BINDING ENERGY – B.E), LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM – FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM)), PROPORTION RELATIVE ET POURCENTAGE ATOMIQUE TOTAL	114
TABLEAU III.8 : DONNEES DE DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR O1S DES COUCHES MINCES DE TYPE $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: ENERGIE DE LIAISON (BINDING ENERGY – B.E), LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM – FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM), PROPORTION RELATIVE ET POURCENTAGE ATOMIQUE TOTAL.....	117
TABLEAU III.9 : DONNEES DE DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR O1S DES COUCHES MINCES LIPON-5TTH, -10TTH, -20TTH ET -40TTH : ENERGIE DE LIAISON (BINDING ENERGY – B.E), LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM – FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM), PROPORTION RELATIVE ET POURCENTAGE ATOMIQUE TOTAL	127

TABLEAU III.10 : DONNEES DE DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR LI1S DES COUCHES MINCES LIPON-5TTH, -10TTH, -20TTH ET -40TTH : ENERGIE DE LIAISON (BINDING ENERGY – B.E), LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM – FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM), PROPORTION RELATIVE ET POURCENTAGE ATOMIQUE TOTAL	129
TABLEAU III.11 : PROPORTIONS RELATIVES DES DIFFERENTES COMPOSANTES DES PICS DE CŒUR O1S AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER-REFLOW POUR LES COMPOSES LIPON-5, -10, -20, -40	131
TABLEAU III.12 : DONNEES DE DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR N1S DES COUCHES MINCES LIPON-5TTH, -10TTH, -20TTH ET -40TTH : ENERGIE DE LIAISON (BINDING ENERGY – B.E), LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM – FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM), PROPORTION RELATIVE ET POURCENTAGE ATOMIQUE TOTAL	132
TABLEAU IV.1 : DENSITE, VOLUME MOLAIRE, TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE (T_G), CONDUCTIVITE IONIQUE A 110 °C ET ENERGIE D’ACTIVATION POUR DES VERRES DU TYPE 50Li₂O :(50-X)P₂O₅ :XB₂O₃ [2]	149
TABLEAU IV.2 : RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES REALISEES PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE ET SPECTROSCOPIE ICP-OES SUR LES COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM	151
TABLEAU IV.3 : DONNEES DE DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR O1S DES COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM : ENERGIE DE LIAISON (BINDING ENERGY – B.E), LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM – FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM) ET PROPORTION RELATIVE	154
TABLEAU IV.4 : DONNEES DE DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR O1S DES COUCHES MINCES DE TYPE LIPOM : ENERGIE DE LIAISON (BINDING ENERGY – B.E), LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM – FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM) ET PROPORTION RELATIVE EN CONSIDERANT CINQ COMPOSANTES POUR LES ECHANTILLONS LIPOM-15, -20 ET -25	156
TABLEAU IV.5 : RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES REALISEES PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE ET SPECTROSCOPIE ICP-OES SUR LES COUCHES MINCES DE TYPE LIPONM	163
TABLEAU IV.6 : RAPPORTS O/(B+P) ET N/(B+P) DES DIFFERENTES COUCHES MINCES DE TYPE LIPONM	163
TABLEAU IV.7 : DONNEES DE DESSOMMATION DES PICS DE CŒUR N1S DES COUCHES MINCES DE TYPE LIPONM : ENERGIE DE LIAISON (BINDING ENERGY – B.E), LARGEUR A MI-HAUTEUR (FWHM – FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM) ET PROPORTION RELATIVE	166
TABLEAU V.1 : CONDITIONS D’ELABORATION DES COUCHES MINCES ACTIVES SUR LE WAFER SILICIUM PREALABLEMENT RECOUVERT PAR LES COUCHES BARRIERES ET LE COLLECTEUR DE COURANT	182
TABLEAU V.2 : RESULTATS DE L’ANALYSE RBS DU TIOS ET DU TIOS TRAITÉ THERMIQUEMENT	184
TABLEAU V.3 : COMPOSANTES DES PICS DE CŒUR S2P DU TIOS ET DU TIOS TRAITÉ THERMIQUEMENT	188
TABLEAU V.4 : COMPOSITION CHIMIQUE DU LIPONB AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE DE TYPE SOLDER REFLOW	191